

УДК 548.1

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

Иванов В.В.

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

Экспериментально и теоретически изучена серия ромбических твердых растворов замещения в системах $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x\text{NO}_3$: Pmmn ($z = 2, 0 < x < 0,06$), $P2_12_12$ ($z = 2, 0,06 < x < 0,24$), Fdd2 ($z = 32, 0,37 < x < 0,50$), Pmm2 ($z = 32, 0,50 < x < 0,56$). Установлена цикличность изменения характеристик структурной разупорядоченности (позиционной и ориентационной) в катионной и анионной подрешетках ромбических структур при изменении состава растворов. Экспериментально зарегистрировано состояние объемной фазовой разупорядоченности в системе растворов $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x\text{NO}_3$ – морфотропные области ($P2_12_12$ +Fdd2, $0,25 < x < 0,36$) и (Fmm2+P31m, $0,57 < x < 0,81$). Образование ромбоэдрических фаз в морфотропных областях приводит к автогомогенизации смеси фаз в объеме образцов и улучшению свойств аммонийсодержащих твердых растворов как компонентов высокоэнергетических конденсированных систем.

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

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

Ivanov V.V.

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

Series of the rhombic solid solutions of substitution in $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x\text{NO}_3$ system: Pmmn ($z = 2, 0 < x < 0,06$), $P2_12_12$ ($z = 2, 0,06 < x < 0,24$), Fdd2 ($z = 32, 0,37 < x < 0,50$), Pmm2 ($z = 32, 0,50 < x < 0,56$) 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 $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x\text{NO}_3$ – availability of the next morphotropic regions ($P2_12_12$ +Fdd2, $0,25 < x < 0,36$) and (Fmm2+P31m, $0,57 < x < 0,81$) 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

Главное внимание уделяется образованию фазово-разупорядоченного состояния, в котором компоненты твердого раствора разупорядочены по двум и более фазам, отличающимся в общем случае химическим составом и кристаллической структурой. Практически в любой оксидной системе возможно образование частично и полностью разупорядоченных твердых растворов, состояния которых можно охарактеризовать как структурно разупорядоченные. Наличие на T,x-диаграмме морфотропных областей, где характерна фазовая разупорядоченность, а также линейных элементов и мультикритических точек, в которых реализуется структурно-фазовая разупорядоченность, существенно дополняет картину фазово-разупорядоченного состояния в системе. Интерес исследователей к твердым растворам замещения вызван тем, что проявляемые ими диагностические свойства могут быть экстремальны, когда они находятся в фазово-разупорядоченном состоянии, и регулируемыми благодаря возможности целенаправленного непрерывного изменения химического состава.

Для гетеродесимических структур характерно наличие структурного фрагмента

в виде групп атомов (комплексных катионов или анионов). При внешних воздействиях в этих структурах возможны полиморфные или морфотропные фазовые превращения, сопровождающиеся изменением симметрии кристаллической решетки [1]. При наличии в структуре структурного фрагмента несферической формы наиболее вероятными являются фазовые превращения второго рода или превращения первого рода, близкие ко второму [1, 2]. Образующиеся в результате таких превращений кристаллические структуры настолько близки к исходной, что практически не обнаруживаются прямыми экспериментальными методами. В качестве примера можно отметить структуры твердых растворов на основе нитрата аммония, которые образуются в морфотропном ряду кальцит – арагонит – нитрат рубидия [1] (рис. 1). Данный морфотропный ряд включает в себя вещества, содержащие одинаковые по строению комплексные тригональные анионы (NO_3^- , CO_3^{2-} , BO_3^{3-}) [1].

Для идентификации подобных структур необходимо знать размеры и конфигурацию структурного фрагмента в исходной базовой структуре, определить возможные их смещения и повороты, не приводящие к суще-

ственным изменениям энергетики кристаллической решетки, провести моделирование возможных структур, используя данные физико-химического анализа, знание базовой структуры и вероятные механизмы структурных фазовых превращений [2].

Моделирование структур

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_3^{2-} , NO_3^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , SiO_4^{4-} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_4^{2-} , ClO_4^- , BrO_4^- , IO_4^- и катионы NH_4^+ [1, 2]. Полиморфные модификации нитрата аммония, а именно: кубическая I (Pm3m), тетрагональная II (P4₁mc), ромбические III (Pbmn) и IV (Pmmn), тетрагональная или ромбическая V (P4₂ или Pccn) изучены достаточно подробно [3–13]. Однако, результаты изучения изоморфизма замещения в рубидийсодержащих системах не позволяют определить границы существования твердых растворов $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x\text{NO}_3$ (Pmmn-фазы). 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 рубидия 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₎ [8, 14, 15].

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 превра-

щения базовой структуры. Алгоритм моделирования описан в [16]:

а) выбор исходных фрагментов 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 системах NH_4NO_3 – RbNO_3 [17–20] приведены в таблице. Там же указаны экспериментально зарегистрированные и идентифицированные фазы твердых растворов $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x\text{NO}_3$ и их характеристики.

Установлена цикличность изменения характеристик структурной разупорядоченности (позиционной и ориентационной) соответственно в катионной и анионной подрешетках ромбических структур серий твердых растворов $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x\text{NO}_3$. Ориентационная компонента разупорядоченности максимальна при $x = 0$; 0,5 и 1, в то время как позиционная составляющая разупорядоченности минимальна [21]. Идеализированные изображения некоторых структур твердых растворов на основе нитрата аммония приведены на рис. 2. Результаты сравнительного анализа этих структур подтверждают положение о гомологичности влияния изоморфизма и полиморфизма на структурные состояния неорганических веществ.

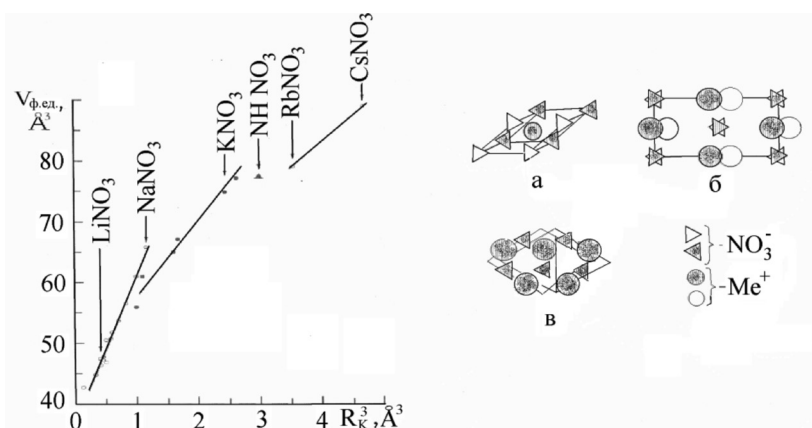


Рис. 1. Диаграмма $V_{\text{ф.ед.}} - R_{\text{к}}^3$ для членов морфотропного ряда кальцит-аргонит-нитрат рубидия и фрагменты их структур (а, б и в, соответственно)

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

Интервалы x	Результаты моделирования	Эксперимент Пр. гр.	Занятые позиции Уайкова
0–0,06	$\text{Pmnm}(z=2)^*$	$\text{Pmnm}(z=2)$	$\text{NH}_4^+, \text{Rb}^+ - 2(\text{a})$ $\text{NO}_3^- - 2(\text{a})$
0,06–0,24	$\text{Pmnm}_1(z=2), \text{P2}_12_2(z=2),$ $\text{P2}_1/m(z=2), \text{P2}_1(z=2), \text{P2}(z=2),$ $\text{Pmnm}_2(z=2), \text{Pm}(z=2), \text{P1}(z=2)$	$\text{P2}_12_2(z=2)$	$\text{NH}_4^+, \text{Rb}^+ - 2(\text{b})$ $\text{NO}_3^- - 2(\text{a})$
0,37–0,50	$\text{Fdd2}(z=32)^*, \text{Fddd}(z=32),$ $\text{F222}(z=32), \text{Fmnm}(z=32),$ $\text{Fmm2}(z=32)$	$\text{Fdd2}(z=32)$	$\text{NH}_4^+ - 2.8(\text{a})$ $\text{Rb}^+, \text{NH}_4^+ - 2.8(\text{a})$ $\text{NO}_3^- - 2.16(\text{b})$
0,50–0,56	$\text{F222}(z=32), \text{Fmnm}(z=32),$ $\text{Fmm2}(z=32)$	$\text{Fmm2}(z=32)$	$\text{NH}_4^+, \text{Rb}^+ - 16(\text{c})$ $\text{Rb}^+ - 16(\text{c})$ $\text{NO}_3^- - 2.16(\text{c})$
0,82–0,98	$\text{P31m}(z=9)^*$	$\text{P31m}(z=9)$	$\text{Rb}^+, \text{NH}_4^+ - 1(\text{a}) + 2(\text{b}) + 2.3(\text{c})$ $\text{NO}_3^- - 2.1(\text{a}) + 2.2(\text{b}) + 3(\text{c})$
0,98–1,00	$\text{P3}_{1(2)}12(z=9), \text{P3}(z=9), \text{P3}_{1(2)}(z=9)$	$\text{P3}_{1(2)}12(z=9)$	$\text{Rb}^+, \text{NH}_4^+ - 3.3(\text{a})$ $\text{NO}_3^- - 3.3(\text{b})$

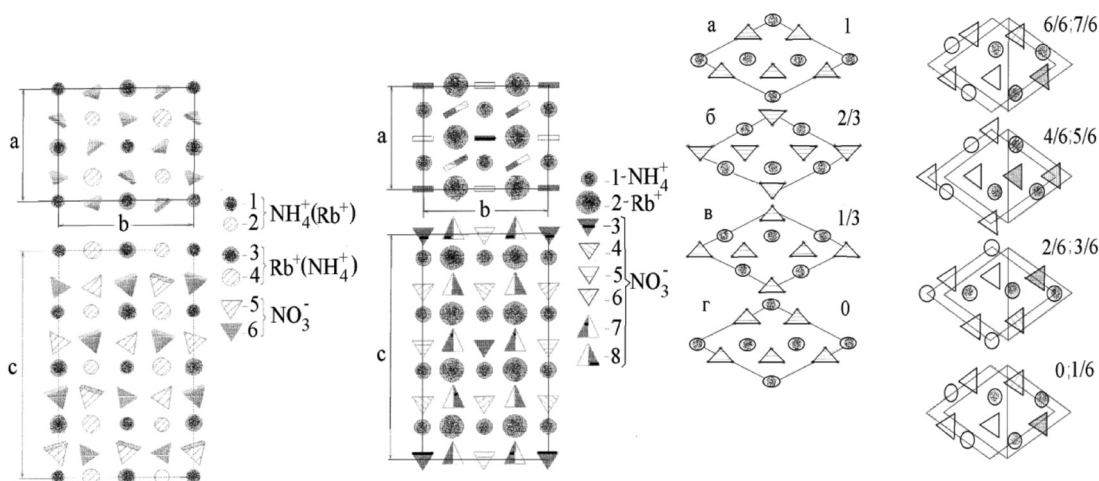


Рис. 2. Идеализированные изображения ромбических структур частично упорядоченных твердых растворов $(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x\text{NO}_3$ в области $0,37 < x < 0,50$ (Fdd2 -фаза) и $0,50 < x < 0,56$ (Fmm2 -фаза) [18, 19] и послыпное изображение ромбоэдрических фаз P31m и P3_{12} в гексагональных осях [20]

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 [17–20].

Выводы

В образцах твердых растворов системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{RbNO}_3$ экспериментально зарегистрировано состояние структурно-фазовой разупорядоченности, которое заключается в наличии морфотропных областей: ($\text{P2}_12_2 + \text{Fdd2}$) и ($\text{Fmm2} + \text{P31m}$). Морфотропные фазы 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 автогомогенизации 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. 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.

4. Theoret A., Sandorey C. Infrared spectra and crystalline phase transitions of ammonium nitrate. // *Can. J. Chem.*, 1964. – V. 42. – P. 57–62.
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 CsNO₃, RbNO₃ and NH₄NO₃. // *Electrochim. Acta*, 1979. – V. 35A. – P. 1013–1020.
9. Seliger J., Zagar V., Blinc R. ¹⁴N, NQR study of the atructural phase transitions in NH₄NO₃. // *Z. Phys. B.*, 1989. – V. 77, № 3. – P. 439–443.
10. Anderson-Altman K.L., Grant D.M. A solid state ¹⁵N, 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, ND₄NO₃. // *Acta Cryst. C.*, 1983. – V. 39. – P. 651–655.
12. Amoros J.L., Arrese F., Canut M. The structure of ammonium nitrate (V). // *Z. Kristallogr.*, 1962. – V. 117. – P. 92–107.
13. Deimlich A., Engel W., Eisenreich N. Phase transition of ammonium nitrate doped with alkali nitrates. // *J. Therm. Anal.*, 1992. – V. 38, № 4. – P. 843–853.
14. Ормонт Б.Ф. Структуры неорганических веществ – М.-Л.: ГИТТЛ, 1950. – 968 с.
15. CRC Handbok of Chemistry and Physics. 74th edition./ David R. Lide Editor-on-Chies.-Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo: CRC Press, 1994.
16. Иванов В.В. Комбинаторное моделирование вероятных структур неорганических веществ. – Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2003. – 204 с.
17. Иванов В.В., Вязенова И.А., Шаповалов А.В., Таранушич В.А. Рентгенографическое исследование и моделирование твердых растворов в системе NH₄NO₃ – RbNO₃. 1. Разупорядоченные твердые растворы (NH₄)_{1-x}Rb_xNO₃ (0 < x < 0,24). // Новочерк. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск, 1998. – 20 с. – Деп. в ВИНИТИ 23.07.98, № 2345-В98.
18. Иванов В.В., Вязенова И.А., Шаповалов А.В., Таранушич В.А. Рентгенографическое исследование и моделирование твердых растворов в системе NH₄NO₃ – RbNO₃. 2. Упорядоченные твердые растворы (NH₄)_{1-x}Rb_xNO₃ (0,37 < x < 0,50). // Новочерк. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск, 1998. – 21 с. – Деп. в ВИНИТИ 23.07.98, № 2344-В98.
19. Иванов В.В., Вязенова И.А., Шаповалов А.В., Таранушич В.А. Рентгенографическое исследование и моделирование твердых растворов в системе NH₄NO₃ – RbNO₃. 3. Упорядоченные твердые растворы (NH₄)_{1-x}Rb_xNO₃ (0,50 < x < 0,56). // Новочерк. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск, 1998. – 16 с. – Деп. в ВИНИТИ 15.07.98, № 2233-В98.
20. Иванов В.В., Вязенова И.А., Шаповалов А.В., Таранушич В.А. Рентгенографическое исследование и моделирование твердых растворов в системе NH₄NO₃ – RbNO₃. 4. Разупорядоченные ромбоэдрические твердые растворы (NH₄)_{1-x}Rb_xNO₃ (0,82 < x < 1,00). // Новочерк. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск, 1998. – 23 с. – Деп. в ВИНИТИ 15.07.98, № 2234-В98.
21. Иванов В.В., Шаповалов А.В., Таранушич В.А. Рентгенографическое исследование и моделирование твердых растворов в системе NH₄NO₃ – RbNO₃. 5. Кристаллохимические особенности твердых растворов замещения (NH₄)_{1-x}Rb_xNO₃ (0 < x < 1). // Новочерк. гос. техн. ун-т. – Новочеркасск, 1998. – 21 с. – Деп. в ВИНИТИ 04.12.98, № 3534-В98.