

УДК 538.113+532.78

©1993

## СТРУКТУРНЫЕ НЕОДНОРОДНОСТИ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРАХ ХРОМОКАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ

*Г.П.Вишневецкая, А.Р.Фазрутдинов*

Из анализа температурных зависимостей ширин линий ЭПР для  $\text{Cr}^{3+}$  сделаны выводы о структурной неоднородности замороженных водных и водно-кислых растворов хромокалиевых квасцов  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Изучены процессы концентрирования парамагнитных ионов в жидких микрообластях и проведена количественная оценка их состава. Зафиксированы различные фазовые состояния и определены температуры фазовых переходов при замораживании и оттаивании изучаемых систем.

Ранее нами исследовались фазовые переходы и молекулярная подвижность структурных элементов в поликристаллах хромокалиевых квасцов  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  методами магнитной и ИК-спектроскопии [1,2]. В данной работе изучены процессы, связанные с образованием твердой фазы растворителя и растворенного вещества при замораживании водных растворов  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , и проведена количественная оценка структурной неоднородности затвердевшей системы. Исследования выполнены с помощью метода ЭПР, избирательность которого по отношению к парамагнитному  $\text{Cr}^{3+}$  позволяет четко зафиксировать изменения в распределении растворенных частиц по объему образца и наличию в нем жидких и твердых фаз соли.

Исходная концентрация ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в изученных нами водных и водно-кислых растворах  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$  составляет 0.04 М. Водный раствор очень слабо подкислялся для предотвращения гидролиза азотной кислоты. В водно-кислых растворах содержалось 10 об. %  $\text{HNO}_3$ .

Спектры ЭПР исследуемых образцов регистрировали в двух частотных диапазонах:  $\nu \approx 9400$  МГц (X-диапазон) и  $\nu \approx 37000$  МГц (Q-диапазон). Ширина линии  $\delta H$  определялась как расстояние между экстремумами производной кривой поглощения.

Охлаждение образцов производили двумя способами: либо в парах азота путем медленного ступенчатого прохождения интервала температур от 273 до 100 К с шагом 5–10 К и с выдерживанием образца перед записью спектра в каждой точке в течение 20–30 мин, либо путем быстрого погружения ампул с образцом в жидкий азот. При необходимости путем резкого охлаждения получали застеклованный по всему объему раствор. В этом случае в образец в качестве стеклообразователя добавлялся глицирин (до 10 об. %). Кроме того, замороженные растворы подвергались режиму очень медленного оттаивания, когда температура менялась с тем

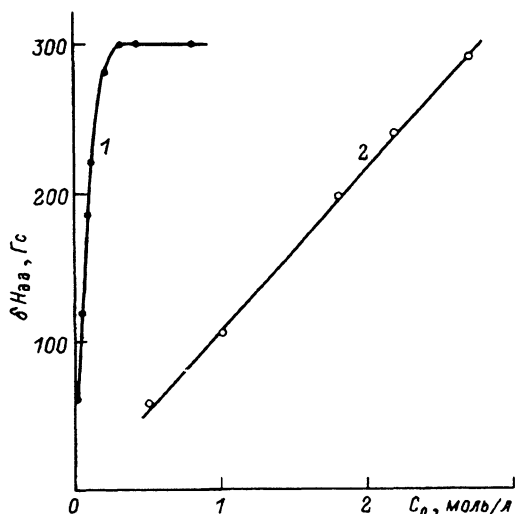
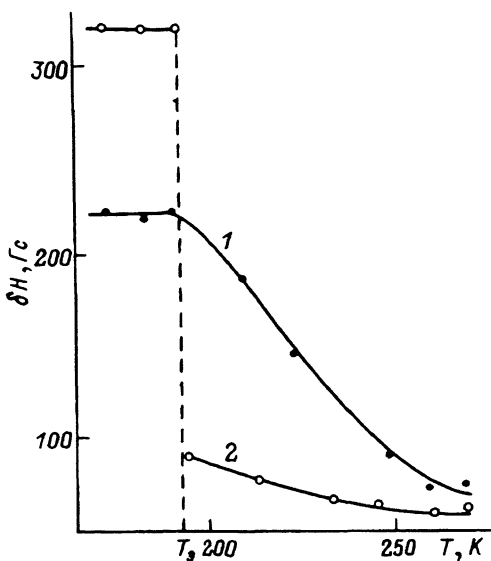


Рис. 1. Зависимости ширины линий  $\delta H$  от температуры при охлаждении водных (1) и водно-кислых (2) растворов  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ .  $\nu = 37000$  МГц.

Рис. 2. Концентрационные зависимости ширины линий ЭПР для замороженных водных растворов  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (1) и застеклованных водно-глицериновых растворов  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  (2).  $\nu = 9100$  МГц.

же шагом, что и при медленном охлаждении, но образец в каждой точке выдерживался 1–2 ч.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости ширины линий ЭПР от температуры для водных и водно-кислых растворов  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$  при их охлаждении ниже 275 К. Отметим, что концентрация растворенных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  (0.04 моль/л) такова, что при их равномерном распределении в объеме образца межчастичные (диполь-дипольные или обменные) взаимодействия не наблюдаются.

В водных растворах  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$  в диапазоне температур 270–170 К происходит значительное (в несколько раз) возрастание ширины линий ЭПР. Это может быть объяснено сближением ионов  $\text{Cr}^{3+}$  в результате вымерзания свободной воды и вытеснения растворенной соли в незамерзшие микрообласти, в которых образуются повышенные локальные концентрации  $\text{Cr}^{3+}$ . При этом между парамагнитными ионами возникают и усиливаются магнитные диполь-дипольные взаимодействия и ширина линии растет в соответствии с формулой [3,4]

$$\delta H_{\text{дд}} = 2.864 \cdot 10^4 g^3 C S(S+1) \eta / T. \quad (1)$$

Здесь  $g$  —  $g$ -фактор иона,  $S$  — спин (для  $\text{Cr}^{3+}$   $g = 1.98$ ,  $S = 3/2$ ),  $C$  — концентрация в моль/л,  $\eta$  — вязкость.

При 190 К характер зависимости  $\delta H(T)$  резко меняется: ширина линии перестает зависеть от температуры, что указывает на наличие фазового перехода, связанного с затвердеванием жидких микрообластей и приводящего к прекращению процесса концентрирования растворенной соли. Ширина линии, в согласии с предсказаниями теории для

диполь-дипольных взаимодействий в твердом теле, описывается формулой [4,5]

$$\delta H_{\text{дд}} = 28.2gC\sqrt{S(S+1)}. \quad (2)$$

Поскольку в литературе отсутствуют данные по диаграммам растворимости для водных растворов солей хрома, значение температуры, при которой затвердевает весь раствор (температура эвтектики), для хромкалиевых квасцов определено нами впервые из спектров ЭПР ( $T_{\text{э}} = 190 \pm 5 \text{ K}$ ).

Используя формулу (2) и экспериментальные данные, можно найти локальную концентрацию ( $C_{\text{лок}}$ ), характеризующую величину максимального концентрирования соли для определенной исходной концентрации  $C_0$  (в нашем случае  $C_0 = 0.04$  моль/л). При вычислении следует учесть, что  $\delta H_{\text{дд}} = \delta H - \delta H_0$ , где  $\delta H = 240$  Гс, а концентрационно-независимая ширина линии  $\delta H_0$  определяется из спектра ЭПР застеклованного раствора ( $\delta H_0 = 90$  Гс). Указанные значения  $\delta H$  и  $\delta H_0$  получены для  $Q$ -диапазона. В  $X$ -диапазоне они соответственно равны 260 и 110 Гс, диполь-дипольный же вклад в ширину линии от частоты измерений не зависит. Отметим, что при быстром замораживании водных растворов в жидком азоте предельная величина  $\delta H$  имеет то же значение, что и величина плато, полученная при относительно медленном ступенчатом охлаждении, т.е. и структура охлажденных этими двумя способами растворов будет одинакова.

Рассчитанная величина  $C_{\text{лок}} = 1.2$  моль/л, и, следовательно, концентрация  $\text{Cr}^{3+}$  в микрообластях по сравнению с исходной возросла в 30 раз (т.е. фактор структурной неоднородности  $\alpha = 30$ ). Локальные концентрации можно так же определить, сравнивая ширины линий замороженных и застеклованных растворов с различными исходными концентрациями  $\text{Cr}^{3+}$ . На рис. 2 представлены ширины линий замороженных водных растворов  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (их исходные концентрации менялись от 0.02 до 0.8 моль/л) и ширины линий застеклованных водных растворов нитрата хрома, обладающего хорошей растворимостью (до 2.7 моль/л).

Для застеклованных растворов наблюдается полное согласие между экспериментальными ширинами и рассчитанными по формуле (2) (прямая линия на рис. 2) во всем изученном диапазоне концентраций, т.е. в образце сохраняется равномерное распределение частиц по объему ( $C_{\text{лок}} = C_0$ ). Для замороженных водных растворов зависимость  $\delta H(C_0)$  имеет более сложный вид. При малых исходных концентрациях ( $C_0 \leq 0.3$  моль/л) наблюдается резкий рост  $\delta H$  с коэффициентом наклона, значительно превосходящим коэффициент наклона для стекла, что указывает на образование микрообластей с высокими локальными концентрациями  $\text{Cr}^{3+}$ , состав которых зависит от исходной концентрации  $C_0$ . При  $C_0 > 0.3$  моль/л ширина линии перестает зависеть от исходной концентрации, т.е. ионы концентрируются уже в областях постоянного состава.

Сравнение ширин линий замороженных и застеклованных растворов позволяет определить локальные концентрации в микрообластях при различных начальных концентрациях. Так, исходной концентрации  $C_0 = 0.04$  моль/л в замороженных водных растворах соответствует  $C_{\text{лок}} = 1.2$  моль/л в согласии с приведенными выше расчетными данными. В областях постоянного состава ( $C_0 > 0.3$  моль/л)  $C_{\text{лок}} = 2.8$  моль/л.

Кроме того, вид спектра ЭПР  $\text{Cr}^{3+}$  без расщепленной тонкой структуры в затвердевших микрообластях аналогичен спектру в растворах, застеклованных по всему объему, т.е. мы можем предположить, что структура затвердевших микрообластей тоже стеклообразная. К сожалению, в результате малой растворимости хромокалиевых квасцов не было достигнуто то минимальное значение  $C_0$ , при котором водный раствор начинает стекловаться по всему объему без добавления стеклообразователя, как это наблюдалось ранее для растворов  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  [6].

Знание локальных концентраций в застеклованных микрообластях и плотностей эквимольных жидких растворов позволяет рассчитать количество связанной с  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$  воды, которое для  $C_{\text{лок}} = 1.2$  моль/л ( $d = 1.22$  г/см<sup>3</sup>) составляет 40 молекул. Учитывая, что координационное число  $\text{K}^+$  равно 4, а  $\text{SO}_4^{2-}$  — 4 или 8 [7], на каждый ион  $\text{Cr}^{3+}$  помимо 6 молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в первой гидратной оболочке приходится от 14 до 22 молекул  $\text{H}_2\text{O}$  во второй гидратной оболочке. Эти данные находятся в прекрасном согласии с результатами исследования жидких и замороженных растворов нитрата хрома методами ЭПР [6] и рентгенографии [8]. Рассчитанная из диполь-дипольных взаимодействий величина радиуса аквоккомплекса хрома при  $C_{\text{лок}} = 1.2$  моль/л составляет  $5 \cdot 10^{-8}$  см и естественна для иона хрома с двумя устойчивыми гидратными оболочками.

Для максимальной  $C_{\text{лок}} = 2.8$  моль/л ( $r \approx 4 \cdot 10^{-8}$  см) на каждую молекулу  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$  приходится всего  $\sim 16$  молекул воды, т.е. в микрообластях постоянного состава образуются уже квазикристаллические структуры.

При медленном охлаждении водно-кислых (с 10%  $\text{HNO}_3$ ) растворов хромокалиевых квасцов ширина линии в интервале температур  $193 \text{ K} < T < 263 \text{ K}$  растет с понижением температуры значительно слабее, чем в водных растворах (рис. 1). Эта особенность может быть объяснена связыванием воды не только молекулами растворенной соли, но и молекулами кислоты, что делает процесс вымораживания воды, а следовательно, и процесс концентрирования  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$  в жидких микрообластях менее эффективным, чем в водных растворах. При затвердевании этих микрообластей ( $T = 193 \pm 10 \text{ K}$ ) происходит резкое (скачком) концентрирование  $\text{Cr}^{3+}$  (рис. 1). Диполь-дипольная ширина линии увеличивается до 320 Гс в  $Q$ -диапазоне, а локальная концентрация, соответствующая этой ширине, составляет  $C_{\text{лок}} = 2.15$  моль/л ( $\alpha = 54$ ).

Более высокая степень концентрирования  $\text{Cr}^{3+}$  в затвердевших микрообластях для кислых растворов по сравнению с водными, по-видимому, объясняется тем, что процессам сегрегации и затвердевания растворенной соли предшествует не только вымораживание свободной воды, но и процесс отделения твердой эвтектики кислота-вода (в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{HNO}_3$  при  $T_e = 207 \text{ K}$  выделяется до 90% твердой водной кислоты [9]). Температуры же твердых фаз кислота-вода и соль-вода достаточно близки.

При быстром замораживании данной системы в жидком азоте  $\delta H = 140$  Гс ( $X$ -диапазон), что соответствует малой степени кристаллизации свободной воды и малому концентрированию растворенной соли. В некоторых случаях такая же предельная ширина достигается и при медленном охлаждении растворов. Однако это состояние является метаста-

бильным и достаточно легко переходит в устойчивое, соответствующее отделению твердых эвтектик кислоты и соли.

Для водных и водно-кислых растворов хромокалиевых квасцов изучали также процессы, с очень медленным оттаиванием предварительно замороженных образцов (в каждой температурной точке образцы выдерживались более часа). Оказалось, что при очень медленном оттаивании в области температур 160–200 К происходит необратимая трансформация спектра ЭПР: одиночная линия сначала уширяется до 500–600 Гс, а затем при 190–200 К разрешается тонкая структура, характерная для спектра порошка [10]. Спектр этого типа может быть описан спин-гамильтонианом вида

$$\hat{H} = g\beta\mathbf{HS} + D \left[ S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1) \right]. \quad (3)$$

Здесь  $D$  — параметр тонкой структуры, характеризующий величину аксиального искажения кристаллического поля, действующего на ион хрома, причем  $D \ll h\nu$ . Оценка параметра  $D$  из положения линий тонкой структуры дает величину 570 Гс, близкую к величине  $D$ , полученной ранее для закристаллизованных растворов нитрата хрома [5] и для кристаллических квасцов [1]. Трансформацию спектра можно объяснить, если считать, что замерзшие микрообласти имеют аморфный (стеклообразный) состав и при медленном оттаивании происходит процесс их кристаллизации. Кристаллическая фаза не успевает образовываться, если скорость оттаивания (или замораживания) слишком велика. Формирование тонкой структуры спектра ЭПР в процессе кристаллизации приводит к уширению линии.

При нагревании образцов выше 200–210 К наблюдаются процессы плавления закристаллизованных микрообластей, что приводит к исчезновению тонкой структуры спектра ЭПР и сужению линии.

Таким образом, в результате наших исследований зафиксированы фазовые переходы при замораживании растворов хромокалиевых квасцов. Впервые по спектрам ЭПР определены температуры эвтектики для данных систем, изучены процессы стеклования, кристаллизации, дана количественная оценка структурной неоднородности затвердевшего раствора.

### Список литературы

- [1] Вишневская Г.П., Фахрутдинов А.Р. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 89–93.
- [2] Вишневская Г.П., Фахрутдинов А.Р. // Радиоспектроскопия. Межвузовский сборник научных трудов. Пермь, 1989. С. 54–59.
- [3] Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс. М.: Наука. 1972. С. 672.
- [4] Замараев К.И., Молин Ю.Н., Салихов К.М. Спиновый обмен. Новосибирск: Наука, 1977. С. 317.
- [5] Абрагам А. Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963. С. 551.
- [6] Вишневская Г.П., Гумеров Ф.М., Козырев Б.М. // ДАН СССР. 1978. Т. 239. № 5. С. 1121–1124.
- [7] Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд.АН СССР, 1957. С. 133.

- [8] Caminiti R., Licheri G., Piccaluga G., Pinna G. // Chem. Phys. 1977. V. 19. № 1. P. 371-376; J. Chem. Phys. 1978. V. 69. N 1. P. 1-4.
- [9] Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1961. Т. 1. С. 75.
- [10] Burns G. // J. Appl. Phys. 1961. V. 32. N 9. P. 2048-2050.

Казанский физико-технический институт  
КНЦ РАН

Поступило в Редакцию  
2 февраля 1993 г.

---