

# Rb<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>NO<sub>3</sub> ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ ) монокристаллы и их исследование методом высокотемпературной рентгенографии

© А.Ф. Хазиева<sup>1</sup>, В.И. Насиров<sup>1,2</sup>, Ю.Г. Асадов<sup>1</sup>, Ю.И. Алыев<sup>1,2</sup>, А.О. Дашдемиров<sup>2</sup>, С.Г. Джабаров<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, Az-1143 Баку, Азербайджан

<sup>2</sup> Азербайджанский государственный педагогический университет, Az-1000 Баку, Азербайджан

<sup>4</sup> E-mail: sakin@jinr.ru

(Получена 19 апреля 2017 г. Принята к печати 29 мая 2017 г.)

Методом рентгеновской дифракции исследованы полиморфные превращения в полученных нами кристаллах Rb<sub>0.975</sub>Cs<sub>0.025</sub>NO<sub>3</sub>, Rb<sub>0.950</sub>Cs<sub>0.05</sub>NO<sub>3</sub> и Rb<sub>0.90</sub>Cs<sub>0.1</sub>NO<sub>3</sub>. В интервале температур от комнатной до температуры плавления в кристаллах установлены четыре различных модификации. Определены температуры превращения и параметры элементарных ячеек кристаллов этих модификаций.

DOI: 10.21883/FTP.2018.06.45916.8616

## 1. Введение

Изучение закономерностей полиморфного превращения в нитратовых соединениях щелочных металлов имеет не только научный, но и практический интерес, так как этот процесс тесно связан с вопросами технологии получения монокристаллов смешанного состава, обладающих полиморфизмом.

Известно, что в интервале температур от комнатной до температуры плавления ( $T_{me} = 587$  К) у нитрата рубидия установлены четыре различных модификации. При комнатной температуре IV модификация имеет ромбоэдрическую решетку с симметрией P31 [1]. При температуре  $T > 437$  К ромбоэдрическая модификация превращается в кубическую III модификацию с симметрией Fm $\bar{3}$ m [2]. При температуре  $T > 492$  К III кубическая модификация превращается в ромбоэдрическую II модификацию с симметрией Pm $\bar{3}$ m [3], и при  $T > 564$  К эта модификация в свою очередь превращается в кубическую I модификацию с симметрией Fm $\bar{3}$ m [4]. Превращения IV  $\leftrightarrow$  III  $\leftrightarrow$  II  $\leftrightarrow$  I относятся к числу энантиотропных.

Нитрат цезия при комнатной температуре кристаллизуется в ромбической псевдотригональной сингонии с симметрией P3/m (II модификация) [5], эта модификация при  $T > 434$  К превращается в кубическую (I модификация) с симметрией Pa $\bar{3}$  [6]. Превращения II  $\leftrightarrow$  I в нитрате цезия также относятся к числу энантиотропных.

На основе полученных данных о морфологии и кинетике полиморфных превращений в нитратах рубидия и цезия выявлено существование новых X-модификаций между III и IV модификациями в нитрате рубидия [7] и I и II модификациями в нитрате цезия [8].

В работе [9] молекулярно-динамическим моделированием исследованы структурные фазовые превращения в нитратах рубидия и цезия, а в работе [10] методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) составлена фазовая диаграмма системы RbNO<sub>3</sub>–CsNO<sub>3</sub>.

Исследования твердых растворов нитрата цезия в нитрате рубидия показывают, что I и III модификации

не наблюдаются в твердых растворах при концентрации соли цезия  $\sim 25$  мол% [11].

Для выяснения закономерностей полиморфных превращений в твердом растворе нитрата цезия в нитрате рубидия нами проведена серия микроскопических и рентгенографических исследований, целью которых является установление влияния на механизм этих превращений в нитрате рубидия частичного замещения ионов Rb<sup>1+</sup> ионами Cs<sup>1+</sup>. Настоящая работа является частью запланированных нами серий работ [12,14,16], посвященных рентгенографическому исследованию полиморфных превращений в этих твердых растворах, которые ранее не исследовались.

## 2. Экспериментальная часть

Монокристаллы Rb<sub>1-x</sub>Cs<sub>x</sub>NO<sub>3</sub> ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ ) были получены из водного раствора при комнатной температуре (IV модификация). Для совершенства и чистоты полученных кристаллов нитраты рубидия и цезия марки „XЧ“ подвергались дополнительной очистке путем многократной кристаллизации. Полученные хорошо ограненные кристаллы размерами в среднем  $1 \times 0.5 \times 10$  мм имели разнообразные внешние формы (рис. 1). Для рентгенографических исследований из этих монокристаллов получены образцы в виде порошка. Рентгенографические исследования проведены на порошковом дифрактометре D8 ADVANCE фирмы „Bruker“ при режиме 40 кВ, 40 мА, CuK $\alpha$ -излучения ( $\lambda = 1.5406$  Å), на температурной камере типа ТТК450 в интервале температур  $77 < T < 723$  К.

## 3. Результаты и их обсуждение

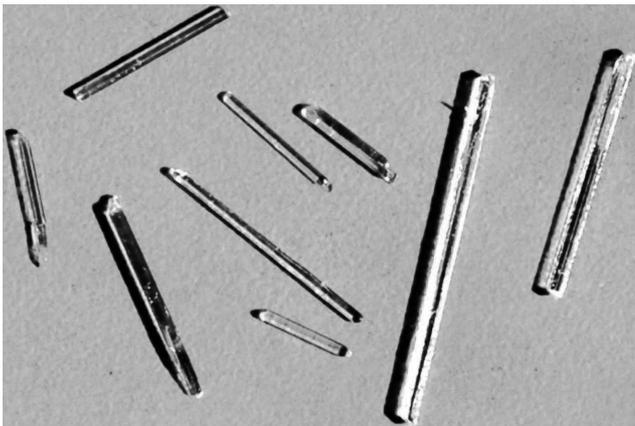
### 3.1. Соединение Rb<sub>0.975</sub>Cs<sub>0.025</sub>NO<sub>3</sub>

Зафиксированные в образце Rb<sub>0.975</sub>Cs<sub>0.025</sub>NO<sub>3</sub> 11 четких дифракционных отражений индуцируются в ромбоэдрической сингонии с параметрами элементарной ячейки в гексагональной установке:  $a = 10.484$  Å,

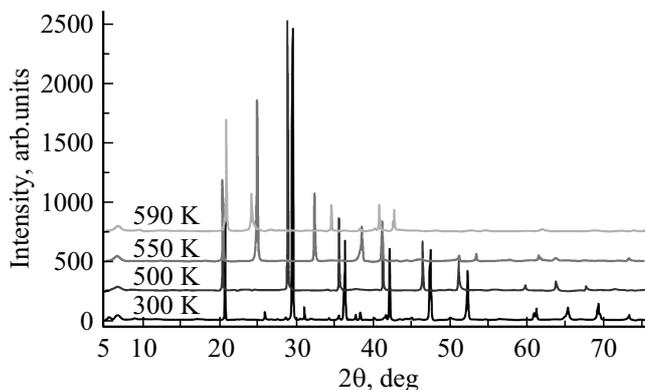
$c = 7.459 \text{ \AA}$ , пр. гр. P31. После записи дифракционных отражений при комнатной температуре, при повышении температуры образца проводились записи через каждые 10 К. Перед началом каждой записи температура образца поддерживалась постоянной в течение 30 мин.

По изменениям интенсивности тех структурно-чувствительных отражений, которые исчезают при структурных превращениях, была определена температура превращения в  $\text{Rb}_{0.975}\text{Cs}_{0.025}\text{NO}_3$  и установлено, что при  $T = 500 \text{ К}$  ромбоэдрическая модификация (IV модификация) превращается в кубическую (III модификация) с параметрами элементарной ячейки  $a = 4.372 \text{ \AA}$ , пр. гр.  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . При температуре  $T = 500 \text{ К}$  происходит обратный процесс, т. е. III  $\rightarrow$  IV превращения.

Анализ дифракционных записей, зафиксированных при разных температурах, показывает, что в интервале температур 500–550 К в количествах дифракционных отражений и их интенсивностях существенных изменений не происходит. Только при температуре 550 К прежние дифракционные отражения исчезают и появляются новые отражения, принадлежащие не кубической решетке, как показано в работе [3], а тетрагональной



**Рис. 1.** Монокристаллы  $\text{Rb}_{0.90}\text{Cs}_{0.10}\text{NO}_3$ , полученные из водного раствора при комнатной температуре.



**Рис. 2.** Спектры рентгеновской дифракции  $\text{Rb}_{0.975}\text{Cs}_{0.025}\text{NO}_3$  при различных температурах.

**Таблица 1.** Кристаллические параметры при разных температурах в  $\text{Rb}_{0.975}\text{Cs}_{0.025}\text{NO}_3$ ,  $\text{Rb}_{0.950}\text{Cs}_{0.05}\text{NO}_3$  и  $\text{Rb}_{0.90}\text{Cs}_{0.10}\text{NO}_3$

$T_{\text{ex}}, \text{ К}$	Параметры элементарной ячейки, $\text{ \AA}$		
	$\text{Rb}_{0.975}\text{Cs}_{0.025}\text{NO}_3$	$\text{Rb}_{0.950}\text{Cs}_{0.05}\text{NO}_3$	$\text{Rb}_{0.90}\text{Cs}_{0.10}\text{NO}_3$
300	Ромбоэдрическая $a = 10.484$ , $c = 7.459$ , пр. гр. P31	Ромбоэдрическая $a = 10.482$ , $c = 7.458$ , пр. гр. P31	Ромбоэдрическая $a = 10.479$ , $c = 7.458$ , пр. гр. P31
500	Кубическая $a = 4.372$ , пр. гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	Кубическая $a = 4.377$ , пр. гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	Кубическая $a = 4.379$ , пр. гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$
550	Тетрагональная $a = 3.942$ , $c = 8.765$ , пр. гр. I4	Тетрагональная $a = 3.947$ , $c = 8.738$ , пр. гр. I4	Тетрагональная $a = 3.945$ , $c = 8.728$ , пр. гр. I4
590	Кубическая $a = 7.370$ , пр. гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	Кубическая $a = 7.362$ , пр. гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	Кубическая $a = 7.350$ , пр. гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$

решетке (II модификация) с параметрами  $a = 3.942 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.765 \text{ \AA}$ , пр. гр. I4.

В интервале температур 551–590 К число и интенсивность зафиксированных отражений остаются без изменения. При температуре  $T = 590 \text{ К}$  дифракционные отражения, принадлежащие тетрагональной решетке, полностью исчезают и появляются новые дифракционные отражения, которые индуцируются на основе кубической решетки (I модификация) с параметрами  $a = 7.370 \text{ \AA}$ , пр. гр.  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ . Рассчитанные на основе экспериментальных данных значения параметров элементарной ячейки представлены в табл. 1, а на рис. 2 представлена дифракционная картина исследуемого кристалла при различных температурах. При охлаждении образец  $\text{Rb}_{0.975}\text{Cs}_{0.025}\text{NO}_3$  возвращается в исходное состояние, т. е. происходят I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  IV превращения. Это показывает, что в данном образце полиморфные превращения имеют энантиотропный характер.

### 3.2. Соединения $\text{Rb}_{0.950}\text{Cs}_{0.05}\text{NO}_3$ и $\text{Rb}_{0.90}\text{Cs}_{0.10}\text{NO}_3$

Аналогичные эксперименты проведены в кристаллах  $\text{Rb}_{0.950}\text{Cs}_{0.05}\text{NO}_3$  и  $\text{Rb}_{0.90}\text{Cs}_{0.10}\text{NO}_3$  и установлено, что в данном образце полиморфные превращения происходят по той же схеме, как в  $\text{Rb}_{0.975}\text{Cs}_{0.025}\text{NO}_3$ , но только с некоторым различием в параметрах элементарной ячейки. Рассчитанные на основе экспериментальных данных значения параметров элементарной ячейки представлены в табл. 1, а на рис. 3 и 4 представлена дифракционная картина исследуемого кристалла при различных температурах.

По результатам экспериментальных данных в кристаллах  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$  ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ ) в интервале тем-

ператур 300–600 К происходят структурные превращения по следующей схеме:

IV ромбоэдрическая модификация		500 K ↔	III кубическая модификация		550 K ↔	II тетрагональная модификация		590 K ↔	I кубическая модификация	
$Rb_{0.975}Cs_{0.025}NO_3$	$a = 10.484 \text{ \AA}$ $c = 7.459 \text{ \AA}$		$a = 4.372 \text{ \AA}$	$a = 3.942 \text{ \AA}$ $c = 8.765 \text{ \AA}$		$a = 7.370 \text{ \AA}$				
$Rb_{0.950}Cs_{0.05}NO_3$	$a = 10.482 \text{ \AA}$ $c = 7.458 \text{ \AA}$	$a = 4.377 \text{ \AA}$	$a = 3.947 \text{ \AA}$ $c = 8.738 \text{ \AA}$	$a = 7.362 \text{ \AA}$						
$Rb_{0.90}Cs_{0.1}NO_3$	$a = 10.479 \text{ \AA}$ $c = 7.458 \text{ \AA}$	$a = 4.379 \text{ \AA}$	$a = 3.945 \text{ \AA}$ $c = 8.728 \text{ \AA}$	$a = 7.350 \text{ \AA}$						
пр. гр. P31			пр. гр. Pm $\bar{3}$ m			пр. гр. I4			пр. гр. Fm $\bar{3}$ m	

При охлаждении  $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$  ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ ) возвращается в исходное состояние, т.е. происходят IV → III → II → I полиморфные превращения, и в данном образце также полиморфизм имеет энантиотропный характер. Структурные данные отдельных модификаций и температурные интервалы существования их приведены в табл. 1.

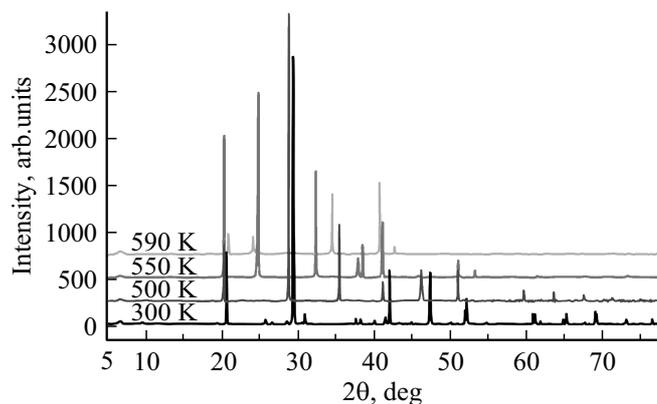


Рис. 3. Спектры рентгеновской дифракции  $Rb_{0.950}Cs_{0.05}NO_3$  при различных температурах.

#### 4. Заключение

Таким образом, рентгенографические исследования показывают, что в  $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$  ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ ), как и в нитрате рубидия, при нормальном давлении

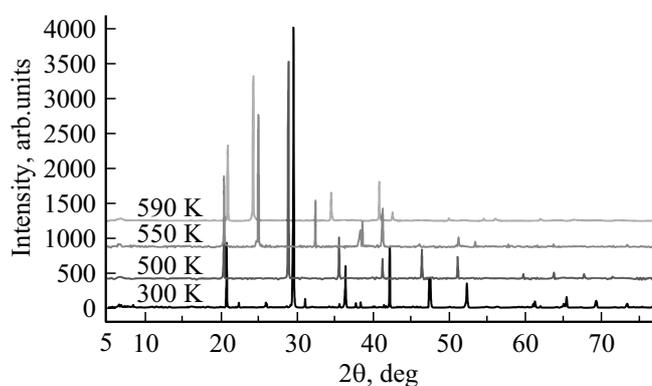


Рис. 4. Спектры рентгеновской дифракции  $Rb_{0.90}Cs_{0.1}NO_3$  при различных температурах.

и интервале температур от комнатной до температуры плавления имеются четыре полиморфных модификации и частичное изоморфное замещение ионов  $Rb^{1+}$  ионами  $Cs^{1+}$ , что в определенной мере влияет на температуры превращения и температурный интервал существования полиморфных модификаций.

Для сравнения в табл. 2 приводятся значения температурных интервалов существования полиморфных модификаций в нитрате рубидия [1–4] и в  $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$  ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ ).

Полиморфные превращения в исследуемых кристаллах носят энантиотропный характер, что и подтверждается морфологическими исследованиями, проведенными

Таблица 2. Температурный интервал существования полиморфных модификаций  $RbNO_3$ ,  $Rb_{1-x}Cs_xNO_3$  ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ )

Состав	IV модификация, К	III модификация, К	II модификация, К	I модификация, К
$RbNO_3$	Ниже 437	437–492	492–564	564–587
$Rb_{0.975}Cs_{0.025}NO_3$	300–500	500–550	550–590	590–600
$Rb_{0.950}Cs_{0.05}NO_3$	300–500	500–550	550–590	590–600
$Rb_{0.90}Cs_{0.1}NO_3$	300–500	500–550	550–590	590–600

под оптическим микроскопом [15]. Также установлено, что III модификация исследуемых кристаллов не имеет кубическую, как было показано в [3], а имеет тетрагональную решетку, и  $x$ -модификация, обнаруженная между IV и III модификациями в нитрате рубидия [7], в  $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$  ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ ) отсутствует.

## Список литературы

- [1] R.N. Brown, A.C. McLaren. *Acta Cryst.*, **15** (9), 974 (1962).
- [2] R.N. Brown, A.C. McLaren. *Proc. Roy. Soc.*, **266**, 329 (1962).
- [3] U. Korhonen. *Ann. Acad. Sci. Fennicae. Ser.*, **1** (102), 37 (1951).
- [4] L. Pauling, J. Sherman. *Z. Kristallogr. Kristallogeom.*, **84**, 213 (1953).
- [5] C. Finback, O. Hassel. *Z. Phys.*, **5**, 460 (1937).
- [6] U. Korhonen. *Ann. Acad. Sci. Fennicae. Ser.*, **1** (150), 1 (1953).
- [7] Э.В. Насиров, В.И. Насиров, Ю.Г. Асадов. *Изв. НАН Азерб.*, **26** (5), 150 (2006).
- [8] В.И. Насиров, Ч.М. Алекперов, Ф.Г. Магеррамова. *Изв. Азерб. пед. ун-та*, **1–2**, 70 (1995).
- [9] J. Lin, C. Duan, M. Ossowski, W. Mei, R. Smith, J. Hardy. *J. Sol. St. Chem.*, **60** (1), 222 (2001).
- [10] E.A. Secco, R.A. Secco. *J. Phys. Chem. Sol.*, **63**, 433 (2002).
- [11] E.C. Schlemper, W.C. Hamilton. *J. Chem. Phys.*, **408** (B), 4498 (1966).
- [12] В.И. Насиров, А.Ф. Хазиева, Ю.Г. Асадов. *Изв. НАН Азерб.*, **5**, 157 (2009).
- [13] А.Ф. Хазиева, Ю.Г. Асадов, В.И. Насиров. *Докл. НАН Азерб.*, **65**, (2), 66 (2009).
- [14] В.И. Насиров, А.Ф. Хазиева, Ю.Г. Асадов. *Кристаллография*, **56** (5), 990 (2011).
- [15] А.Ф. Хазиева, В.И. Насиров, Ю.Г. Асадов, Ю.И. Алыев. *Изв. НАН Азерб.*, **30** (5), 87 (2010).
- [16] V.I. Nasirov, A.F. Haziyeva, Y.G. Asadov, E.V. Nasirov. *Azerbaijan J. Phys.*, **18** (2), 3 (2012).

Редактор Г.А. Оганесян

## **$\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$ ( $x = 0.025, 0.05, 0.1$ ) monocrystals and their high-temperature X-ray study**

A.F. Naziyeva<sup>1</sup>, V.I. Nasirov<sup>1,2</sup>, Y.G. Asadov<sup>1</sup>,  
Y.I. Aliyev<sup>1,2</sup>, A.O. Dashdemirov<sup>2</sup>, S.H. Jabarov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Physics,  
Azerbaijan Nationale Academy of Sciences,  
Az-1143 Baku, Azerbaijan

<sup>2</sup> Azerbaijan State Pedagogical University,  
Az-1000 Baku, Azerbaijan

**Abstract** Polymorphic transformations in the crystals  $\text{Rb}_{0.975}\text{Cs}_{0.025}\text{NO}_3$ ,  $\text{Rb}_{0.950}\text{Cs}_{0.05}\text{NO}_3$ , and  $\text{Rb}_{0.90}\text{Cs}_{0.1}\text{NO}_3$  obtained by us were studied by X-ray diffraction. From the room temperature to the melting point, four different modifications are established in crystals. The transformation temperatures and the parameters of the unit cells of the crystals of these modifications are determined.