

СВЯЗЬ МЕЖДУ ЭНЕРГИЕЙ РЕШЕТКИ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТИПА ХЛОРИСТОГО ЦЕЗИЯ, ВЬЮРЦИТА, ЦИНКОВОЙ ОБМАНКИ И РУТИЛА

Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ

Для монокристаллов щелочно-галогидных солей, имеющих кристаллическую решетку типа каменной соли, описано закономерное изменение многих свойств с энергией кристаллической решетки [1].

Представляло интерес исследовать, в какой мере основные закономерности, замеченные для щелочно-галогидных соединений, наблюдаются для других двухатомных химических соединений и других типов кристаллических решеток.

Из выражения энергии кристаллической решетки, данного А. Ф. Капустинским [2] для любых ионных кристаллов, следует, что зависимость энергии решетки от валентности и радиусов входящих в соединение ионов сохраняется одинаковой для всех типов ионных решеток.

Это обстоятельство позволяет ожидать связи с энергией решетки свойств ионных кристаллов различных типов решеток, а не только кристаллов типа каменной соли.

Представляло интерес рассмотреть с этой точки зрения оксиды металлов второй группы таблицы Менделеева, так как было показано ранее [3], что некоторые из оксидов этих металлов должны образовывать диэлектрики с высокими электрическими свойствами.

Для щелочно-галогидных соединений было установлено, что катионы и анионы в различных соединениях различно деформируются. Вследствие разного взаимодействия катионов и анионов в соединениях, их объем и поляризуемость оказываются различными.

Воспользуемся данными об изменении объема иона кислорода в различных соединениях с металлами второй группы таблицы Менделеева и его поляризуемости из работы Тессмана, Кана и Шоу [4] и сопоставим с величиной энергии решетки для этих оксидов.

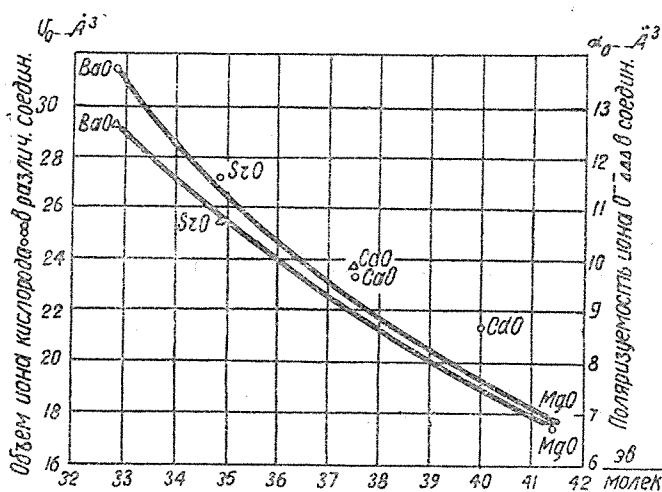
На фиг. 1 представлено изменение объема иона кислорода и связанного с этим изменения поляризуемости для оксидов металлов второй группы и энергии кристаллической решетки.

На фиг. 2 представлено изменение энергии решетки оксидов металлов второй группы таблицы Менделеева с объемом катионов и поляризуемостью катионов. Все рассмотренные соединения кристаллизуются в решетки типа NaCl.

Энергия решетки рассмотренных оксидов возрастает с уменьшением объема катионов и анионов.

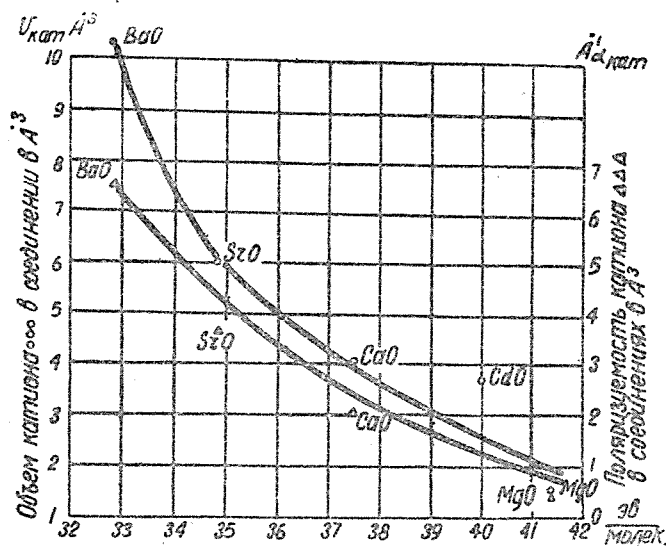
Наблюдаемое изменение объема некоторых анионов в химических соединениях связано с химическим взаимодействием ионов. Закономерное изменение поляризуемости иона в соединениях может быть связано с химической природой молекулярных сил. Наблюдаемое изменение объема ионов должно вызывать изменение концентрации ионов в единице объема кристалла.

На фиг. 3 представлено изменение энергии решетки с изменением числа ионов в 1 см³ для щелочно-галогидных соединений и для оксидов некоторых металлов, кристаллизующихся в решетки типа NaCl.



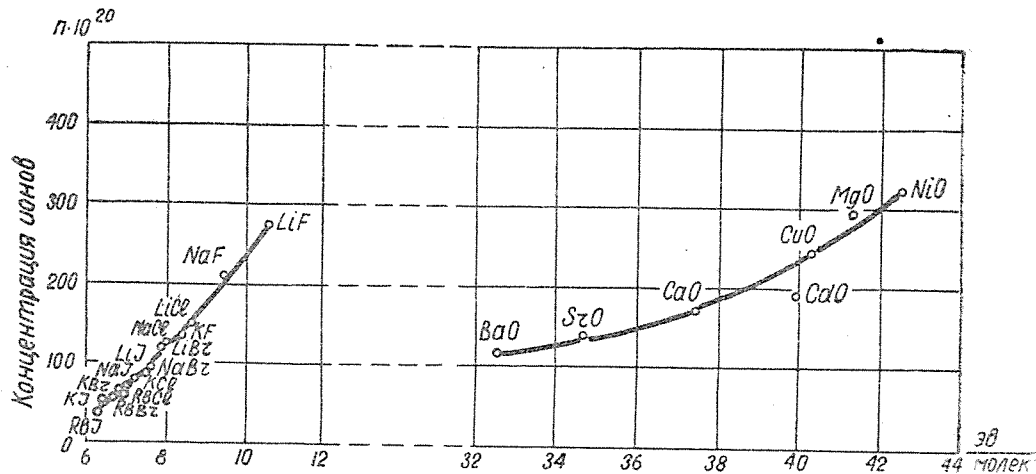
Фиг. 1. Изменение объема и поляризуемости анионов (0—) с энергией решетки для оксидов металлов второй группы табл. Менделеева, кристаллизующихся в решетки типа NaCl по данным Тессмана, Кана и Шокали

Наблюдаемую зависимость энергии решетки от объема молекул, поляризуемости и концентрации ионов для решеток типа NaCl оказывается возможным распространить и на другие типы решеток.



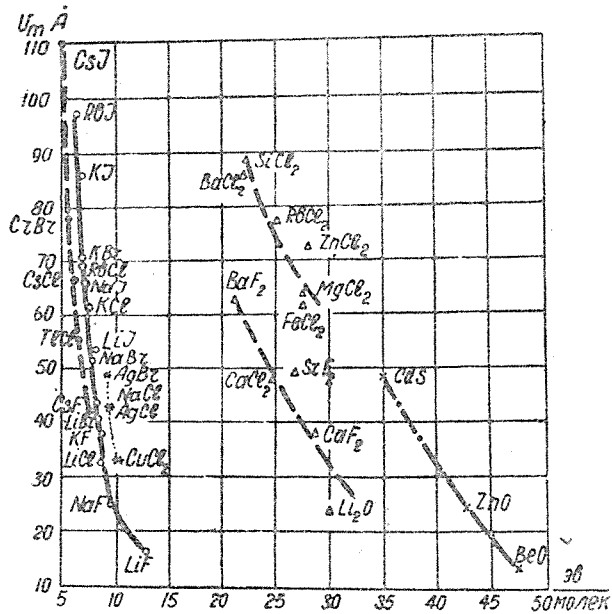
Фиг. 2 Изменение объема и поляризуемости катионов с энергией решетки для оксидов металлов второй группы табл. Менделеева, кристаллизующихся в решетки типа NaCl по данным Тессмана, Кана и Шокали

На фиг. 4 представлено изменение энергии решетки с изменением объема молекул для соединений, кристаллизующихся в решетки типа флюорита, хлористого цезия, вюрцита, цинковой обманки.



Фиг. 3. Изменение концентрации ионов с энергией решетки для оксидов, некоторых металлов, кристаллизующихся в решетки типа NaCl и для щелочно-галогидных соединений.

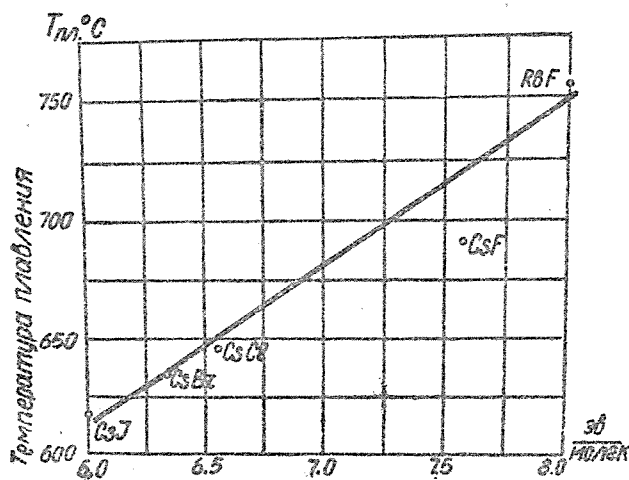
Отметим два интересных результата: с уменьшением объема молекул и поляризуемости соединений, кристаллизующихся в решетки типа каменной соли, хлористого цезия, цинковой обманки, флюорита и вюрцита, увеличи-



Зависимость объема молекул от энергии решетки для соединений, кристаллизующихся в решетки типа:
 ○○○ — каменной соли,
 △△△ — флюорита,
 ●●● — хлористого цезия,
 ××× — вюрцита,
 *** — цинковой обманки

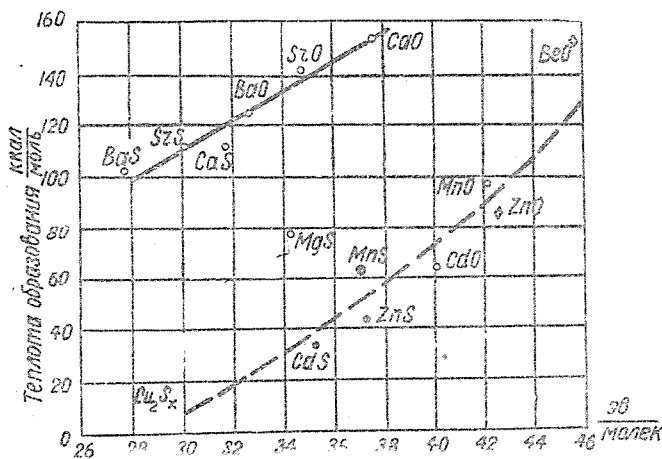
Фиг. 4.

валяется энергия решетки. Наибольшую величину энергии решетки из рассмотренных нами соединений имеют соединения, кристаллизующиеся в решетки типа вюрцита, и наименьшую величину — кристаллы с решеткой типа хлористого цезия. Энергия решетки возрастает по мере усложнения кристаллической решетки.



Фиг. 5. Зависимость температуры плавления от энергии решетки для соединений, кристаллизующихся в решетки типа CsCl

Кроме того, рассмотрев характер изменения энергии решетки в зависимости от других свойств кристаллов, интересно отметить, что сохраняется такая же зависимость между энергией решетки и коэффициентом преломления кристаллов типа флюорит, что и для щелочно галогидных кристаллов типа каменной соли. При увеличении энергии решетки показатель преломления уменьшается. При неизменном катионе показатель преломления и поляризуемость фторидов оказывается меньше, чем хлоридов.



Зависимость теплоты образования от энергии решетки для соединений, кристаллизующихся в решетки типа:
 ○○○ — NaCl, ××× — флюорит,
 ◇◇◇ — вюрцит, ●●● — никель,
 ●●● — цинк. обманка.

Фиг. 6.

С изменением энергии решетки изменяется и термическая устойчивость кристаллов; она возрастает с увеличением энергии кристаллической решетки.

На фиг. 5 представлена зависимость температуры плавления от энергии решетки для щелочно-галогидных соединений, кристаллизующихся в решетки типа хлористого цезия. С увеличением энергии решетки температура плавления возрастает. Также с возрастанием энергии решетки увеличивается удельная теплоемкость соединений, кристаллизующихся в решетки типа флюорита и хлористого цезия, как это наблюдается для щелочно-галогидных солей, кристаллизующихся в решетки типа NaCl.

Из фиг. 6 можно видеть, что с увеличением теплоты образования соединений, образующих кристаллические решетки различных типов, возрастает энергия решетки кристаллов.

Результаты исследований показывают, что замеченные ранее закономерные изменения физико-химических, термических, а также связанных с ними электрических свойств [5] с изменением энергии решетки для кристаллов типа каменной соли могут быть распространены более широко и на ионные кристаллы других типов решетки. Это обстоятельство может позволить по величине энергии решетки судить о важных качествах изоляционных материалов и выбирать направление конструирования диэлектриков с заранее заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьев А. А. и Завадовская Е. К. ДАН, 81, 3, 1951.
2. Капустинский А. Ф. Успехи физической химии 5, 59, 1934.
3. Завадовская Е. К. ДАН, XXXII, 5, 709, 1952.
4. I. R. Tessman, A. H. Kahn and W. Shockly. Phys. Rev. 92, 4, 890, 1953.
5. Воробьев А. А. и Завадовская Е. К. ЖФХ, XXVIII, 7, 1210, 1954.

