

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. А. ЛЕСКОВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
НИТРАТА АММОНИЯ**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 27 V 1952)

Ранее нами отмечалось влияние различия структур и молекулярных объемов полиморфных фаз на пластичность нитрата аммония (1). В настоящей работе излагаются результаты экспериментального исследования по термическому расширению нитрата аммония, изменению давления в зависимости от температуры и сжимаемости отдельных модификаций в изотермических условиях. Основное внимание уделялось измерению давлений, возникающих в результате полиморфного превращения NH_4NO_3 при сохранении его объема постоянным. При исследовании мы исходили, как и в предыдущей работе, из известных стабильных модификаций α (ниже -18°), β (от -18 до $32,1^\circ$) и γ (от $32,1$ до $84,2^\circ$) и др. Для проведения данного исследования нами был сконструирован прибор (рис. 1) *, позволяющий производить вышеуказанные измерения. Прибор основан на принципе двустороннего перемещения поршней 2 и 3 (рис. 1). Измерение малых перемещений поршней достигалось с помощью рычажной системы 4, соединяющейся с поршнем 2 и индикатором 5. Отношение плеч рычага было подобрано 1:5, что позволило увеличить чувствительность стандартного индикатора с 10 до 2 μ . Точность измерения малых перемещений поршней, таким образом, практически достигала 0,001 мм.

Температура нагревания и охлаждения испытуемого образца определялась с помощью сконструированной нами контактной термопары (медь — константан), соединявшейся в нескольких узлах с деталями прибора контактами из тех же материалов (меди и константана), что позволило избежать добавочных термоэлектрических токов. С помощью такой термопары мы имели возможность измерять температуру непосредственно нагревавшегося вещества. Испытание контактной термопары показало удовлетворительные результаты, не отличающиеся от получаемых при применении обычной, неконтактной термопары.

С помощью нашего прибора сначала было произведено исследование термического расширения нитрата аммония в интервале температур от 20 до 60° . Результаты измерений изображены на рис. 2, где приведены кривые зависимости от температуры испытания $\Delta V = V_t - V_0$ (V_0 — исходный объем, V_t — объем при температуре испытания).

Для данных опытов бралась навеска 5 г чистого порошкообразного NH_4NO_3 и спрессовывалась под давлением 5000 кг/см^2 методом двустороннего сжатия (2). Спрессованный цилиндрический брикет имел диаметр 12,25 мм и высоту 25 мм. Плотности брикетов получались от 1,725 до 1,728; большей плотности мы не могли достигнуть, так как увеличение давления до 8000 — 10000 кг/см^2 вызывало заметное уменьшение плотности вследствие упругого последействия деформированной массы вещества. Кривая 1 на рис. 2 имеет два резких излома в точках

* Прибор изготовлен механиком Н. Н. Музыкантовым.

a и b , соответствующих началу и концу полиморфного перехода β -формы в γ -форму, сопровождающегося увеличением молекулярного объема. Среднее значение увеличения объемного расширения для серии образцов NH_4NO_3 при переходе β -формы в γ -форму в условиях нормального давления достигало 6,5%.

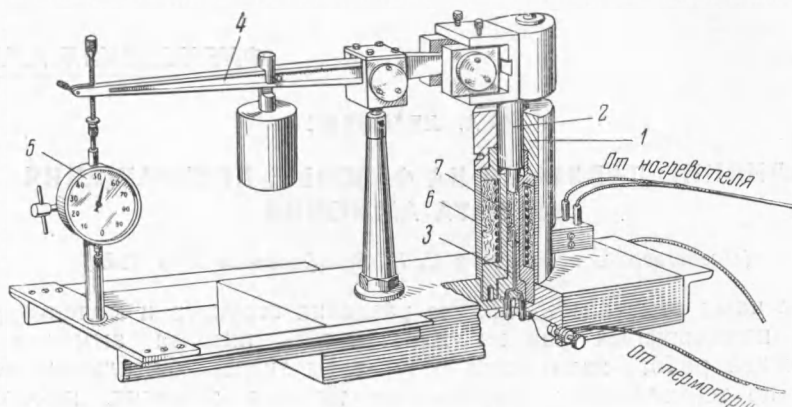


Рис. 1. Прибор для измерения объемов твердого вещества при разных давлениях и температурах. 1 — цилиндр, 2, 3 — поршни, 4 — рычаг, 5 — индикатор, 6 — нагреватель, 7 — образец

С помощью этого же прибора было произведено исследование изменения давления, возникающего при превращении вещества, в зависимости от температуры при постоянном объеме.

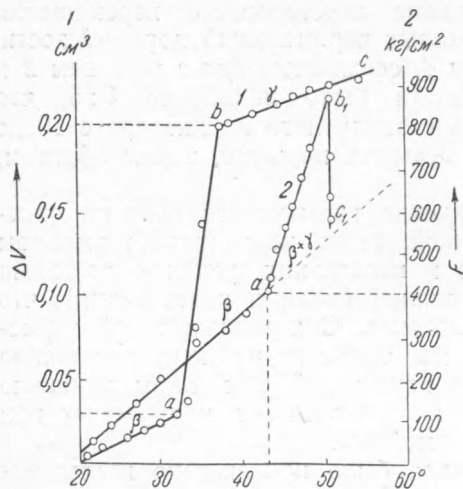


Рис. 2. График фазового превращения NH_4NO_3 в обычных условиях и под давлением. 1 — кривая изменения объема с температурой, 2 — кривая изменения давления с температурой

измерения давления при этом был использован механический пресс с рычажным противозрузом, преимущество которого перед гидравлическим состоит в том, что с его помощью можно производить при заданных величинах давления наблюдения за изменением давления, обусловленным превращением испытуемого вещества.

Для этих исследований нами брались навески по 4 г химически чистого NH_4NO_3 , которые после предварительного спрессования под давлением 5000 kg/cm^2 имели высоту 19,15 мм и поперечное сечение $1,133 \text{ cm}^2$. Образец, находящийся в приборе, ставился под пресс и обжимался давлением $50-70 \text{ kg/cm}^2$. Сначала при включении электронагревателя, нагревающего вещество со скоростью $1^\circ/\text{мин}$, производились наблюдения

над повышением температуры по гальванометру, изменением объема по индикатору и повышением давления по динамометру прессы. Образец NH_4NO_3 , увеличивавшийся в объеме, приводился время от времени к первоначальному объему дополнительным давлением (с учетом поправок на расширение прокладок), что достигалось медленным вращением механической передачи прессы вручную. Таким образом были получены воспроизводимые данные при трехкратных измерениях по изменению давления

в зависимости от температуры при постоянном объеме. Результаты этих измерений приведены на рис. 2, 2. Как видно из кривой, вначале давление с изменением температуры изменяется линейно, затем наблюдается крутой подъем кривой от точки a_1 до максимума в точке b_1 и, наконец, резкое падение ее до точки c_1 . В целом кривая 2 характеризует превращение β - в γ -форму нитрата аммония под влиянием температуры от точки a_1 до b_1 и обратный переход $\gamma \rightarrow \beta$ под действием давления от b_1 до c_1 .

Полиморфный переход нитрата аммония из формы β в форму γ под давлением изучал Бриджмен (3), пользовавшийся в своих опытах гидравлическим прессом. Он нашел смещение температуры фазового равновесия $\beta \rightleftharpoons \gamma$ от $32,1^\circ$ при нормальном давлении до $60,8^\circ$ при давлении 800 кг/см^2 . Данные Бриджмена вошли в учебные руководства по гетерогенным равновесиям. В отличие от Бриджмена, Енеке (4) делал попытку исследовать изменение полиморфных фаз NH_4NO_3 под влиянием температуры и давления, однако его данные представляют меньший интерес как в отношении экспериментальной методики, так и в отношении интерпретации полученных им результатов. Следует отметить, что данные по изменению температуры начала перехода β - в γ -форму в зависимости от давления, полученные нами и Бриджменом разными методами, находятся в хорошем согласии: превращение NH_4NO_3 начинается под давлением 400 кг/см^2 по Бриджмену при $45,1^\circ$, а по нашим данным — при $43,0^\circ$. Однако это приблизительное совпадение имеет место только в начале перехода, в точке a_1 . Дальнейшего же хода кривой превращения Бриджмен не изучал. Излом кривой 2 (рис. 2) в наших опытах выражает кинетику процесса перехода. Очевидно, в процессе нагревания имеет место интенсивное превращение β -формы в γ -форму, сопровождающееся увеличением молекулярного объема и, соответственно, резким подъемом кривой давления от точки a_1 до точки b_1 . В точке b_1 , отвечающей температуре 50° и давлению 875 кг/см^2 , равновесие фаз смещается в обратном направлении, т. е. в направлении фазового перехода γ -формы в β -форму с уменьшением молекулярного объема и понижением давления до точки c_1 . Как видно из хода кривой, давление в точке c_1 приближается к пунктирной линии, являющейся продолжением производной dF/dT для β -формы. Таким образом, получен как бы замкнутый треугольник $a_1b_1c_1$, отвечающий области температуры и давления, в которой обе модификации NH_4NO_3 могут находиться в виде смеси.

Результаты, полученные нашим методом, находятся в соответствии с диаграммой состояния $p-T$ для нитрата аммония, построенной по данным Бриджмена (3), Люссана (5) и Тамманна (6). Однако необходимо указать, что процессы, обусловленные полиморфными превращениями, в общем сложны, а нитрат аммония под давлением в этом отношении мало изучен. Поэтому мы считаем наши данные по исследованию изменения давления как функции температуры при постоянном объеме только качественными, проливающими свет на некоторые процессы давления истечения твердых тел и релаксации упругих напряжений.

Наблюдавшееся падение давления во времени протекало при постоянной температуре 50° и, в сущности, сводилось к релаксации напряжений, обусловленной полиморфным переходом γ -формы в β -форму. Это оказалось подтверждением ранее высказанного нами (7) положения о том, что процесс релаксации может протекать также в изотермических условиях за счет полиморфных переходов веществ, сопровождающихся уменьшением молекулярных объемов.

В связи с вышеизложенным представляло интерес исследование сжимаемости отдельно β - и γ -форм в изотермических условиях. Это исследование произведено на том же приборе (рис. 1) для β -формы при 25° , а для γ -формы при 50° . Для опытов бралась навеска 4 г нитрата аммония, имевшая в спрессованном виде высоту $19,2 \text{ мм}$ и площадь

поперечного сечения $1,133 \text{ см}^2$. Сжимаемость определялась в интервале давлений от 100 до 5000 кг/см^2 .

Опытные данные по определению разности объемов ΔV , определяемых как $V_0 - V_1$, где V_0 — объем при обычном давлении и V_1 — при повышенном давлении, были использованы для построения диаграммы (см. рис. 3). Разность объема ΔV в зависимости от давления представлена для β -формы кривой 1 и для γ -формы — кривой 2. Как видно из графика рис. 3, сжимаемость β -формы находится в линейной зависимости от давления, тогда как кривая для γ -формы имеет два излома — в точках *a* и *b*. Это объясняется тем, что под давлением 875 кг/см^2 наступает изменение равновесия различных кристаллических групп в направлении перехода γ -формы в β -форму, полностью завершающегося под давлением около 1200 кг/см^2 . Полученные нами таким образом данные вполне соответствуют некоторым термодинамическим исследованиям (⁸, ⁹).

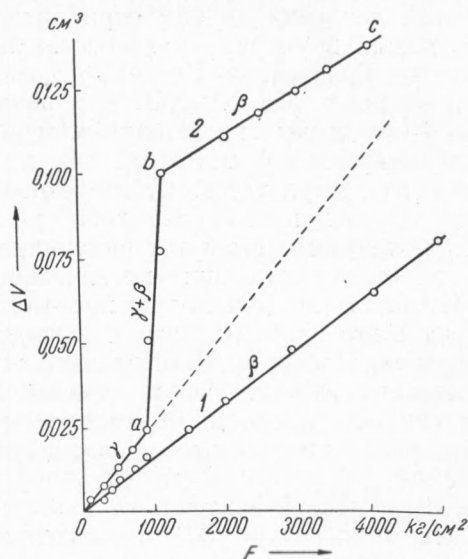


Рис. 3. График сжимаемости полиморфных фаз NH_4NO_3 . 1 — для β -формы, 2 — для γ -формы

Сопоставление кривых рис. 2 и 3 позволяет сделать вывод, что процесс перехода нитрата аммония из β -формы в γ -форму, совершающийся при постоянном давлении под влиянием температуры, соответственно подобен такому же обратному процессу перехода γ -формы в β -форму, совершающемуся в изотермических условиях под действием давления. Относительное изменение молекулярного объема γ -формы по отношению к β -форме в этих условиях достигало 3,5%.

Это, однако, не противоречит указанным выше значениям теплового расширения при обычном давлении, так как в том случае при нагревании происходило не только изменение молекулярных объемов различных видов элементарных кристаллов, но протекала и остаточная деформация всего кристаллического конгломерата с образованием пористости.

Данное исследование и ряд подобных наблюдений, проведенных нами при изучении других неорганических и органических веществ, позволяют нам сделать более общее заключение о том, что, повидимому, не все процессы истечения твердых тел в различных областях температур и давлений можно рассматривать только с механической стороны; в ряде случаев под давлением в изотермических условиях могут проявляться изменения в равновесиях различных видов кристаллических групп одних и тех же веществ, с переходом их в другие полиморфные фазы с меньшим молекулярным объемом.

Поступило
15 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. А. Лескович, ДАН, 79, № 2, 257 (1951). ² И. А. Лескович, Изв. АН СССР, ОТН, № 8, 1230 (1951). ³ P. Bridgman, Proc. Am. Acad. Arts. Sci., 51, 581 (1916). ⁴ E. Jänecke, Zs. f. phys. Chem., 90, 257, 280, 313 (1915). ⁵ S. Lussana, Nuovo Chim., (4), 1, 105 (1895). ⁶ G. Tamman, Zs. f. phys. Chem., 82, 172 (1913). ⁷ И. А. Лескович, Изв. СФХА, 20, 29 (1950). ⁸ А. Ф. Капустинский, Сборн. АН СССР, посвящ. В. И. Вернадскому, 1, 1936, стр. 47. ⁹ А. Ф. Капустинский, ДАН, 48, № 4, 280 (1945).