

УДК 548.1

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$

Иванов В.В.

АО ОКБ «ОРИОН», Новочеркасск, e-mail: valivanov11@mail.ru

Экспериментально и теоретически изучена серия ромбических твердых растворов замещения в системе $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$: Pmnm ($z = 2, 0 < x < 0,02$), Pmn2₁ ($z = 2, 0,02 < x < 0,04$), Pccn ($z = 8, 0,11 < x < 0,18$), Pmna ($z = 8, 0,18 < x < 0,25$), Pnna ($z = 8, 0,26 < x < 0,34$). Установлена цикличность изменения характеристик структурной разупорядоченности (позиционной и ориентационной) в катионной и анионной подрешетках ромбических структур при изменении состава растворов. Экспериментально обнаружено состояние фазовой разупорядоченности в системе растворов $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$ – морфотропные области (Pmn2₁+Pccn, $0,05 < x < 0,10$) и (Pnna+P31m, $0,35 < x < 0,75$). Образование ромбоэдрических фаз в морфотропных областях в результате распада соответствующих твердых растворов приводит к автогомогенизации смеси фаз в объеме образцов и улучшению свойств аммоний содержащих твердых растворов как компонентов высокоэнергетических конденсированных систем.

Ключевые слова: твердые растворы, кристаллическая структура, структурная разупорядоченность, фазовая разупорядоченность, высокоэнергетические конденсированные системы

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУР ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$

Ivanov V.V.

J-SC SDTU «ORION», Novocherkassk, e-mail: valivanov11@mail.ru

Series of the rhombic solid solutions of substitution in $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$ system: Pmnm ($z = 2, 0 < x < 0,02$), Pmn2₁ ($z = 2, 0,02 < x < 0,04$), Pccn ($z = 8, 0,11 < x < 0,18$), Pmna ($z = 8, 0,18 < x < 0,25$) and Pnna ($z = 8, 0,26 < x < 0,34$) was experimentally and theoretically studied. The cyclic character of the alteration of structural disordering characteristics (positional and orientation) into both cationic and anionic sublattices of the rhombic structures by changing of composition of the solution was fixed. The phase disordering state in solutions system $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$ – availability of the next morphotropic regions (Pmn2₁+Pccn, $0,05 < x < 0,10$) and (Pnna+P31m, $0,35 < x < 0,75$) was experimentally discovered. The formation facts of the rhombohedral phases into morphotropic regions as a result of disintegration of the corresponding solid solutions are leads to auto homogeneous of the phases mixture in volume of the samples and to properties improvement of the $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ contained solid solutions as a components of the high-energetically condensed systems.

Keywords: solid solutions, crystal structure, structural disordering, phase disordering, high-energetically condensed systems

Образование гетеродесмических структур возможно в солевых системах, содержащих склонные к ориентационному упорядочению и разупорядочению анионы NO_2^- , ClO_2^- , BO_3^{3-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_3^{2-} , ClO_4^- , BrO_4^- , IO_4^- и катионы NH_4^+ [1, 2]. Полиморфные модификации нитрата аммония, а именно: кубическая I (Pm3m), тетрагональная II (P4₂mc), ромбические III (Pbmn) и IV (Pmnm), тетрагональная или ромбическая V (P4₂ или Pccn) изучены достаточно подробно [3–12]. Однако, результаты изучения изоморфизма замещения в цезийсодержащей системе не позволяют определить границы существования твердых растворов $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$ (Pmnm и Pccn-фаз) [6, 12, 14]. Не изучены возможность образования других разупорядоченных и частично упорядоченных твердых растворов на основе нитрата аммония а также механизмы их морфотропных превращений. Кроме того, неоднозначны сведения о кристаллической структуре нитратов цезия и о структурах твердых растворов на их основе при комнатной температуре. В зависимости от степени изученности ориентационной упорядоченности

тригональных анионов NO_3^- структура их P31m или P3₁₍₂₎12 [15].

Моделирование структур

В системах нитрат аммония – нитрат щелочного металла моделирование возможных структур твердых растворов осуществляется в предположении либо сохранения ячейки Браве, либо знания конкретного структурного механизма фазового превращения базовой структуры [16]. Алгоритм моделирования может быть представлен следующим образом:

а) выбор исходных фрагментов и анализ их возможных степеней свободы (вращений и смещений) в пределах допустимых изменений структурной разупорядоченности (позиционной – для катионов и ориентационной – для анионов),

б) моделирование структур,

в) отбор тех вариантов структур, для которых изменения структурной разупорядоченности соответствуют предполагаемой ячейке Браве или предполагаемому структурному механизму фазового превращения,

г) выбор варианта структуры, соответствующего экспериментальным данным

комплекса методов физико-химического анализа.

Результаты моделирования структур твердых растворов в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CsNO}_3$ [18–

22] приведены в таблице. Там же указаны экспериментально зарегистрированные и идентифицированные фазы твердых растворов $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$ и их характеристики.

Характеристики твердых растворов $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$

Интервалы параметра x	Результаты моделирования	Эксперимент Пр. гр.	Занятые позиции Уайкова
0–0,02	$\text{Pmmm}(z=2)^*$	$\text{Pmmm}(z=2)$	$\text{NH}_4^+, \text{Cs}^+ - 2(\text{a})$ $\text{NO}_3^- - 2(\text{a})$
0,02–0,04	$\text{Pmn}2_1(z=2), \text{P}2_12_1(z=2), \text{P}2_1/\text{m}(z=2), \text{P}2(z=2), \text{P}2_1(z=2), \text{Pmm}2(z=2), \text{Pm}(z=2), \text{P}1(z=2)$	$\text{Pmn}2_1(z=2)$	$\text{NH}_4^+, \text{Cs}^+ - 2(\text{a})$ $\text{NO}_3^- - 2(\text{a})$
0,11–0,18	$\text{Pccn}(z=8)^*$	$\text{Pccn}(z=8)$	$\text{NH}_4^+, \text{Cs}^+ - 8(\text{e})$ $\text{NO}_3^- - 4(\text{c})+4(\text{d})$
0,18–0,25	$\text{Pnnm}(z=8), \text{Pmma}(z=8), \text{Pnna}(z=8), \text{Pmna}(z=8)^*$	$\text{Pmna}(z=8)$	$\text{Cs}^+, \text{NH}_4^+ - 2(\text{a})+2(\text{d})$ $\text{NH}_4^+ - 4(\text{h})$ $\text{NO}_3^- - 8(\text{i})$
0,26–0,34	$\text{Pnnm}(z=8), \text{Pmma}(z=8), \text{Pnna}(z=8)$	$\text{Pnna}(z=8)$	$\text{Cs}^+, \text{NH}_4^+ - 4(\text{b})$ $\text{Cs}^+ - 4(\text{a})$ $\text{NO}_3^- - 8(\text{e})$
0,75–0,98	$\text{P}31\text{m}(z=9)^*$	$\text{P}31\text{m}(z=9)$	$\text{Rb}^+, \text{NH}_4^+ - 1(\text{a})+2(\text{b})+2.3(\text{c})$ $\text{NO}_3^- - 2.1(\text{a})+2.2(\text{b})+3(\text{c})$
0,98–1,00	$\text{P}3_{1(2)}12(z=9), \text{P}3(z=9), \text{P}3_{1(2)}(z=9)$	$\text{P}3_{1(2)}12(z=9)$	$\text{Rb}^+, \text{NH}_4^+ - 3.3(\text{a})$ $\text{NO}_3^- - 3.3(\text{b})$

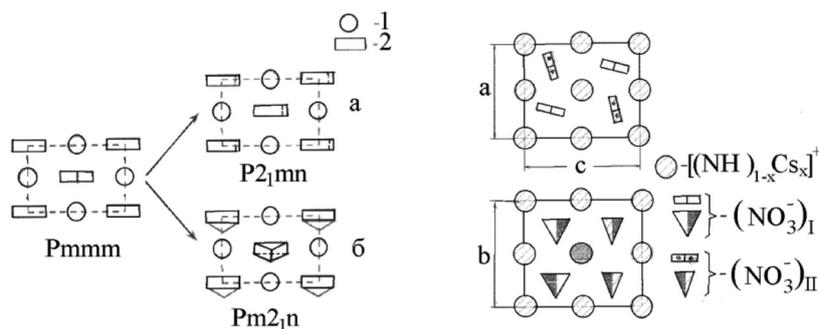


Рис. 1. Два варианта непрерывного фазового превращения $\text{Pmmm} \rightarrow \text{Pmn}2_1$ (обозначения: 1 – $(\text{NH}_4)_x\text{Cs}^+$, 2 – NO_3^-) и идеализированное изображение структуры разупорядоченного твердого раствора $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$ ($0,11 < x < 0,18$) (Pccn -фаза) [18, 19]

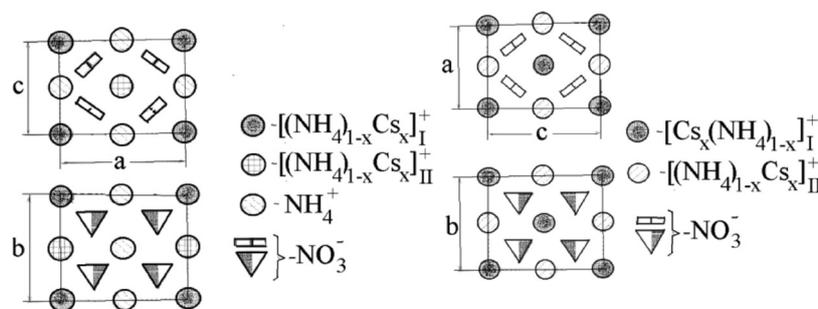


Рис. 2. Идеализированные изображения структур ромбических фаз Pnna и Pnna для твердых растворов $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$ (области существования $0,18 < x < 0,25$ и $0,26 < x < 0,34$, соответственно) [20, 21]

Установлена цикличность изменения характеристик структурной разупорядоченности (позиционной и ориентационной) соответственно в катионной и анионной подрешетках ромбических структур серии твердых растворов $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$ [23]. Ориентационная компонента разупорядоченности максимальна при $x = 0$; 0,5 и 1, в то время как позиционная составляющая разупорядоченности минимальна. Идеализированные изображения некоторых структур твердых растворов на основе нитрата аммония приведены на рис. 1–2. Результаты сравнительного анализа этих структур подтверждают положение о гомологичности влияния изоморфизма и полиморфизма на структурные состояния неорганических веществ.

Во всех случаях совместный анализ результатов моделирования и экспериментальных физико-химических данных по концентрационным зависимостям параметров элементарных ячеек и пикнометрической плотности позволяет однозначно идентифицировать образующиеся фазы твердых растворов замещения [18–22].

Выводы

В образцах твердых растворов системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{CsNO}_3$ экспериментально зарегистрировано состояние структурно-фазовой разупорядоченности, которое заключается в наличии морфотропных областей ($\text{Pmc}_2 + \text{Pccn}$) и ($\text{Pnna} + \text{P31m}$). Пары морфотропных фаз в каждой области отличаются друг от друга концентрацией аммонийсодержащей компоненты и имеют различную структуру. Однако сам факт их образования в результате распада соответствующих твердых растворов приводит к автогомоенизации этих фаз в объеме образцов и улучшению свойств аммоний-содержащих твердых растворов как компонентов смесевых конденсированных систем.

Список литературы

1. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. – М.: МГУ, 1987. – 276 с.
2. Нараи-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. – Будапешт: АН Венгрии, 1969. – 504 с.
3. Технология аммиачной селитры. / Под ред. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
4. Choi C.S., Prask H.J. Single-Crystal neutron diffraction study of Ammonium Nitrate Phase III. // *Acta Cryst. B.*, 1982. – V. 38. – P. 2324–2328.
5. Choi C.S., Mapes J.E., Prince E. The structure of ammonium nitrate (IV) // *Acta Cryst. B.*, 1972. – V. 28. – P. 1357–1361.
6. Harju M.E.E. Transition parth selection between amonium nitrate solid phase IV, II and I. // *Ann. Acad. Sci. Fenn. A2*, 1994. – № 253. – P. 1–39.

7. Engel W., Charbit P. Thermal analysis of ammonium nitrate with energetic-disproves X-ray diffraction. // *J. Therm. Anal.*, 1978. – V. 13. – P. 275–281.

8. Fernandes J.R., Ganguly S., Rao C.N.R. Infrared spectroscopic study of the phase transitions in CsNO_3 , RbNO_3 and NH_4NO_3 . // *Electrochim. Acta*, 1979. – V. 35A. – P. 1013–1020.

9. Seliger J., Zagar V., Blinc R. ^{14}N , NQR study of the atructural phase transitions in NH_4NO_3 . // *Z. Phys. B.*, 1989. – V. 77, № 3. – P. 439–443.

10. Anderson-Altman K.L., Grant D.M. A solid state ^{15}N , NMR study of the phase transitions in ammonium nitrate. // *J. Phys. Chem.*, 1993. – V. 97, № 42. – P. 11096–11102.

11. Ahtee M., Smolander K.J., Lucas B.W., Hewat A.W. The structure of the low-temperature phase V of ammonium nitrate, ND_4NO_3 . // *Acta Cryst. C.*, 1983. – V. 39. – P. 651–655.

12. Deimlthg A., Engel W., Eisenreich N. Phase transition of ammonium nitrate doped with alkali nitrates. // *J. Therm. Anal.*, 1992. – V. 38, № 4. – P. 843–853.

13. Pacanowsky E.J., Hillstrom W.W. Vande Kieft J. Development of the double direct process. // *J. Hazard. Mater.*, 1983. – V. 7, № 3. – P. 233–246.

14. Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ – М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. – 968 с.

15. Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. – 204 с.

16. Дубнов Л.В. Бахаревич Н.С. Зоманов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. – М.: Недра, 1988. – 358 с.

17. Иванов В.В., Вязенова И.А., Шаповалов А.В., Таранушич В.А. Рентгенографическое исследование и моделирование твердых растворов в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{CsNO}_3$. 1. Разупорядоченные твердые растворы замещения $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$ ($0 < x < 0,04$). // Новочерк. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск, 1998. – 16 с. – Деп. в ВИНТИ 04.08.98, № 2502-B98.

18. Иванов В.В., Вязенова И.А., Шаповалов А.В., Таранушич В.А. Рентгенографическое исследование и моделирование твердых растворов в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{CsNO}_3$. 2. Разупорядоченные твердые растворы замещения $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$ ($0,11 < x < 0,17$). // Новочерк. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск, 1998. – 17 с. – Деп. в ВИНТИ 04.08.98, № 2501-B98.

19. Иванов В.В., Вязенова И.А., Шаповалов А.В., Таранушич В.А. Рентгенографическое исследование и моделирование твердых растворов в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{CsNO}_3$. 3. Частично упорядоченные твердые растворы замещения $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$ ($0,17 < x < 0,25$). // Новочерк. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск, 1998. – 20 с. – Деп. в ВИНТИ 04.08.98, № 2500-B98.

20. Иванов В.В., Вязенова И.А., Шаповалов А.В., Таранушич В.А. Рентгенографическое исследование и моделирование твердых растворов в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{CsNO}_3$. 4. Частично упорядоченные твердые растворы замещения $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$ ($0,26 < x < 0,34$). // Новочерк. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск, 1998. – 24 с. – Деп. в ВИНТИ 17.08.98, № 2598-B98.

21. Иванов В.В., Вязенова И.А., Шаповалов А.В., Таранушич В.А. Рентгенографическое исследование и моделирование твердых растворов в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{CsNO}_3$. 5. Разупорядоченные ромбоэдрические твердые растворы замещения $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$ ($0,73 < x < 1$). // Новочерк. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск, 1998. – 20 с. – Деп. в ВИНТИ 04.12..98, № 3535-B98.

22. Иванов В.В., Шаповалов А.В., Таранушич В.А. Рентгенографическое исследование и моделирование твердых растворов в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{CsNO}_3$. 6. Кристаллохимические особенности твердых растворов замещения $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x\text{NO}_3$ ($0 < x < 1$). // Новочерк. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск, 1998. – 15 с. – Деп. в ВИНТИ 04.12..98, № 3541-B98.