

05,12

Неравновесная нестехиометрия ионных соединений

© В.Н. Гурин, М.М. Корсукова, С.П. Никаноров, А.П. Нечитайлов,
Л.И. Деркаченко, З.И. Успенская, И.Н. Зимкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: vladimir.gurin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 29 декабря 2002 г.

Ионные соединения в обычных условиях являются стехиометрическими соединениями, у которых отсутствуют области гомогенности. В неравновесных условиях образования их кристаллов, в частности, при центрифугировании со значительным ускорением получают кристаллы нестехиометрического состава, например, $K_{1-x}Vr_{1,07}$. Таким образом, становится возможным образование неравновесных нестехиометрических ионных соединений с некоторой областью гомогенности. У нестехиометрических неравновесных кристаллов KCl, KBr и KI, полученных при различных ускорениях (1.3, 6.2, 11.8, 15.0 и $100.0 \cdot 10^3 g$), наблюдалось незначительное изменение периодов решетки и существенное увеличение микротвердости с увеличением ускорения.

Проблему нестехиометрии химических соединений исследовали сравнительно давно [1,2]. Подавляющее большинство исследований относится к так называемой равновесной стехиометрии, когда экспериментально устанавливается наличие или отсутствие области гомогенности соединения в равновесных условиях. При наличии такой области устанавливается ее форма в зависимости от температуры. Расположение различных форм областей гомогенности классифицировано по отношению к положению линии стехиометрии в температурном интервале их существования [3]. В неравновесных условиях, таких как сверхвысокие давления, сверхбыстрое охлаждение, центрифугирование, возможно образование нестехиометрических неравновесных соединений, образующих неравновесную область гомогенности [4,5].

Нестехиометрические неравновесные кристаллы KCl, KBr и KI получали центрифугированием с ускорением в (1.3, 6.2, 11.8 и 15.0, $100.0 \cdot 10^3 g$) (центрифуга типа K24D с длиной плеча 70 mm; для ускорения $100 \cdot 10^3 g$ использовали центрифугу „Hitachi Preparative

Содержание компонента (mass.% [6]) в исходных и центрифугированных образцах и измеренная микротвердость (в МПа, для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ нагрузка на индентор $P = 19.62 \text{ mN}$, для остальных соединений $P = 19.62 \text{ mN}$, точность измерения — 5–7%); подчеркнуты данные, представленные на рисунке

Вещество	Ускорение, g					
	0	$1.3 \cdot 10^3$	$6.2 \cdot 10^3$	$11.8 \cdot 10^3$	$15.0 \cdot 10^3^*$	$100 \cdot 10^3^*$
KCl; K , mass.%	52.4	52.0	<u>56.8(43.2)</u>	51.8	—	48.8
H_K , МПа	172	182	214	219	—	—
KBr; —"	32.7	33.1	<u>28.2(71.8)</u>	32.8	—	34.1
H_K	123	176	266	297	—	345
KI; —"	25.1	25.0	24.6	25.1	24.9	24.3
H_K	—	100	109	133	235; 115	136
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; Ba , m%	51.5	52.1	52.4	52.5	—	52.7
H_K	703	867	1016	1255	—	1369; 1266

*Данные настоящей работы.

Ultracentrifuges“, Models CP80 β , ротор P70AT2, длина плеча 82.5 mm) в течение 30 min при кристаллизации из пересыщенных водных растворов с понижением температуры от +80 до -10°C . Химический анализ полученных кристаллов проводили грави-, титри-, пламенно- и спектрофотометрическими методами по стандартным методикам. В отдельном случае при определении содержания К и I из малых количеств вещества был использован метод оптической эмиссионной спектроскопии с индукционно-связанной плазмой. Определение периодов решетки соединений проводили на рентгеновском аппарате ДРОН-2. Микротвердость кристаллов измеряли на микротвердомере ПМТ-3 при различных нагрузках (P) на индентор.

Образовавшиеся кристаллические осадки были высушены в сушильном шкафу при $90-100^\circ\text{C}$ и подвергнуты далее исследованиям: определению химического состава, установлению периодов решетки, измерению микротвердости и др. Результаты определения состава и микротвердости представлены в таблице.

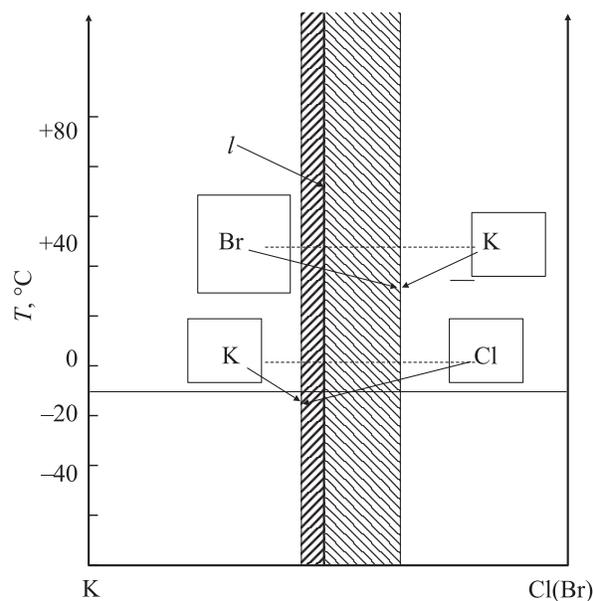


Схема неравновесной области гомогенности кристаллов галоидов калия ($K_{1+x}Cl_{0.96}$, $K_{1-x}Br_{1.07}$; l — линия стехиометрии), образующихся из пересыщенных водных растворов при центрифугировании (расчет содержания Cl и Br в атомных долях приведен в формулах галоидов на основе данных химического анализа (см. таблицу); состав на рисунке приведен в атомных %). При недостатке одного из компонентов (например, K в KBr и Cl в KCl) в составе соединения по сравнению с его стехиометрическим количеством граница его неравновесной области гомогенности будет отстоять дальше от линии стехиометрии по отношению к ординате компонента (K или Cl (Br)), а при избытке компонента (Br в KBr и K в KCl) — ближе (Cl (Br) или K). Температурные пределы указаны условно.

Как следует из полученных данных, практически во всех случаях происходило изменение химического состава образовавшихся кристаллов, хотя иногда и весьма незначительное. Однако даже такое изменение приводило к весьма существенному изменению (с увеличением ускорения — к увеличению), в частности, такой характеристики кристаллов, как микротвердость. Это свидетельствует о большом влиянии центрифугирования на свойства образующихся твердых осадков соединений.

Если представить результаты химического анализа (а он практически всегда показывает отсутствие стехиометрии для центрифугированных образцов) в виде области гомогенности соединения, то это будет лево- или правосторонняя область в некотором сравнительно узком температурном интервале, который определяется условиями начала и окончания процесса выпадения твердых кристаллов соединения из пересыщенных водных растворов при центрифугировании. Схема такой области гомогенности представлена на рисунке на примере нестехиометрических КС1 и КВг. Разумеется, такая область будет неравновесной и в некоторой степени условной и приближенной. Это связано со многими факторами и, в первую очередь, с необходимостью получения статистически устойчивых данных по составу центрифугированных соединений. Для этого необходимы совершенно определенные условия эксперимента (определенные режимы центрифугирования; определенные вид, форма и состав исходного соединения, одни и те же операции по его извлечению из пробирок и дальнейшей обработке; точность химического анализа и др.).

Как следует из данных, полученных в настоящей работе (см. таблицу), химический анализ кристаллических порошков, полученных при центрифугировании, иногда не соответствует логически ожидаемым результатам. Это может быть связано с условиями экспериментов при ультрацентрифугировании, при которых после подогревания пересыщенных водных растворов относительно долго растворы уравнивали, закрывали пробирки, устанавливали в ротор и „разгоняли“ центрифугу до необходимого числа оборотов. За это время в некоторых пробирках успевал выпасть осадок, в котором, естественно, не изменялся состав при центрифугировании. Таким образом, после эксперимента из пробирки извлекали смесь кристаллических порошков: образовавшихся до и в процессе центрифугирования, что и отразилось на результатах химического анализа. Это подтверждают и результаты измерения микротвердости: при ультрацентрифугировании для некоторых соединений (KI, Ba (NO₃)₂) получились два сильно различающихся значения, что свидетельствует о наличии двух типов кристаллов, на которых проводилось измерение: образовавшихся до центрифугирования и в процессе последнего. Поскольку различить такие кристаллы практически невозможно, это неизбежно приводит к неточностям химического анализа и различным значениям микротвердости. Выход из подобной ситуации может заключаться в центрифугировании рас-

творов с меньшей степенью пересыщения, что требует дополнительных исследований.

В заключение следует подчеркнуть, что в настоящей работе было впервые использовано ультрацентрифугирование пересыщенных водных растворов ионных соединений. Впервые предлагается рассматривать образование нестехиометрического состава центрифугированных соединений как явление образования неравновесной нестехиометрии или неравновесной области гомогенности ионных соединений. В обычных условиях, как хорошо известно, такие соединения всегда обладают строго стехиометрическим составом и не имеют области гомогенности.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность Ульрике Шмидт (Макс-Планк-Институт химической физики твердого тела, Дрезден, Германия) за проведение химического анализа, а также Ю.Г. Носову и Ю.М. Чернову за помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 01-03-32822).

Список литературы

- [1] Коллонг Р. Нестехиометрия. М.: Мир, 1974.
- [2] Проблемы нестехиометрии: Сборник / Под ред. А. Рабенау. М.: Metallurgia, 1975.
- [3] Гурин В.Н., Корсукова М.М., Калашников Е.В., Никаноров С.П. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1091–1094.
- [4] Gurin V.N., *Anorg Z.* // Allg. Chem. 2002. V. 628. N 9–10. P. 2182.
- [5] Vladimir Gurin, Maria Korsukova, Stanislav Nikanorov, William Wilcox, Liya Regel // Program and Abstract 14th Int. Symp. „Boron, Borides and Related Compounds“. S.-Petersburg, Russia, June 9–14, 2002. P. 31.
- [6] Гурин В.Н., Никаноров С.П., Нечитайлов А.П., Деркаченко Л.И., Корсукова М.М., Осипов В.Н., Зимкин И.Н., Успенская З.И., Регель Л.Л. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 7. С. 1196–1201.