

УДК 54-162.3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. В. МЕЛИХОВ, Ж. ВУКОВИЧ, Б. Д. НЕБЫЛИЦЫН

РАЗУПОРЯДОЧЕННОСТЬ И СТАРЕНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ BaSO_4

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 2 II 1971)

Структура свежееобразованной твердой фазы обычно характеризуется неравновесной разупорядоченностью ^(1, 2), появление которой при росте кристаллов и исчезновение при их старении исследованы мало ⁽³⁾, несмотря на связь генезиса разупорядоченности с управлением важнейшими структурочувствительными свойствами кристаллов.

При анализе возникновения неравновесных структурных дефектов следует учитывать ⁽⁴⁾, что новый участок выделяющейся фазы формируется на границе раздела, где он стремится к адсорбционному равновесию. В процессе кристаллизации данный участок «замуровывается» кристаллизующимся веществом, что вызывает релаксационные процессы, стремящиеся привести его свойства в соответствие с требованиями объемного равновесия. Если такие процессы протекают медленнее кристаллизации, то объем твердой фазы будет характеризоваться составом и разупорядоченностью, свойственными адсорбционному состоянию. Некоторые особенности «наследования» поверхностных свойств объемом твердой фазы можно выявить, анализируя следующую модель. Поверхность растущих кристаллов является однородной и молекулярно-гладкой с резким отличием равновесной разупорядоченности мономолекулярного слоя (S) твердой фазы, примыкающего к слою адсорбированных молекул среды ⁽⁵⁾. Исходная разупорядоченность свежесформированного участка слоя S отвечает равновесному состоянию торцов ступеней, образованных слоями S на границе раздела. Избыточные вакансии данного участка, не собранные в основном в ассоциаты, заполняются молекулами среды достаточно быстро во время его контакта с адсорбционным слоем и значительно медленнее — после его покрытия новым монослоем кристаллизующегося вещества (кристаллизанта). «Замуровывание» же данного участка двумя монослоями приводит к его изоляции от среды, так что вакансии, сохраненные этим участком к моменту «замуровывания», наследуются объемом кристаллов. Концентрация «замурованных» вакансий определяет величину фиковского локального коэффициента (D) твердофазной самодиффузии, если в кристаллах невозможна «поворотная» и междоузельная миграция кристаллизанта, а выделение вакансий на внутренних и внешних стоках происходит медленно. В этом случае при электронейтральности слоя S при $V \ll 1$, $\alpha a \ll f$ и $\alpha \ll \beta C$ решение уравнений баланса приводит к формуле

$$D = \sigma V = \frac{\sigma L}{C} [V_T + (V_S - V_T) e^{-\alpha a/f} + (V_H - V_S) e^{-\beta C a/f}], \quad (1)$$

где σ — постоянная; V — локальная молярная доля вакансий на участке твердой фазы, сформировавшемся в момент τ , когда концентрация кристаллизанта в среде была равна C , а скорость роста кристаллов $f \cong \frac{2M}{\gamma} \frac{aC}{d\tau}$ (M — объем среды; $\gamma = 2Qu\rho$; Q , u и ρ — удельная поверхность, масса и плотность твердой фазы соответственно); L — растворимость кристал-

лизанта; V_G , V_S и V_H — равновесные доли вакансий в слоях S , в первом глубинном слое (G) твердой фазы и на торцах ступеней; α и β — характеристики миграции вакансий из слоя S в слой G и в среду; a — толщина слоя S .

При $f < aa$ появляется возможность движения вакансий к границе раздела фаз, где они заполняются поступающими из среды молекулами кристаллизанта. Такой процесс был обнаружен при кристаллизации BaSO_4 из водного раствора, исследованной нами методами кондуктометрии, электронной микроскопии, изотопного обмена и послойного растворения твердой фазы. При проведении опытов сливали раст-

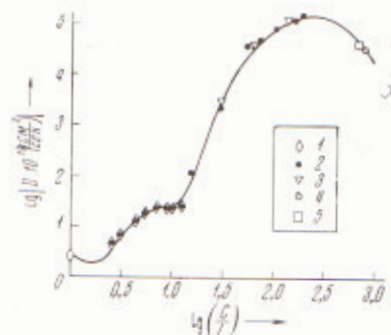


Рис. 1

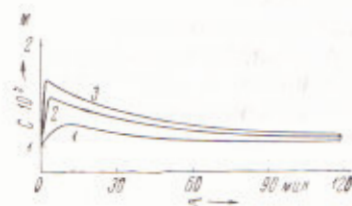


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициентов самодиффузии в свежеобразованных участках твердой фазы от условий кристаллизации. $T = 25^\circ$; $M = 100 \text{ см}^3$; $C_0 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (1), $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (2, 3), $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ (4, 5). 1, 3, 4 — диффузант S^{35} , 2, 5 — Ba^{133} . Сплошная кривая — результаты расчета по формуле (1)

Рис. 2. Изменение состава жидкой фазы вследствие растворения осадка, полученного сливанием растворов $\text{Ba}(\text{OH})_2$ и H_2SO_4 , отмытого от маточника и введенного в контакт с насыщенным раствором BaSO_4 . $T = 25^\circ$, $y = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $M = 50 \text{ см}^3$, $C_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH исходного раствора 7 (1); 6,5 (2) и 11,5 (3); pH раствора после отмыывания от маточника 6,35

воры солей бария и сульфатов и следили за изменением размера и формы кристаллов BaSO_4 , C и f . В различные моменты τ кристаллизации снижали C до L добавлением воды (иногда предварительно нагрев суспензию) и в раствор вводили $\text{Ba}^{133}\text{Cl}_2$ и $\text{K}_2^{35}\text{SO}_4$, сорбцию которых осадком изучали радиометрическим методом. Через интервал t после добавления воды выявляли распределение Ba^{133} и S^{35} по объему осадка методом послойного растворения⁽⁶⁾, который, как показали специальные исследования, позволял определить локальный эффективный коэффициент самодиффузии в кристаллах BaSO_4 . Иногда в момент t осадок отделяли от маточника, переносили в насыщенный раствор BaSO_4 и наблюдали за изменением состава жидкой фазы полученной суспензии. Согласно опытным данным, при исходной концентрации BaSO_4 в растворе $1 \cdot 10^{-3} < C_0 < 5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ в жидкой фазе формируются пластинчатые кристаллы, рост которых заканчивается при $\tau \approx 10^3$ сек. В дальнейшем кристаллы не меняют форму и размеры и освобождаются от ионов, захваченных ими при росте. При $\tau = 8 \cdot 10^3$ и $t \sim 10^3$ сек, сорбция Ba^{133} и S^{35} приводит к установлению изотопного равновесия в системе, что возможно при многократном смещении каждого иона решетки. Скорость сорбции уменьшается в процессе старения, хотя концентрация макроскопических дефектов и дислокаций, ответственных за появление фигур травления при растворении кристаллов, почти не меняется. Поэтому проникновение индикаторов в кристаллы следует связать с молекулярной диффузией. Коэффициент D при $(\tau + t) \rightarrow 0$ согласуется с формулой (1) при $V_{S0} = (4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{сек}$, $V_{G0} = 2,4 \pm 0,4 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2/\text{сек}$, $aa \approx 8 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{сек}$ и $\beta a \sim 0,26 \pm 0,02 \text{ см}^4/\text{сек} \cdot \text{моль}$, $V_{H0} = (2,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$ (рис. 1). Это подтверждает, что поверхностные дефекты сохраняются в объеме кристаллов

BaSO₄. При $\tau > 10^4$ сек и $l/d < 0,25$ выполняется эмпирическая формула

$$D = \frac{\pi}{4} A \sin \frac{\pi l}{d} \exp \left(- \frac{\pi^2 W (\tau + t)}{d^2} \right), \quad (2)$$

где l — удаленность элемента объема твердой фазы от грани оснований кристаллов; $d \sim 10^{-5}$ см — толщина пластин; A и $W \sim 10^{-14}$ см²/сек — постоянные, зависящие от C при $C_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ М: $A = (2,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-4} \exp ((-15 \pm 2 \text{ ккал/моль}) / RT)$.

Формула (2) при $(t + \tau) > 5 \cdot 10^{-2} d^2 / W$ совпадает с решением задачи о диффузии из пластины со связывающими границами (⁷), если $D = \sigma V$, а диффузантом являются дефекты, ответственные за самодиффузию Ba¹³³ и S³⁵. Коэффициенты D для S³⁵ и Ba¹³³ одинаковы (рис. 1). Это указывает на образование ассоциатов вакансий, движение которых вызывается одновременным смещением катионов и анионов с энергией активации ~ 15 ккал/моль. Диффузия ассоциатов к границе раздела связана с оттоком кристаллизанта из раствора, компенсируемым быстротекущим растворением кристаллов (рис. 2).

Таким образом, при упорядочивании твердой фазы BaSO₄ происходит уплотнение кристаллов за счет заполнения ассоциатов вакансий, диффундирующих к границе раздела, молекулами кристаллизанта, поступающими из среды, при одновременном растворении приповерхностных участков твердой фазы.

Дальнейшее исследование этого процесса в различных условиях кристаллизации может облегчить выявление механизма образования дефектов различного типа при фазовыделении и синтез кристаллических сорбентов, обладающих стойкой разупорядоченностью и, следовательно, высокой сорбционной емкостью при малом времени сорбции.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
8 XII 1970

Институт ядерных исследований
им. Киррича
Белград

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. M. Kolthoff, R. C. Bowers, J. Am. Chem. Soc., 76, 6, 1510 (1954).
- ² K. M. Lieser, A. Fabrikanos, Zs. phys. Chem., Neue Folge, 22, 5/6, 398 (1959).
- ³ Ф. Крегер, Химия несовершенных кристаллов, М., 1968. ⁴ R. N. Hall, Zs. phys. Chem., 57, 3, 836 (1953). ⁵ И. В. Мелихов, Радиохимия, 11, 3, 267 (1969).
- ⁶ И. В. Мелихов, В. Г. Печников, ДАН, 185, № 5, 1083 (1969). ⁷ Б. И. Болтакс, Диффузия в полупроводниках, М., 1964, стр. 141.