

УДК 541.124.16

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. А. СОТНИКОВА-ЮЖИК, Е. А. ПРОДАН, академик АН БССР М. М. ПАВЛЮЧЕНКО
**ЯМКИ ТРАВЛЕНИЯ И ФИГУРЫ ДЕГИДРАТАЦИИ ГЕКСАГИДРАТА
ТРИПОЛИФОСФАТА НАТРИЯ**

Сопоставление ямок травления и фигур термического разложения, образующихся на разных гранях кристалла, проливает свет на природу активных центров, вокруг которых локализуется топохимическая реакция, и на закономерности последующего пространственного развития реакционной зоны. Сравнение картины, проявляющейся на противоположных гранях тонкого пластинчатого кристалла гипса, позволило высказать ряд соображений о дислокационной природе ямок травления и их связи с фигурами дегидратации^(1, 2).

Мы уже отмечали⁽²⁻⁵⁾, что на поверхности плоских кристаллов гексагидрата триполифосфата натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в процессе их дегидратации появляются характерные фигуры, форма которых зависит от давления паров воды. В настоящей работе приведены данные о фигурах, которые образуются при дегидратации гексагидрата на воздухе или в вакууме и имеют форму штрихов, направленных вдоль главной оси кристалла. Они сопоставлены с ямками травления, образующимися при медленном растворении кристаллов гексагидрата в водных растворах спирта или триполифосфата натрия.

Применялись кристаллы хроматографически чистого гексагидрата триполифосфата натрия, представляющие собой тонкие прямоугольные пластинки. Сравнивались ямки травления и фигуры дегидратации, образующиеся на широких гранях одного и того же плоского кристалла. Кроме того, были изучены фигуры дегидратации, которые появляются на боковых гранях, направленных перпендикулярно главной оси кристалла. Дегидратация проводилась на воздухе при температурах 120—125°, травление — при комнатной температуре. В качестве травителей использовались 12—13-процентные водные растворы триполифосфата натрия и водно-спиртовые смеси с объемным отношением вода — этанол от 1:1 до 1:1,2. Применение двух травителей, а также изменение их концентрации в указанных пределах сказывается лишь на скорости роста ямок травления, но не влияет на их форму.

По мере травления кристаллов гексагидрата количество ямок на поверхности широкой грани либо не меняется, либо уменьшается вследствие слияния близко расположенных ямок, разрастающихся перпендикулярно главной оси кристалла. Это один из признаков дислокационной природы ямок травления, которые образуются в местах выхода дислокаций на поверхность кристалла. Другой признак заключается в том, что картина, проявляющаяся на одной грани кристалла после его травления, является фактически зеркальным отражением картины, проявляющейся на противоположной грани (рис. 1 а и б). Неизменность взаимного расположения ямок двух противоположных граней указывает на то, что угол между дислокациями и поверхностью граней близок к 90°.

При последующем обезвоживании частично протравленного кристалла наблюдается образование обычных фигур дегидратации, которые разрастаются вдоль главной оси кристалла (рис. 1 в — е). Они появляются как на протравленных, так и на свободных от ямок участках грани, т. е. фигу-

ры дегидратации не всегда совпадают с ямками травления. Преимущественными местами образования фигур дегидратации, как и в случае не протравленных кристаллов, являются видимые макродефекты кристалла и его короткие ребра.

В работах Брайта и Риджа (⁶), Томаса и Реншоу (^{7, 8}) уже отмечались подобные случаи, когда фигуры термического разложения не совпадают с ямками травления. Они объяснялись разными причинами, например тем, что не все фигуры образуются в местах выхода дислокаций на поверхность, что после травления эти места теряют свою активность и перестают служить центрами разложения, что образование ямок и фигур связано с дислокациями разного типа или разной мощности.

В нашем случае наиболее вероятной представляется первая причина, о чем свидетельствуют и другие факты, кроме несовпадения фигур с ямками и их роста в разных кристаллографических направлениях. По мере роста фигур дегидратации на свободных участках грани становятся заметными нерезкие штрихи (рис. 1 *δ* и *ε*), соответствующие фигурам, растущим на противоположной грани. Как показывает сопоставление противоположных граней, на них действительно проявляются разные картины, что указывает на недислокационную природу по крайней мере части центров дегидратации.

Фигуры дегидратации и ямки травления растут в разных направлениях не только по поверхности грани, но и в глубь кристалла. На рис. 2а показан скол боковой грани кристалла после его дегидратации в течение 3 мин. Растущие в глубь кристалла штрихи образуют с поверхностью широкой грани угол, близкий к 45° , т. е. направление их роста не совпадает с направлением дислокаций, для которых аналогичный угол равен 90° . Но оно совпадает с направлением роста фигур дегидратации по поверхности боковой грани, на которой проявляется система штрихов, образующих с короткими ребрами кристалла угол 45° и пересекающихся в средней части грани (рис. 2б). В некоторых случаях в месте пересечения штрихов заметны уступы (рис. 2в), соответствующие, по всей вероятности, ступеням роста кристалла.

Если частично дегидратированный кристалл подвергнуть медленному растворению, то в согласии с уже рассмотренными данными ямки травления появляются на свободной от фигур части грани. Но в то же время наблюдается их образование на концах штрихов или выстраивание в ряды вдоль линий, являющихся продолжением растущих штрихов (рис. 3). Это свидетельствует о том, что впереди растущих фигур дегидратации в кристалле создаются напряжения, способствующие образованию центров травления, в частности дислокаций. Такие напряжения могут возникать вследствие образования псевдорешетки, которая на более поздних стадиях дегидратации подвергается существенному искажению или разрушению. Это означает, что видимые в микроскопе очертания фигур дегидратации по существу соответствует не фронту движущейся реакционной зоны, а границе между искаженной и неискаженной частями псевдорешетки, которые различаются своими оптическими свойствами.

При такой интерпретации наблюдаемых фигур дегидратации становится понятным, почему отмеченное ранее (^{5, 6}) нарастание скорости дегидратации в вакууме отстает от роста фигур и начинается практически после того, как они покроют всю поверхность граней кристалла. Кроме

Рис. 1. Широкая грань кристалла гексагидрата $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ после его травления в водно-спиртовом растворе (*a* — в течение 9 мин.; *b* — 9 мин., противоположная грань) и последующей дегидратации (*в* — в течение 2 мин., *г* — 3 мин., *δ* — 5 мин., *ε* — 6 мин.)

Рис. 2. Скол боковой грани (*a*) и боковая грань (*б*, *в*) кристалла гексагидрата $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ после его дегидратации в течение 3 мин.

Рис. 3. Широкая грань кристалла гексагидрата $\text{Na}_3\text{P}_2\text{O}_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ после его дегидратации в течение 4 мин. (*a*) и последующего травления в водно-спиртовом растворе в течение 3 мин. (*б*)

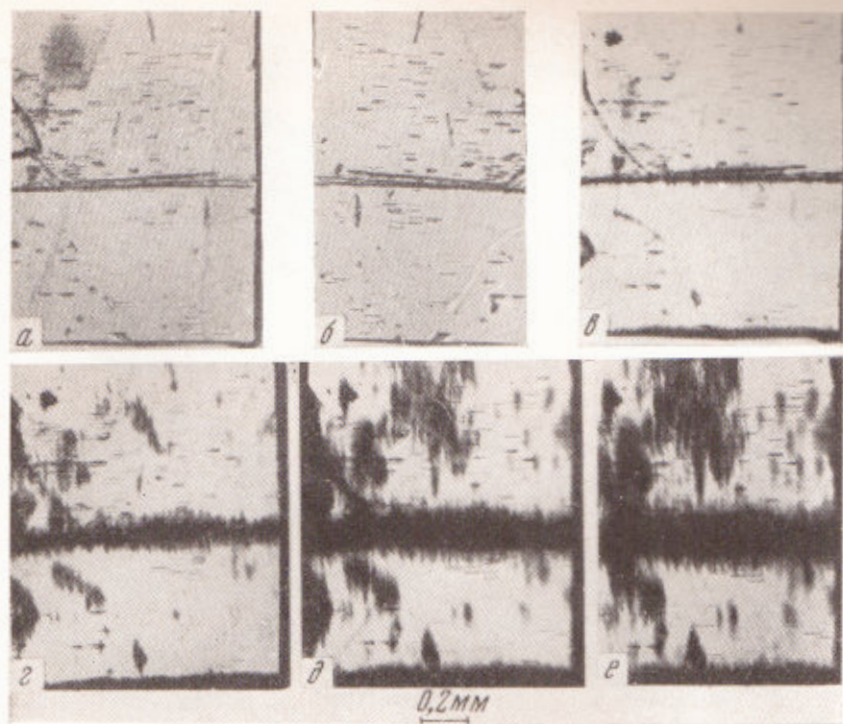


Рис. 1

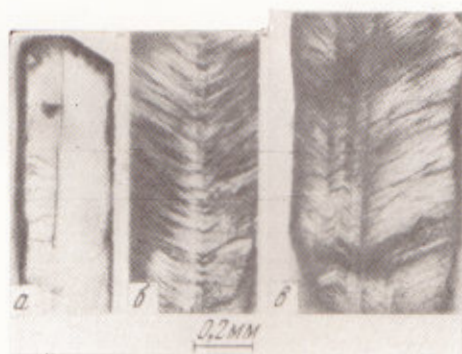


Рис. 2

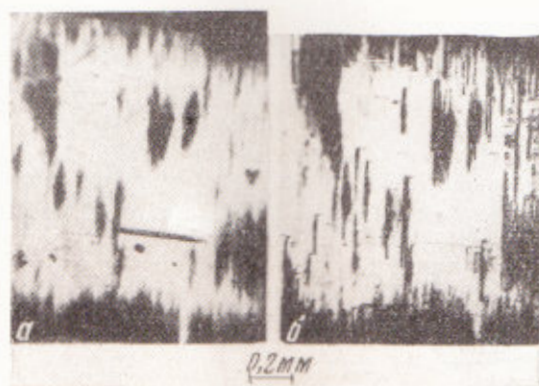


Рис. 3

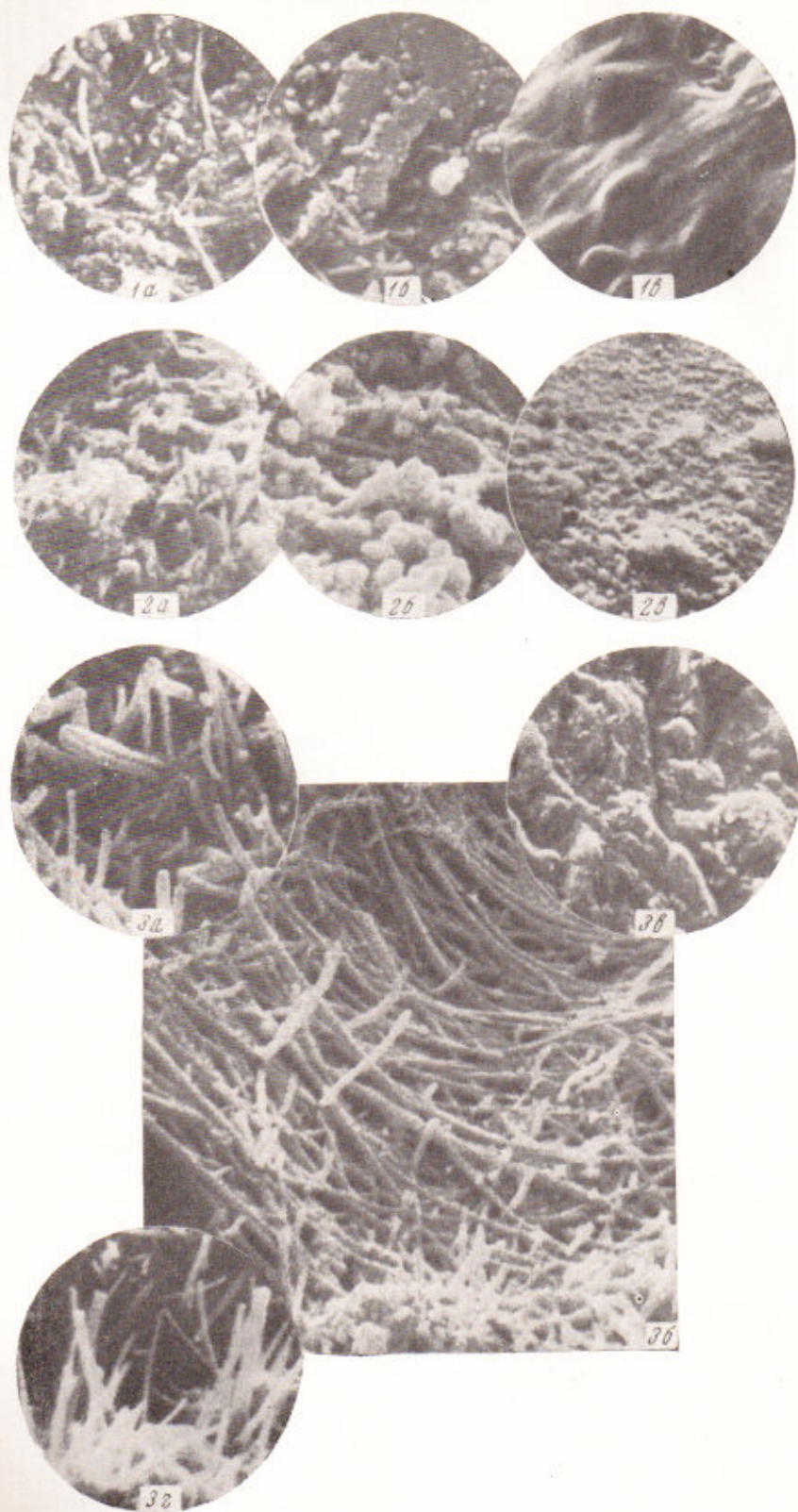


Рис. 1

того, на этом основании получает удовлетворительное объяснение обнаруженное несоответствие между ямками травления и фигурами дегидратации.

Таким образом, полученные нами результаты показывают, что несоответствие между фигурами дегидратации и дислокационными ямками травления, наряду с отмеченными в литературе причинами, обусловлено также тем, что очертания ямок совпадают с границей реакционной зоны, а очертания фигур — не совпадают. Вследствие этого они возникают на разных активных центрах поверхности граней кристалла и разрастаются в разных кристаллографических направлениях.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук БССР
Минск

Поступило
15 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ A. R. Patel, K. S. Raju, *Acta crystallogr.*, **23**, 217 (1967). ² A. R. Patel, K. S. Raju, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **7**, 692 (1969). ³ Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, В. А. Будникова, *Изв. АН БССР, сер. хим. наук*, № 4, 95 (1967). ⁴ Е. А. Продан, Л. И. Продан, Н. Ф. Ермоленко, *Триполифосфаты и их применение*, Минск, 1969. ⁵ Е. А. Продан, М. М. Павлюченко и др., В сборн. *Гетерогенные химические реакции*, Минск, 1970, стр. 6. ⁶ J. E. Bright, M. J. Ridge, *Phil. Mag.*, **6**, 441 (1961). ⁷ J. M. Thomas, G. D. Renshaw, *J. Chem. Soc. A*, 1967, 2058; 1969, 2749, 2753. ⁸ G. D. Renshaw, J. M. Thomas, *Acta metallurg.*, **14**, 1856 (1966). ⁹ В. А. Сотникова-Южик, М. М. Павлюченко, Е. А. Продан, *Изв. АН БССР, сер. хим. наук*, № 1, 14 (1971).