

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. А. ГОРЮНОВА

К ВОПРОСУ О $\beta \geq \alpha$ ПРЕВРАЩЕНИИ ОЛОВА
(ИЗОМОРФИЗМ СЕРОГО ОЛОВА)

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 4 IX 1950)

В литературе слабо освещен вопрос об изоморфизме элементов и неорганических соединений с ковалентной связью.

Вопрос об изоморфизме серого олова вообще не ставился, так как экспериментальное изучение этого явления в лабораторных условиях из-за специфики свойств серого олова представлялось затруднительным. Кроме чисто теоретического интереса, этот вопрос имеет некоторое практическое значение, поэтому в химической лаборатории ЛФТИ было проведено соответствующее исследование.

Серое олово, расположенное в 4-й группе таблицы Менделеева, является центром ряда соединений, элементы которых находятся в том же горизонтальном ряду симметрично относительно серого олова.

Эти соединения кристаллизуются в той же кристаллической решетке, что и серое олово (решетка типа алмаза или цинковой обманки). К ним относятся InSb, CdTe и γ -AgJ, связь в которых имеет преимущественно ковалентный характер с некоторым усилением ионной связи от InSb к γ -AgJ.

Это подобие кристаллических структур соединений структуре химического элемента имеет закономерный характер и наблюдается по отношению ко всем элементам 4-й группы, имеющим решетку алмаза (кроме алмаза).

Таким образом можно подобрать целый ряд соединений, аналогичных по структуре серому олову. Однако не все эти вещества могут быть с ним изоморфны.

Ограничения, налагаемые правилами Гольдшмидта и Гrimma, значительно уменьшают число таких соединений (эти ограничения выведены на основании наблюдений над веществами с преимущественно гетерополярной связью).

Нужно думать, что изоморфизм ковалентных соединений будет ограничен еще более жесткими условиями из-за направленного характера ковалентной связи. Как известно, изоморфными могут быть вещества, параметры решеток и атомные радиусы которых близки.

По Гольдшмидту (цитирую по ⁽¹⁾), вещества изоморфны, если соответствующие атомные радиусы отличаются не более, чем на 15% по отношению к меньшему радиусу. Правило Гольдшмидта в современной формулировке ⁽²⁾ учитывает также степень поляризации ионов, но только качественно.

По Гrimmu, разница в расстояниях между ионами в решетке изоморфных соединений не должна превышать 5% ⁽³⁾.

Из всех существующих элементов и бинарных соединений, обладающих решеткой типа алмаза или цинковой обманки, 7 веществ (не считая самого серого олова) удовлетворяют одному из этих условий или обоим вместе.

Такими веществами являются германий, сурьмянистый индий, теллуристый кадмий, иодистое серебро (α -модификация), теллуристая ртуть, теллуристый цинк, иодистая медь. В табл. 1 приведены постоянные решетки этих соединений (⁷), а также атомные ковалентные тетраэдрические радиусы по Паулингу (⁵). Как видно из таблицы, атомные радиусы этих 7 веществ отличаются от атомного радиуса Sn- α не более, чем на 15%, и только 4 из них (InSb, CdTe, AgJ и HgTe) имеют параметры решетки, отличающиеся от параметра решетки серого олова менее, чем на 5%.

Таблица 1

Вещество	Постоянная решетки a_N в Å	Атомный радиус в Å	Соответствие правилу Гольдшмидта в %	Соответствие правилу Гrimma в %	Способность вызывать переход Sn β \rightarrow Sn α
Ge	5,65	1,22	14,8	13	—
α -Sn	6,46	1,40	—	—	+
InSb	6,45	1,44/1,36	2,9/2,9	0,15	+
CdTe	6,46	1,48/1,32	5,7/6	0	+
γ -AgJ	6,47	1,53/1,28	9,3/9,4	0,15	—
HgTe	6,44	1,48/1,32	5,7/6	0,30	—
ZnTe	6,09	1,31/1,32	6,9/6	5,9	—
CuJ	6,05	1,35/1,28	3,7/9,4	6,4	—

ГД

Серое олово неизвестно в монолитном состоянии, оно существует в виде хрупких рассыпающихся кристаллов, легко превращающихся в мелкий порошок.

При повышении температуры уже начиная с +13° серое олово превращается в β -модификацию — обычное олово. Таким образом, наблюдать образование смешанных кристаллов серого олова и изоморфных веществ из расплава нельзя.

Для выяснения вопроса мы воспользовались аналогией процесса кристаллизации пересыщенных растворов и перекристаллизации твердых метастабильных фаз.

Известно, что кристаллизация пересыщенных растворов иногда может быть вызвана внесением мельчайших частиц посторонних веществ, потиранием стеклянной палочки о стенки сосуда, встряхиванием и т. д.

В других случаях кристаллизацию растворенного вещества вызывают только частицы того же самого или изоморфного ему вещества.

В этом случае кристаллизация происходит на гранях мельчайших кристалликов затравки, т. е. образуются смешанные кристаллы по правилу изоморфизма. Так как белое олово при низких температурах является типичной устойчивой метастабильной фазой, то выяснялась способность различных веществ вызывать его переход в α -модификацию. До сих пор эта способность была известна только для самого серого олова.

Для опыта было взято спектрально-чистое белое олово, полученное электролизом азотнокислого раствора. Кристаллы сплавлялись в вакууме и из них вырезались небольшие (5×3 мм) образцы. Образцы заражались втиранием 1—2 кристалликов (размером 0,2—0,3 мм) исследуемых веществ.

Вещества для заражения проверялись как химическим анализом, так и рентгенографически. Затем образцы в закрытых пробирках погружались в охладительную ванну. Для контроля в каждой пробирке помещался и ничем не зараженный образец. Контрольные образцы, зараженные серым оловом, находились в отдельной пробирке.

Режим охлаждения менялся. Так, все образцы были выдержаны сначала 2 суток при комнатной температуре. Наблюдать какие-либо изменения в образцах не удалось. Затем образцы погружались в охладительную ванну при температуре -30° на 24 часа. Уже через 2 часа образцы, зараженные сурьмянистым индием и теллурристым кадмием, а также контрольные образцы, зараженные серым оловом, необратимо изменились.

Белое олово целиком превратилось в α -модификацию и рассыпалось в порошок. Остальные образцы, а также контрольные образцы олова, ничем не зараженные, выдерживались еще 2 суток при -30° , затем погружались в жидкий воздух на сутки, затем опять в ванну при -30° на 2 суток.

За это время ни в одном образце не наблюдалось каких-либо изменений. Описанные опыты многократно проверялись с веществами различного происхождения.

Обсуждение результатов. Вещества, способные вызывать переход β -модификации олова в α -модификацию, чрезвычайно близки друг к другу и к серому олову по атомным радиусам и параметрам решеток, а также по типу связи.

Атомные радиусы их различаются менее чем на 6%, а параметры решетки менее чем на 0,2%.

По сравнению с условиями изоморфизма гетерополярных соединений, в нашем случае имеют место более жесткие ограничения. О причине этого можно высказать следующие соображения.

Серое олово является последним членом вертикального ряда соединений с алмазной решеткой, где связь изменяется от чисто ковалентной у алмаза до ковалентной со значительной долей металлической связи у серого олова (¹). Таким образом, соседние по вертикали элементы, германий и кремний, отличаются по характеру связи от серого олова только количественно, но существенно отличаются по основным параметрам (даже с точки зрения изоморфизма ионных соединений), так что отсутствие изоморфизма у них кажется понятным. В соседних по горизонтали соединениях, образованных элементами симметричных рядов, появляется новый тип связи — ионная связь. От InSb к AgJ доля ионной связи растет. Можно предположить, что появление ионной связи затрудняет образование смешанных кристаллов этих соединений и серого олова. Возможно также, что изоморфизм ковалентных соединений вообще более затруднен из-за направленного характера связи в кристаллах. Кроме того, по сравнению с кристаллизацией веществ из раствора или расплава в нашем случае предел изоморфизма может быть ограничен меньшей подвижностью частиц.

Некоторый интерес представляет обстоятельство, что так называемое правило Гrimма — Зоммерфельда дополняется опытным фактом наличия изоморфизма элемента IV группы таблицы Менделеева и соответствующих соединений, образованных по этому правилу. Можно сказать, что между этими веществами устанавливается более глубокая аналогия.

Насколько нам известно, описанные опыты являются первыми примерами перекристаллизации твердой метастабильной фазы под влиянием изоморфных затравок. В отношении пересыщенных растворов такое «заражение» изоморфными затравками давно известно⁽⁶⁾. Таким образом, получено еще одно опытное подтверждение аналогии между процессом кристаллизации из пересыщенного раствора и процессом перекристаллизации при переходе твердых метастабильных модификаций.

Практические выводы, которые можно сделать из этих фактов, касаются условий хранения металлического чистого олова, а также способа препартивного получения серого олова.

Выражаю глубокую признательность акад. А. Ф. Иоффе за предложенную тему, моему руководителю А. П. Обухову за помощь в работе и В. П. Жузе за ценные указания.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
20 V 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Р. К. Эванс, Введение в кристаллохимию, 1948, стр. 195, 36, 95. ² А. В. Шубников, Е. Е. Флинт и Г. В. Бокий, Основы кристаллографии, 1940, стр. 221.
³ Н. Г. Grimm, Zs. f. Elektrochem., 28, 75 (1922). ⁴ Strukturbericht 1913 – 1928, S. 77 и 112. ⁵ Л. Паулинг, Природа химической связи, 1947. ⁶ В. Д. Кузнецов, Физика твердого тела, 1, 1937, стр. 68. ⁷ Б. Ф. Ормонт, Структура неорганических веществ, 1950.