

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет

На правах рукописи

Бабкина Татьяна Сергеевна

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В БИНАРНЫХ
И ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ
НИТРАТА АММОНИЯ И МОЧЕВИНЫ**

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Специальность 02.00.04 – физическая химия

Научный руководитель:
доктор химических наук
Успенская И.А.

Москва – 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений и условных обозначений	5
I. Введение	7
II. Обзор литературы	12
II.1. Система $H_2O - NH_4NO_3 - (NH_4)_2SO_4$	12
II.1.1. Физико-химические свойства индивидуальных компонентов	12
Нитрат аммония NH_4NO_3 (AN)	12
Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$ (AS)	20
Смешанные соли нитрат – сульфат аммония	21
II.1.2. Фазовые равновесия в бинарных подсистемах.....	22
Система $NH_4NO_3 - (NH_4)_2SO_4$	22
Система $H_2O - (NH_4)_2SO_4$	25
Система $H_2O - NH_4NO_3$	28
II.1.3. Выводы по результатам анализа литературных данных о фазовых равновесиях в системе $H_2O - NH_4NO_3 - (NH_4)_2SO_4$	29
II.2. Система $H_2O - (NH_2)_2CO - (H_2NCO)_2NH$	30
II.2.1. Физико-химические свойства индивидуальных компонентов	30
Мочевина $(NH_2)_2CO$ (Ur)	30
Биурет $(H_2NCO)_2NH$ (Biu)	33
II.2.2. Фазовые равновесия в бинарных подсистемах.....	38
Система $(NH_2)_2CO - (H_2NCO)_2NH$	38
Система $H_2O - (H_2NCO)_2NH$	40
Система $H_2O - (NH_2)_2CO$	41
II.2.3. Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе $H_2O - (NH_2)_2CO - (H_2NCO)_2NH$	45
II.2.4. Выводы по результатам анализа литературных данных о фазовых равновесиях в системе $H_2O - (NH_2)_2CO - (H_2NCO)_2NH$	45
II.3. Система $H_2O - (NH_2)_2CO - (NH_4)_2SO_4$	46
II.3.1. Фазовые равновесия в бинарной подсистеме $(NH_2)_2CO - (NH_4)_2SO_4$	46
II.3.2. Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе $H_2O - (NH_2)_2CO - (NH_4)_2SO_4$	47
II.3.1. Выводы по результатам анализа литературных данных о фазовых равновесиях в системе $H_2O - (NH_2)_2CO - (NH_4)_2SO_4$	48
II.4. Методы построения фазовых диаграмм	48
II.4.1. Общая характеристика экспериментальных методов.....	48

II.4.2.	Общая характеристика расчетных методов	49
II.4.3.	Расчет термодинамических свойств фаз тройных систем на основании данных о граничных бинарных подсистемах	50
II.4.4.	Выводы по результатам анализа литературных данных о методах построения фазовых диаграмм	52
III.	Экспериментальная часть	54
III.1.	Очистка и паспортизация образцов	54
III.2.	Аппаратура и методики измерений.....	59
III.2.1.	Методы идентификации и характеристики соединений	59
III.2.2.	Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).....	60
III.2.3.	Термогравиметрия (ТГ).....	65
III.2.4.	Метод давления пара.....	65
IV.	Методическая часть	67
IV.1.	Методика экспериментов	67
IV.1.1.	Методики синтеза стехиометрических фаз.....	67
IV.1.2.	Пробоподготовка и исследование бинарных систем методом ДСК	68
IV.1.3.	Пробоподготовка и исследование растворов методом давления пара.....	69
IV.2.	Методика расчета.....	70
IV.2.1.	Моделирование жидкой фазы	70
IV.2.2.	Моделирование стехиометрических фаз.....	72
IV.2.3.	Оптимизация параметров модели	74
V.	Результаты и их обсуждение	75
V.1.	Система $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	75
V.1.1.	Физико-химические свойства индивидуальных компонентов	75
Нитрат аммония NH_4NO_3 (AN)	75	
Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (AS)	81	
Смешанные соли нитрат – сульфат аммония	82	
V.1.2.	Фазовые равновесия в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	92
V.1.3.	Возможность практического использования результатов исследований системы нитрат аммония – сульфат аммония.....	94
V.2.	Система $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$	97
V.2.1.	Физико-химические свойства индивидуальных компонентов	99
Мочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (Ur)	99	
Биурет $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ (Biu)	99	
V.2.2.	Фазовые равновесия в бинарных подсистемах.....	105

Система $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$: эксперимент и расчет.....	106
Система $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$: эксперимент и расчет	111
Система $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$: эксперимент и расчет	118
V.2.3. Фазовые равновесия в системе $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$	120
Построение модели и расчет фазовых равновесий	120
Проверка корректности модели	124
V.2.4. Возможность практического использования результатов исследований системы $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$	126
V.3. Система $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	128
V.3.1. Результаты измерения давления пара над растворами при температурах 25 и 35°C (298.2 и 308.2 К)	128
V.3.2. Построение термодинамической модели и расчет фазовых равновесий.....	128
VI. Основные результаты	131
VII. Выводы	132
VIII. Список литературы	133
IX. Приложение	142

Список сокращений и условных обозначений

Методы исследования:

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТА – дифференциальный термический анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

ДТГ – деривативная термогравиметрия

РФА – рентгенофазовый анализ

РСА – рентгеноструктурный анализ

РС – рамановское рассеяние

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

Вещества:

W - вода

AN – нитрат аммония

AS – сульфат аммония

Ur – мочевины

Вiu – биурет

UB – соединение $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot (\text{NH}_2\text{CO})\text{NH}$

BW – соединение $(\text{NH}_2\text{CO})\text{NH} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$

3AN·AS – соединение $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

2AN·AS – соединение $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

КАС – карбамид – аммиачная селитра

Физико-химические величины:

C_p – изобарная теплоемкость

$\Delta_c H^\circ$ - стандартная энтальпия сгорания

$\Delta_f H^\circ$ - стандартная энтальпия образования

$\Delta_{\text{subl}} H^\circ$ - энтальпия сублимации

S° - стандартная энтропия

$H_T - H_0$ – высокотемпературная составляющая энтальпии или приращение энтальпии

$\Phi^\circ(T)$ – приведенный потенциал

μ_i^0 – стандартный химический потенциал i -го компонента

R – универсальная газовая постоянная

T – температура в К

t – температура в °С

G^{ex} – избыточная энергия Гиббса

G^{id} – энергия Гиббса идеального раствора

$\Delta_{mix}G$ – энергия Гиббса смешения раствора

S^{id} – энтропия идеального раствора

x_i – мольная доля i -го компонента

γ – коэффициент активности

a – активность компонента

w – массовая доля компонента

m – моляльность раствора

Надстрочные и подстрочные индексы

mix – функция смешения

ex – избыточная величина

f – функция образования

m – плавление

tr – фазовый переход

exp – экспериментальное значение

calc – рассчитанное значение

lit – литературные сведения

Прочие обозначения:

CR – скорость охлаждения

HR – скорость нагревания

const – константа

масс.% – массовые проценты

моль.% – мольные проценты

PDF (Powder Diffraction File) – файл в базе данных, разработанной ICDD (The International Centre for Diffraction Data)

GSAS (General Structure Analysis System) – программный комплекс для расчета количественного состава смеси

TernAPI – программный комплекс для расчета фазовых диаграмм тройных систем методом выпуклых оболочек

I. Введение

Нитрат аммония и мочеви́на являются основными компонентами азотных удобрений, в частности, карбамид-аммиачной селитры (КАС). Мировая практика использования КАС доказала эффективность и целесообразность их применения; эти удобрения содержат легко усвояемый растениями азот, удобны для внесения в почву, хорошо растворяются и могут быть использованы как жидкие удобрения. Этим объясняется их широкое распространение. В последние годы мировое производство азотных удобрений стабильно растёт. При этом не прекращается поиск новых композиций на основе нитрата аммония и мочевины с целью создания комплексных удобрений, обладающих более широким спектром функциональных свойств.

Для оптимизации существующих производств, разработки новых типов удобрений, определения условий их получения и хранения необходимо располагать сведениями о фазовых равновесиях в системах разной компетентности на основе NH_4NO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}$. Традиционно эту информацию получают с использованием методов термического, фазового и химического анализа. Такой эмпирический подход вполне оправдан при изучении двух- и трёхкомпонентных систем, однако, по мере усложнения состава удобрений объём экспериментальных работ резко возрастает, в результате чего получаемый результат может оказаться неадекватен затраченным усилиям. Поэтому расчёты фазовых диаграмм, их сечений и проекций, могут стать альтернативой существующим способам получения информации о фазовых равновесиях в многокомпонентных системах, интересующих технологов. Для проведения таких расчётов необходимы аналитические зависимости энергий Гиббса фаз от температуры, состава и давления, т.е. термодинамические модели фаз. Основу построения таких моделей в многокомпонентных системах составляют параметры моделей фаз в системах малой размерности. Чем более полными и надёжными будут результаты исследования термодинамических свойств и условий равновесия в бинарных и тройных системах, тем качественнее будут прогнозы термодинамических свойств в системах большей размерности.

Объектами исследования настоящей работы были три тройные системы вода – нитрат аммония – сульфат аммония, вода – мочеви́на – биурет, вода – мочеви́на – сульфат аммония и образующие их бинарные подсистемы.

В тройной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ наибольший практический интерес представляют условия сосуществования раствора с кристаллическими фазами в области относительно низких температур, и фазовые равновесия в подсистеме нитрат аммония – сульфат аммония. В первом случае речь идет о совершенствовании технологии приготов-

ления жидких удобрений, во втором – о получении гранулированных азотных удобрений, содержащих в качестве добавки серу. В обоих случаях при этом решается одна проблема, связанная с транспортировкой и хранением нитрата аммония, – исключение или снижение его высокой взрывоопасности.

Тройная система $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ представляет интерес с точки зрения приготовления комплексных сера содержащих жидких удобрений на основе КАС, сведения о термодинамических свойствах таких трехкомпонентных растворов необходимы для моделирования систем большей размерности.

В тройной системе $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ наиболее интересной для практики является область составов вблизи мочевины с малым содержанием воды и биурета. Биурет образуется на стадии дистилляции плава синтеза карбамида или грануляции мочевины и является крайне нежелательной примесью в целевом продукте. Биурет – это яд для растений, его содержание в мочеvine строго регламентируется ГОСТами. К тому же, при его наличии мочеvinу нежелательно использовать в качестве добавок к эпоксидным смолам при получении связующих ДСП. Поэтому определение условий получения мочевины с концентрацией биурета, не превышающей заданное значение, является важной задачей технологии производства карбамида.

Целью работы было получение экспериментальных данных о свойствах фаз и фазовых равновесиях, необходимых для оптимизации условий синтеза и хранения азотных удобрений на основе нитрата аммония и мочевины. Эти данные могут быть использованы для построения термодинамических моделей и расчета фазовых диаграмм многокомпонентных систем, содержащих в числе прочих компонентов NH_4NO_3 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Реализация заявленной цели может быть представлена в виде последовательного решения следующих конкретных **задач**:

- определение и уточнение параметров стабильности индивидуальных компонентов NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ на основе результатов термоаналитических измерений;
- экспериментальное определение координат солидуса и ликвидуса в бинарных подсистемах;
- изучение свойств стехиометрических соединений, образованных нитратом и сульфатом аммония; мочевиной, биуретом и водой;

- расчет параметров термодинамических моделей фаз бинарных подсистем и проверка возможности описания свойств тройных фаз на основе бинарных параметров взаимодействия;
- расчет фазовых равновесий в бинарных и тройных системах;
- экспериментальная проверка корректности прогноза условий равновесия в системах большей компетентности с помощью определенных наборов параметров моделей и их дополнительная оптимизация при необходимости.

Экспериментальная часть работы выполнена методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и методом давления пара. Для идентификации соединений использованы методы рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализа, ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и элементного анализа. Расчёты фазовых равновесий проводились с помощью программного комплекса TernAPI, разработанного в лаборатории химической термодинамики МГУ; для определения параметров термодинамических моделей и проведения вспомогательных вычислений использован пакет программ MatLab.

Научная новизна:

В ходе исследований впервые:

- оценена температура и энтальпия плавления биурета;
- определены давления насыщенных паров над растворами систем $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$, $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$;
- получены монокристаллы $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, синтезирована стехиометрическая фаза $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH} \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$ и охарактеризована термическая устойчивость этих соединений;
- определены структуры смешанных солей $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- проведено термодинамическое моделирование фаз систем $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$, $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$, $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$, $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- рассчитаны поли- и изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$;

Получены новые данные, дополняющие и уточняющие имеющиеся в литературе сведения относительно:

- влияния различных факторов на полиморфные переходы нитрата аммония;
- координат солидуса и ликвидуса в системах $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$, $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ и границ твердых растворов в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Предложены новые методики:

- оценки энтальпии и температуры плавления биурета при сопряжении процессов его плавления и разложения;
- оценки содержания несвязанного нитрата аммония в образцах азотных удобрений методом ДСК.

На защиту выносятся:

- результаты измерений параметров фазовых переходов биурета и нитрата аммония;
- результаты экспериментального определения координат солидуса и ликвидуса в системах $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$, $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{H}_2\text{O}-(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ и границ твердых растворов в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- результаты измерения давления пара в системах $\text{H}_2\text{O}-(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$, $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$;
- методики синтеза и свойства стехиометрических фаз $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH} \cdot 0.7 \text{H}_2\text{O}$;
- определение структуры смешанных солей $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- результаты термодинамического моделирования фаз систем $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$, $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $\text{H}_2\text{O}-(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$, $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$, $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- результаты расчета изо- и политермических сечений фазовой диаграммы $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$.

Практическая значимость работы:

Полученные результаты могут быть использованы для термодинамического моделирования плава синтеза карбамида с целью оптимизации существующих и разработки новых технологий его синтеза, а также при выборе условий производства гранулированных и жидких многокомпонентных удобрений, в состав которых входят мочевины, нитрат и сульфат аммония.

Результаты работы могут быть использованы как справочные данные (Институт химии Санкт-Петербургского государственного университета, Институт сельского хозяйства и природных ресурсов Новгородского государственного университета имени Ярослава Мудрого, ФГБОУ ВПО Самарский государственный университет, НИИ Химии ННГУ им. Н.И.Лобачевского), при термодинамическом моделировании солевых систем (ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ФГБОУ ВПО Самарский государственный технический университет) и при разработке новых видов удобрений (Российский государственный аг-

рарный университет МСХА имени К.А.Тимирязева, ФГБОУ ВПО «Пермский Государственный национальный исследовательский университет», Государственное научное учреждение "Волгоградский научный, проектный и информационный центр разработки и внедрения новых удобрений и технологий в сельском хозяйстве", ОАО «ОХК «УРАЛХИМ»).

Данные РСА для смешанных солей $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ позволяют проводить их количественное определение в смесях и уже применяются для характеристики фазового состава удобрений в компании ОАО «ОХК «УРАЛХИМ». Экспресс-метод оценки содержания несвязанного нитрата аммония методом ДСК, предложенный в настоящей работе, может быть использован как альтернатива более сложному методу количественного РФА.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ 08-03-00506 («Расчеты фазовых равновесий в многокомпонентных системах методом выпуклых оболочек»), 11-03-00499 («Развитие метода выпуклых оболочек для расчетов химических равновесий и построения фазовых диаграмм тройных и четверных систем») и хоздоговоров с компанией УРАЛХИМ «Физико-химическое исследование систем на основе нитрата аммония и карбамида для оптимизации процессов получения комплексных удобрений», «Оптимизация условий получения, хранения, транспортировки и контроль качества удобрений, производимых на предприятиях компании УРАЛХИМ», «Исследование свойств новых удобрений, производимых ОАО «ОХК «УРАЛХИМ», и оптимизация условий их получения и хранения».

Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературы по теме диссертации, выполнении основного объема экспериментальной работы, связанной с получением термодинамических данных по исследуемым системам, синтезе и физико-химическом анализе стехиометрических фаз, критическом анализе и обработке данных; участии в планировании и постановке конкретных задач диссертации на всех этапах ее выполнения, в обсуждении результатов, подготовке публикаций и докладов.

Рентгеноструктурный анализ смешанных солей $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ выполнен в лаборатории направленного неорганического синтеза химического факультета МГУ к.х.н. Оленевым А.В. Расчеты фазовых диаграмм, их сечений и проекций проведены совместно с сотрудником лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ к.х.н. Восковым А.Л.

II. Обзор литературы

Нитрат и сульфат аммония, мочевины, биурет являются объектами исследования более 100 лет. Это может служить причиной возникновения иллюзий об изученности подобных веществ и систем на их основе. Однако ситуация не столь однозначная. Действительно, в начале XX века было опубликовано довольно много работ по интересующим нас веществам и равновесиям с их участием, однако, качество эксперимента, несовершенство методик анализа, наличие примесей в исходных веществах привело к тому, что «ставить точку» в изучении данных систем пока преждевременно. И лучшим свидетельством этого является непрекращающийся поток публикаций, касающихся, например, свойств нитрата аммония.

II.1. Система $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

II.1.1. Физико-химические свойства индивидуальных компонентов

Нитрат аммония NH_4NO_3 (AN)

Нитрат аммония обладает сложным полиморфизмом. В одной из первых работ [1], посвященных данной тематике, было зафиксировано 5 полиморфных модификаций в интервале температур от -18°C до 169°C при атмосферном давлении: I-кубическая, II-тетрагональная, III-орторомбическая, IV-орторомбическая, V-тетрагональная, а чуть позже авторы работы [2] опубликовали данные о шестой фазе, существующей при повышенном давлении. Все последующие работы были направлены на уточнение параметров и интервалов стабильности этих фаз. Каждая модификация существует в определенном температурном интервале, полиморфный переход одной модификации в другую сопровождается изменениями кристаллической структуры, скачкообразным изменением удельного объема, теплоемкости и энтропии (т.е. тепловыми эффектами). Пространственные группы и параметры решетки фаз представлены в Табл. II.1-1 [3].

Табл. II.1-1. Структурные данные о полиморфных модификациях AN (PDF2-ICCD, карточка 47-867)

Модификация	Пространственная группа	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
IV	Орторомбическая Pmmn	4.929	5.441	5.753
III	Орторомбическая Pbnm	7.28	7.710	5.837
II	Тетрагональная P4bm	5.706	4.916	0.8615
I	кубическая	4.358		

В Табл. II.1-2 собраны данные по термодинамическим свойствам фаз нитрата аммония. Как видно, среди исследователей нет единого мнения относительно границ существования разных модификаций и температур фазовых превращений AN.

Табл. II.1-2. Термодинамические данные фазовых переходов нитрата аммония

Переход	Температура перехода		Энтальпия перехода Дж·г ⁻¹	Метод	Ссылка
	°С	К			
V→IV	-16.7	256.5	5.8		[4]
IV→III	32.1	305.3	20.9 21.43±0.02	Кривые охлаждения	[5]
	32.3	305.5		Дилатометрия	[6]
	32.3	305.5		Рентген	[7]
	32.25	305.4		Дилатометрия	[4]
	55	328.2		Калориметрия	[8]
	(сухой)				
	35	308.2			
	(0.1% H ₂ O)				
	37	310.15	16.7	ДСК	[9]
	43-51	316.2-324.2		ДТА, рентген	[10]
	33-50	306.2-323.2		ДТА	[11]
	32.1-32.4	305.3		Дилатометрия	[12]
	40-50	313.2-323.2		Рамановское рассеяние	[13]
(монокристалл)					
32	305.2				
(поликристалл)					
32.2	305.4	21.24	ДСК	[14]	
50.3	323.5	15.11	ДСК	[20]	
III→II	84.2	357.4	22.2	Кривые охлаждения	[5]
	84.2		16.7	ДСК	[9]
	86.0	357.4	21.24	ДСК	[14]
		359.2	15.13	ДСК	[20]
II→I	125.2	398.4	49.8	Кривые охлаждения	[5]
			51.9	ДСК	[9]
	125.8	399.0	55.41	ДТА	[14]
IV→II	50	323.2		ИК-спектроскопия	[15]
	53.35	326.5	22.90	ДСК	[20] [16]

Одна из возможных схем, демонстрирующих последовательность переходов, представлена на Рис. II.1-1. Большинство авторов придерживаются данной схемы, выделяя переход IV→II как метастабильный, т.е. при определенных условиях два перехода – при 32 и 84°С – заменяются одним при 51°С.

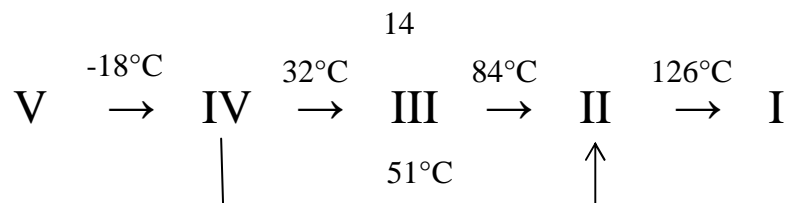


Рис. II.1-1. Схема фазовых переходов нитрата аммония

Наибольший интерес для практического применения представляет переход IV→III, которому большинство исследователей приписывает температуру 32°C. Пристальное внимание именно к этому переходу связано с проблемами хранения аммонийных удобрений, так как наличие фазового перехода в этом температурном интервале обуславливает набухание, слеживание и ухудшение внешних свойств удобрений на основе нитрата аммония при длительном хранении. При 51°C (324.2 К) фазовый переход может происходить по-разному: в зависимости от влажности образцов возможно превращение тетрагональной (II) модификации в орторомбическую (III), полученную с переохлаждением, или метастабильное превращение тетрагональной (II) в орторомбическую (IV). Метастабильное превращение II → IV было отмечено в работах, в которых эксперимент проводили с хорошо осушенными солями [17]. Среди факторов, влияющих на последовательность и температуру переходов нитрата аммония, можно отметить следующие: содержание воды, наличие примесей, термическая история образца, гранулированность и размер частиц, а также толщина образца.

Проблему установления границ существования полиморфных модификаций нитрата аммония исследователи решают, анализируя структурные данные (рентгеновский анализ с сопряженным температурным блоком), либо термическое поведение образцов (ДСК, ДТА). В литературе также представлены работы по определению изменения удельного объема нитрата аммония методом дилатометрии.

Авторы работы [6] изучали поведение нитрата аммония на петрографическом микроскопе, снабженным нагревательным элементом. Они наблюдали значительное отставание перехода IV→III, который начинался при температуре 36-40°C при повышении температуры и 28-25°C – при понижении температуры. Если обе фазы изначально присутствовали в образце, то отставание значительно сокращалось, и температура перехода была 33°C при съемке в одном направлении и 31-32°C при съемке в другом. При повышении температуры переход III→II начинался при температуре 85°C, при охлаждении возможно 2 варианта: если охлаждение началось раньше температуры 125°C, то авторы [6] наблюдали прямой переход II→III при температуре 80°C, если же образец соли охлаждали от температуры выше 125°C, то наблюдался переход II→IV при температуре 45-48°C. При

охлаждении до 0°C и дальнейшем нагревании наблюдается метастабильный переход $\text{IV} \rightarrow \text{II}$ при температуре $50\text{--}52^{\circ}\text{C}$.

В работе [8] исследовали влияние содержания воды на температуру перехода $\text{IV} \rightarrow \text{III}$. Содержание воды определяли по методу К.Фишера в автоматическом титраторе. Было показано, что температура перехода $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ является непрерывной функцией от содержания воды. Таким образом, хорошо высушенный образец нитрата аммония имеет температуру перехода 55°C , в то время как температура перехода образца с содержанием воды более 0.03 % снижается до $32\text{--}34^{\circ}\text{C}$ (Рис. II.1-2). Однако, авторы работы [14] утверждают, что небольшие содержания воды не изменяют положения пиков на ДСК-кривой.

Рентгеновский анализ в интервале температур $32\text{--}60^{\circ}\text{C}$ показал наличие только фаз IV и III , что исключает наличие метастабильного перехода $\text{IV} \rightarrow \text{II}$. На основании проделанной работы был сделан вывод о том, что переход $\text{II} \rightarrow \text{IV}$ может наблюдаться при охлаждении, но при нагревании присутствует прямой переход $\text{VI} \rightarrow \text{III}$ вне зависимости от того, при какой температуре он регистрируется (32 или 55°C).

Авторы [8] исследовали также влияние различных добавок на температуру перехода $\text{IV} \rightarrow \text{III}$. Так, было показано, что если в расплав нитрата аммония добавить 0.1 % масс. NaNO_3 , то переход наблюдался при температуре 32°C . С другой стороны, если переход был стабилизирован на 55°C добавлением 1.84 масс.% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, то дальнейшее добавление нитрата натрия не приводит к заметным изменениям температуры перехода.

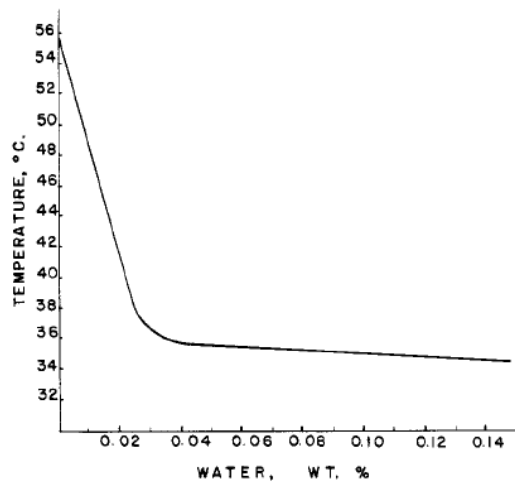


Рис. II.1-2. Зависимость температуры перехода $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ от содержания воды [8]

Влияние термической истории образца на положение пиков кривой ДСК описано в работе [9]. Эксперименты проводили в области температур от комнатной до 180°C со скоростью сканирования $10 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$. Первая съемка показала наличие четырех эффектов при температурах 32 , 80 , 125 и 169°C . Далее расплав быстро охладили жидким азотом и сняли

ДСК-кривую, на которой отсутствовал пик 80°C , что, по мнению авторов, свидетельствует о метастабильном характере перехода $\text{IV}\rightarrow\text{II}$. При повторном охлаждении до температуры ниже комнатной и съемке на нагрев исчезал пик при 32°C .

Авторы работы [10] большое внимание уделили паспортизации образца и условиям съемки ДТА. Они провели серию циклических ДТА экспериментов по нагреванию/охлаждению со скоростью $0.7\text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$, параллельно проводился рентгеновский анализ. Было показано, что при нагревании наблюдается переход $\text{IV}\rightarrow\text{III}$ при температурах $43\text{-}51^{\circ}\text{C}$, а при охлаждении переход $\text{II}\rightarrow\text{IV}$ при температуре 50°C .

В работе [15] зафиксированы четыре модификации нитрата аммония на ИК-спектрах. Несмотря на все усилия, в ходе экспериментов не удалось зарегистрировать модификацию III, даже при съемке со скоростью $1\text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Известны исследования по изучению влияния гранулированности образцов на температуру полиморфного перехода [18]. Показано, что степень гранулированности не влияет на положение максимумов пиков, но значения энтальпии превращения может изменяться. В работе [19] исследовали влияние термоциклирования и содержания влаги на температуру и тепловой эффект переходов AN. Авторы работали с нитратом аммония, полученным из расплава, охарактеризованным степенью чистоты 99.5% . Показано, что температура всех превращений уменьшается с увеличением содержания воды от 0.01 до 0.20% (Рис. II.1-3).

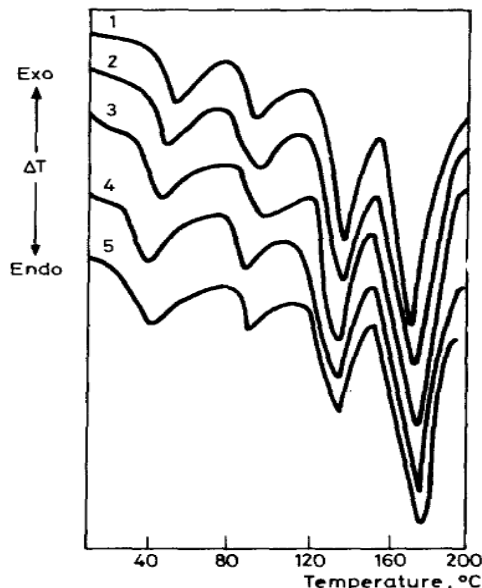


Рис. II.1-3. ДТА-кривые AN с различным содержанием влаги: 1-0.01%, 2-0.03, 3-0.1%, 4-0.87%, 5-1.21%

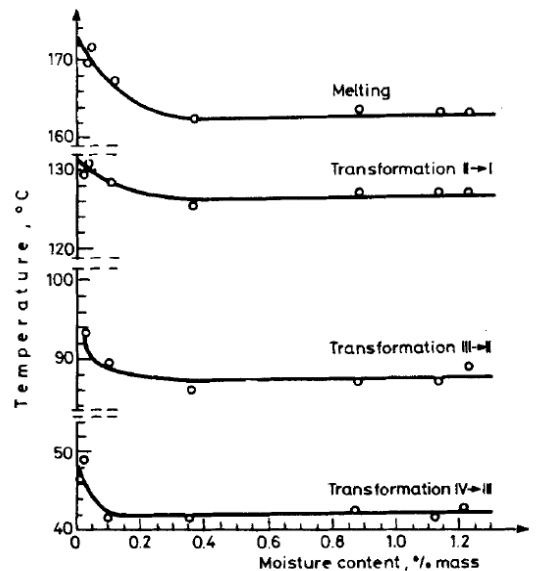


Рис. II.1-4. Зависимость температуры фазовых переходов AN от содержания влаги

Дальнейшее увеличение содержания воды не приводит к каким-либо изменениям. Обобщенные данные в виде зависимости температуры превращения от содержания влаги представлены на Рис. П.1-4.

Авторами [19] описано влияние содержания влаги на тепловой эффект перехода IV→III. Результаты, изображенные на Рис. П.1-5, подтверждают тот факт, что наличие влаги способствует осуществлению перехода IV→III.

На Рис. П.1-6 представлены данные по изменению теплового эффекта в зависимости от количества итераций термоциклирования (один цикл состоял из последовательного нагревания до 60°C, термостатирования в течение 2 часов, охлаждения до 5°C и термостатирования в течение 2 часов; после 5, 10, 15, 20, 35, 50 циклов проводили анализ ДСК). На графике видно, что тепловой эффект перехода IV→III уменьшается. Авторы объясняют это тем, что при охлаждении модификация III переходит в модификацию IV не полностью, соответственно, количество фазы IV уменьшается. Такая трактовка не вполне удовлетворительна, так как, во-первых, нет доказательств статистической значимости полученных результатов (на Рис. П.1-6 разброс значений теплового эффекта перехода IV→III достаточно велик) и, во-вторых, непонятно, изменялось ли в ходе термоциклирования содержание влаги в образцах. Последнее вполне вероятно, если учесть наблюдаемую авторами зависимость теплового эффекта превращения II→I от количества циклов. Этот переход обратим, хорошо воспроизводится, поэтому полученную зависимость можно объяснить только изменением химического состава системы в ходе опытов.

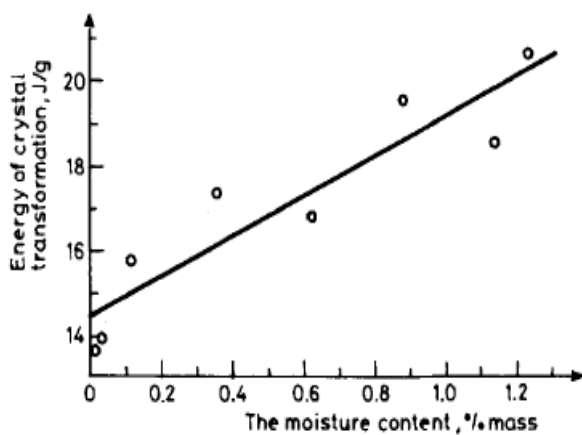


Рис. П.1-5. Тепловой эффект перехода IV→III в зависимости от содержания влаги

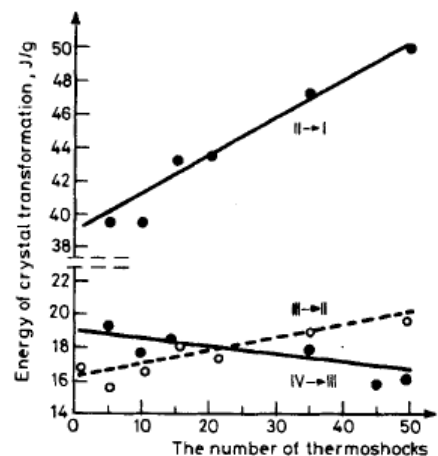


Рис. П.1-6. Зависимость теплового эффекта перехода AN от количества термоциклов для образца AN с содержанием воды 0.35%

В работе [20] авторы исследовали влияние способа приготовления образца на порядок и температуру фазовых переходов АН. Необходимо было ответить на вопрос, при каких условиях реализуются переходы IV→II и IV→III. Было приготовлено 2 серии образцов: при медленном испарении воды из раствора АН в течение 2-3 дней и из расплава при быстром охлаждении до комнатной температуры в течение 1-2 часов. Исследования проводили методом ДСК при скорости сканирования $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$ в интервале температур $25\text{-}100^{\circ}\text{C}$, содержание воды определяли по методу Фишера. Для образцов, полученных перекристаллизацией из раствора, ДСК-кривая содержит один пик при температуре 53.35°C , который авторы соотносят с переходом IV→II (Рис. II.1-7а). Содержание воды в образцах варьируется в пределах 0.2-0.4%. Для образцов, полученных из расплава, характерно появление двух эффектов при температурах 50.29 и 85.99°C , которые можно соотнести с переходами IV→III и III→II соответственно (Рис. II.1-7б). Содержание воды в образцах составляло 0.01-5%. И в первом, и во втором случае переход наблюдался в области температур 50°C , но площади пиков разные. Так, в первом случае тепловой эффект равен $22.90 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ (по данным [21] для перехода IV→II эта величина составляет $20.25\text{-}24 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$). Во втором случае, тепловой эффект равен $15.13 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$, что согласуется с результатами, полученными в работе [19].

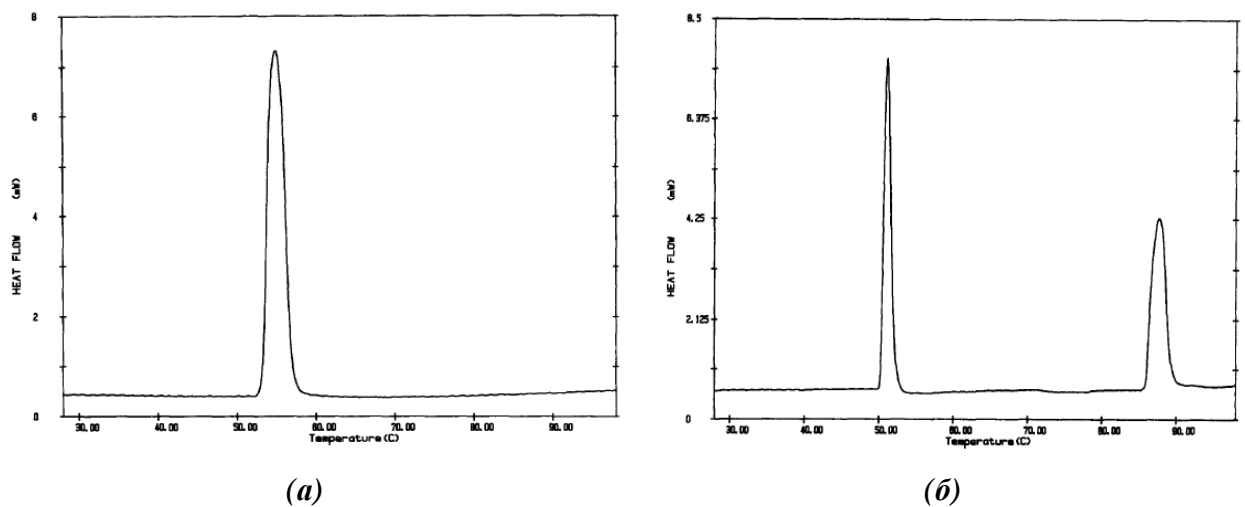


Рис. II.1-7. ДСК-кривые образцов АН, полученных разными способами: (а) из раствора, (б) из расплава

Одной из последних работ, посвященных особенностям перехода IV→III, является работа [22], в которой изучали влияние способа пробоподготовки на температуру перехода. Авторы [22] рассмотрели три варианта приготовления нитрата аммония: испарением воды из раствора АН, перекристаллизацией из расплава и из водного раствора. Полученные образцы исследовались методом ДТА, результаты которого представлены на Рис. II.1-8. Было отмечено, что переход IV→III наблюдается при температурах $32\text{-}34^{\circ}\text{C}$ для об-

разцов, полученных испарением из раствора и перекристаллизацией из расплава, а для перекристаллизованного из раствора AN – при температуре 52°C. Остальные эффекты не изменяют положения, и пик при температуре 80-84°C проявляется на всех образцах AN. На основании этого авторы [22] пришли к выводу, что даже в случае перекристаллизованного AN наблюдаются стабильные IV→III и III→II переходы, а не метастабильный IV→II. Для перекристаллизованного из раствора AN исследовали влияние влажности на положение эффекта IV→III. Было показано, что при содержании воды 5.6% эффект IV→III сдвигается в область более высоких температур (61.1°C), что не согласуется с данными предыдущих исследований [8, 19].

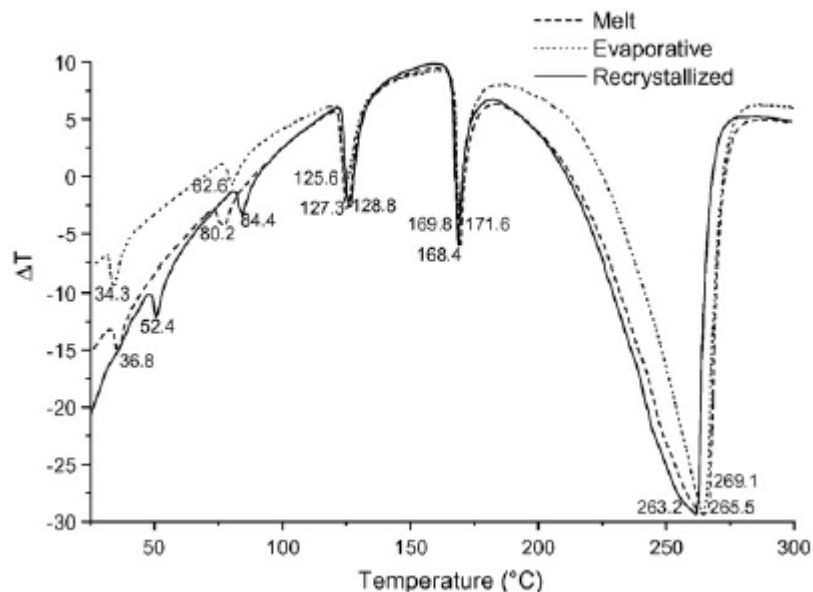


Рис. П.1-8. ДТА-кривые для образцов AN, полученных из расплава (штрих-линия), испарением воды из раствора (линия из точек) и перекристаллизованного из воды (сплошная линия)

Подводя итоги изложенному выше, можно сделать вывод, что, несмотря на большое число работ, посвященных исследованию свойств нитрата аммония, ряд вопросов остается открытым. Так как данные относительно полиморфных модификаций AN сильно различаются, целесообразно провести дополнительные эксперименты по уточнению температур фазовых переходов и выявлению дополнительных факторов, влияющих на температуру превращений, в первую очередь, IV→III. При постановке экспериментов следует учитывать, что температура перехода IV→III сильно зависит от содержания воды [8, 19], наличия примесей [8], термической истории образца [6, 9], а также способа приготовления [20].

Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (AS)

Сульфат аммония при комнатной температуре представляет собой кристаллы орторомбической сингонии с пространственной группой $R\text{nam}$ [3, карточка 41-621]. Термоаналитические исследования AS методом дериватографии представлены в работе [23].

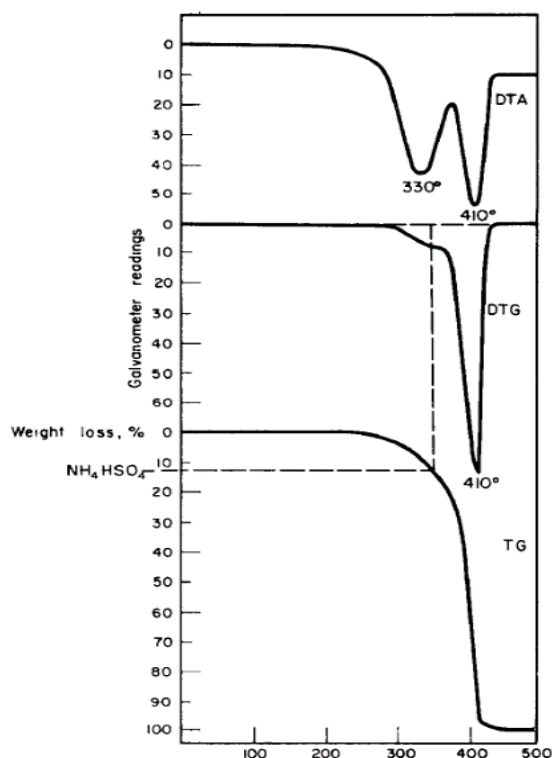


Рис. II.1-9. Дериватограммы AS [23]

литические исследования AS методом дериватографии представлены в работе [23]. К сожалению, в тексте статьи не приводятся точные данные относительно условий проведения съемки, указана только скорость нагревания $1-20 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$. Согласно полученным данным (см. Рис. II.1-9), разложение AS начинается при температуре 250°C , на первой стадии AS теряет молекулу NH_3 , что подтверждается данными по давлению пара [24] и показаниями NH_3 -чувствительного сенсора, входящего в состав ДСК прибора.

Авторы работы [25] пришли к выводу, что температура разложения AS зависит от ряда факторов: массы образца, статической или динамической атмосферы, скорости нагревания. Также было замечено, что эффекты, зафиксированные на дериватографе при более высоких температурах, наблюдаются на ДСК кривых в области меньших значений T . Ниже представлена таблица с зависимостью температуры начала разложения AS от скорости съемки.

Табл. II.1-3. Зависимость температуры первой ступени разложения AS от различных факторов

Температура начала эффекта, $^\circ\text{C}$	Прибор	Масса навески, мг	Скорость сканирования, $^\circ/\text{мин}$	Источник
230	ТГ, ДСК	250	4	[26]
210	ТГ, ДСК	250	0.5	[26]
207	ДСК	4-8	0.5	[25]
220	Дериватограф	300-1000	2	[25]
218	ДСК	5	5	[25]
270	Дериватограф	300-1000	10	[25]
250	Дериватограф		1-20	[23]

Согласно литературным данным, AS не претерпевает изменений до температуры 250°C. Так как более высокие температуры не представляют интереса с точки зрения целей настоящей работе, можно сделать вывод, что дополнительные исследования свойств AS не требуются.

Смешанные соли нитрат – сульфат аммония

Для повышения устойчивости к детонации удобрений на основе AN используют стабилизирующие добавки, в частности, сульфат аммония. Введение добавок неорганических солей изменяет кристаллическую структуру нитрата аммония в случае образования твердых растворов или химических соединений, следовательно, влияет на равновесные температуры структурных превращений AN. Например, по данным [27] температура фазового перехода AN IV→III повышается на 10°C при увеличении содержания AS от 0.46 до 8.42 масс.%.

Методики синтеза смешанных солей 2AN·AS и 3AN·AS

В литературе описаны несколько методик синтеза смешанных солей нитрата-сульфата аммония из раствора [28,29,30], в работах представлены условия проведения эксперимента с указанием мольных соотношений исходных веществ и температур растворения/кристаллизации. В работе [31] предлагается синтезировать соли 2AN·AS и 3AN·AS из расплава смешением эквивалентных количеств обеих солей, которые тщательно перетирались, спрессовывались и выдерживались несколько часов при температуре, примерно, на 7°C ниже перетектической. К сожалению, в цитированных работах отсутствуют сведения о чистоте полученных соединений и ни одному автору не удалось получить монокристаллы соединений, необходимые для РСА.

Кристаллографические свойства смешанных солей 2AN·AS и 3AN·AS

Кристаллографические характеристики смешанных солей нитрата и сульфата аммония приводятся в базе данных PDF2-ICCD (для соединения 2AN·AS карточка 44-799, для соединения 3AN·AS карточка 44-801), согласно маркировке I, качество этих данных не самое высокое. Оба соединения имеют моноклинную сингонию, относятся к одной пространственной группе P2₁/c, но объемы кристаллических ячеек различаются – 1176.1 и 731.9.

Имеется несколько работ, посвященных изучению кристаллографических свойств соединений нитрата и сульфата аммония [29, 30]. В работе [29] рентгенографически охарактеризованы образцы, отмечено хорошее соответствие между данными РФА и оптическими гониометрическими исследованиями кристаллов: согласно РФА для соли 3AN·AS

соотношение параметров $a:b:c = 2.0824:1:1.670$, а оптические измерения дали соотношение $2.0818:1:1.6686$. При этом значения углов полностью идентичны $\beta = 92^\circ 42'$. Экспериментальные данные хорошо воспроизводятся для соли $3AN \cdot AS$, а для фазы $2AN \cdot AS$ наблюдается заметное расхождение между оптическими и рентгеновскими данными. Параметры кристаллических ячеек представлены в Табл. II.1-4.

Табл. II.1-4. Параметры кристаллических ячеек смешанных солей

Источник	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	Дополнительно
PDF2-ICDD	9.940	5.950	12.390	$92^\circ 42'$	$3AN \cdot AS$
	10.400	11.400	10.310	$105^\circ 48'$	$2AN \cdot AS$
[30]	9.98	5.96	12.48	$93^\circ 7'$	$3AN \cdot AS$
	10.37	11.46	10.31	$104^\circ 15'$	$2AN \cdot AS$

На основании анализа литературы можно сделать вывод о целесообразности использования существующих кристаллизационных методик для синтеза монокристаллов смешанных солей. Возможность проведения твердофазного синтеза кажется весьма сомнительной, так как при указанных температурах происходит разложение нитрата аммония, следовательно, нельзя получить индивидуальные стехиометрические фазы, в системе образуется трудно разделяемая смесь.

Кристаллографические параметры смешанных солей, полученные по данным порошковой рентгенографии, представлены в литературе, но отличаются в разных источниках. Структурные исследования, необходимые для количественного РФА, ранее не проводились.

II.1.2. Фазовые равновесия в бинарных подсистемах

Система $NH_4NO_3 - (NH_4)_2SO_4$

Система нитрат аммония - сульфат аммония давно привлекала внимание исследователей. В экспериментальных работах 30-х годов прошлого века были опубликованы первые данные по фазовым равновесиям в системе $AN - AS$. Авторы работы [32], обобщив данные предыдущих исследований, предложили вид фазовой диаграммы, представленный на Рис. II.1-10 (а). На диаграмме отмечены смешанные соли $2AN \cdot AS$ (D 1.2) и $3AN \cdot AS$ (D 1.3).

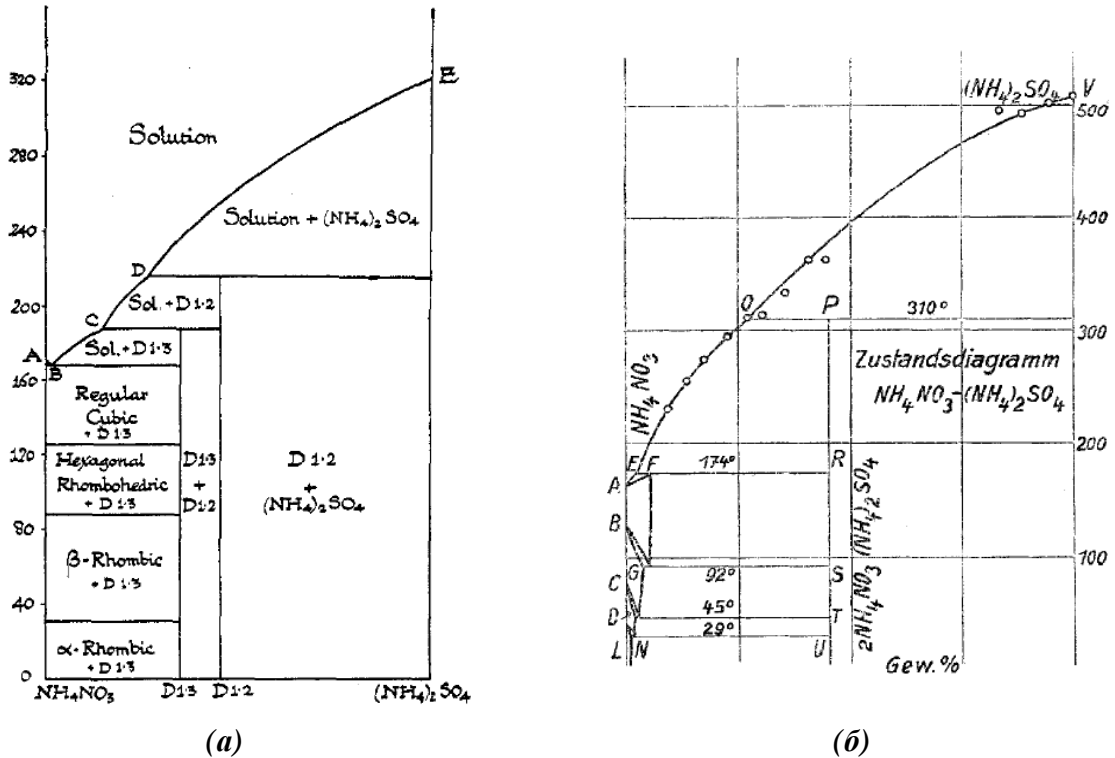


Рис. П.1-10. Фазовые диаграммы систем $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: (а) по данным работы [32]; (б) по данным работы [33]

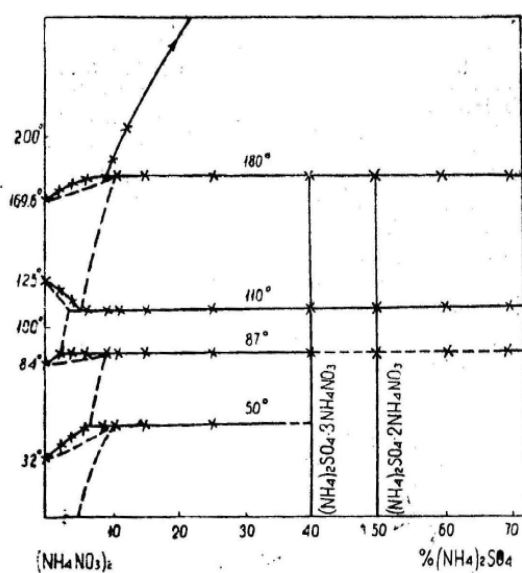
Первое подробное изучение взаимного растворения сульфата и нитрата аммония представлено в работе [33]; отмечено систематическое смещение наиболее сильных линий, в частности, d_{111} при увеличении содержания $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Авторы обращают внимание на изменение температур полиморфных переходов нитрата аммония в присутствии небольшого количества сульфата, что также свидетельствует о возможном образовании твердых растворов. Проведено исследование взаимного растворения сульфата и нитрата аммония, изучены кривые растворения при температурах 0, 30, 70, 100°C. По результатам эксперимента построена фазовая диаграмма (Рис. П.1-10 (б)), обнаружено существование фазы $2\text{AN} \cdot \text{AS}$, инконгруэнтно плавящейся при 310°C. Данная соль была исследована методом РФА, определены параметры элементарной ячейки, приведены фотографии соли. Соединение $3\text{AN} \cdot \text{AS}$ обнаружено не было, что противоречит всем последующим работам.

Образование соли состава $3\text{AN} \cdot \text{AS}$ впервые однозначно доказано в работах Соколова методом РФА [28]. В этой работе проведено исследование равновесий системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при 40°C, 25°C и 0°C в изотермическом режиме и при низких температурах (до температуры полного затвердивания -22.2°C) – в политермическом режиме. Установлено, что кроме соединения $2\text{AN} \cdot \text{AS}$ в системе присутствуют соли состава $3\text{AN} \cdot \text{AS}$ и $\text{AN} \cdot \text{AS}$, последняя существует в области низких температур, начиная с -14°C. Проведено кристаллографическое исследование солей $2\text{AN} \cdot \text{AS}$ и $3\text{AN} \cdot \text{AS}$, приведены

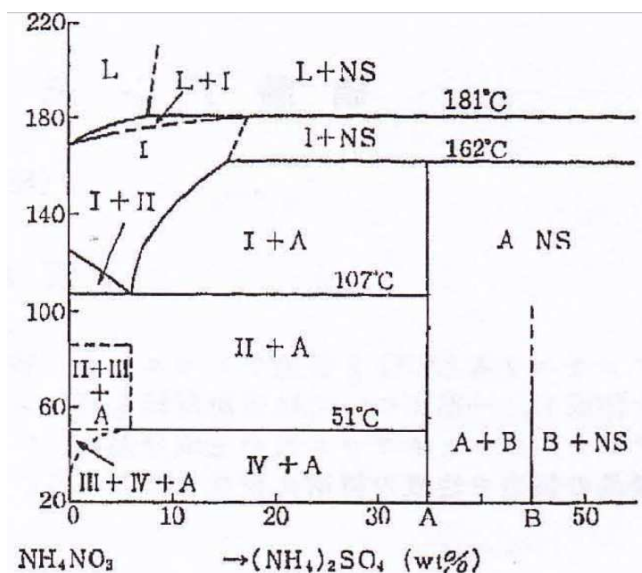
рентгенограммы и фотографии соединения $2\text{AN}\cdot\text{AS}$. Отмечено, что при стоянии на воздухе соль $2\text{AN}\cdot\text{AS}$ в течение длительного периода (1 год) может перейти в соль состава $3\text{AN}\cdot\text{AS}$ и сульфат аммония.

В работе [31] проведено исследование термических свойств бинарных соединений. Авторы сообщают о плавлении смешанных солей при температуре $170\text{--}180^\circ\text{C}$, приводят ДСК-кривую смешанной соли состава $2\text{AN}\cdot\text{AS}$. Пик в районе $170\text{--}180^\circ\text{C}$ определяют как инконгруэнтное плавление. Авторы не разграничивают температуры плавления смешанных солей $2\text{AN}\cdot\text{AS}$, $3\text{AN}\cdot\text{AS}$. По результатам кристаллооптического и термического анализа построена фазовая диаграмма (Рис. II.1-11 (а)) системы с двумя смешанными солями состава $2\text{AN}\cdot\text{AS}$ и $3\text{AN}\cdot\text{AS}$. На основании смещений пиков фазовых переходов нитрата аммония на ДСК-кривых высказано предположение о наличии твердых растворов.

В работе [34] изучалось влияние сульфата аммония на гигроскопичность нитрата аммония. В результате исследований была построена фазовая диаграмма двойной системы (Рис. II.1-11 (б)). Установлено, что выше температуры 162°C твердая соль $3\text{AN}\cdot\text{AS}$ разлагается на исходные нитрат и сульфат аммония. При температуре выше 181°C образуется расплав и твердый сульфат аммония. При охлаждении образовавшегося расплава и сульфата аммония ниже 107°C образуются AN (модификация II) и AS. Термическое поведение соединения $2\text{AN}\cdot\text{AS}$ не описано. Авторами показано, что гигроскопичность солей уменьшается в ряду $\text{AN} > 3\text{AN}\cdot\text{AS} > 2\text{AN}\cdot\text{AS}$.



(а)



(б)

Рис. II.1-11. Фазовые диаграммы системы $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: (а) по данным работы [31]; (б) по данным работы [34]. Обозначения: соединение А – соль $3\text{AN}\cdot\text{AS}$, соединение В – соль $2\text{AN}\cdot\text{AS}$

Обзор литературных данных позволяет сделать вывод о существовании в системе AN – AS двух смешанных солей состава $2AN \cdot AS$ и $3AN \cdot AS$, инконгруэнтно плавящихся при нагревании. Температура распада варьируется по данным разных источников от 169°C до 310°C , по результатам последних исследований методом ДСК [35], верхний предел устойчивости фазы $2AN \cdot AS$ составляет 220°C , а фазы $3AN \cdot AS$ – 205°C . Такой разброс данных свидетельствует о необходимости дополнительного изучения термической устойчивости смешанных солей. Образование соединения состава 1:1 отмечено только в одной работе, если оно существует, то устойчиво только при температурах ниже 0°C . В системе AN – AS, по-видимому, есть область твердых растворов на основе разных кристаллографических модификаций нитрата аммония. Определение ее границ может стать одной из задач настоящей работы.

Система $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

В работе [36] систему вода – сульфат аммония (W – AS) изучали методом ДСК. Исследуемые образцы охлаждали до температуры 138 К, термостатировали в течение 30 минут, а затем снимали ДСК-кривые со скоростью $1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$. Полученные результаты представлены на Рис. II.1-12 символами красного цвета.

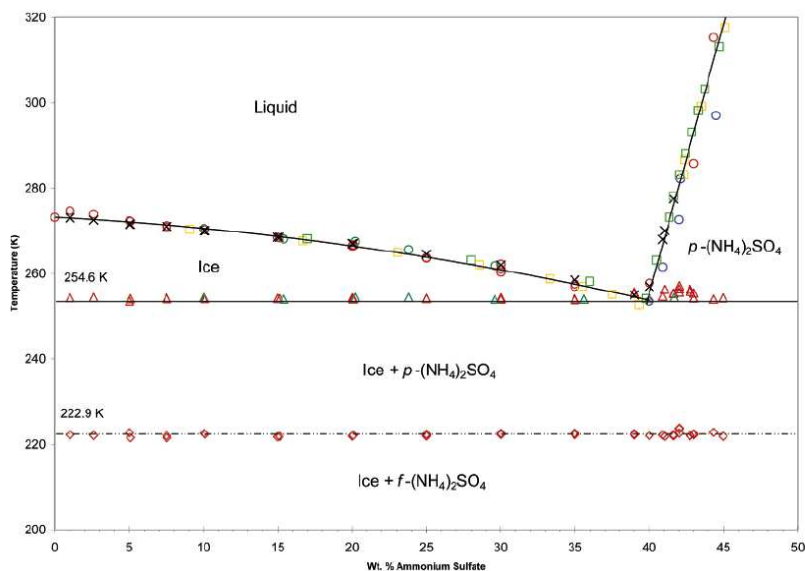


Рис. II.1-12. Фазовая диаграмма $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (красные символы – данные [36], остальные символы соответствуют данным разных источников, обобщенных в работе [36])

В работе [37] получена температурная зависимость коэффициентов активности воды в системе $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в температурном интервале 278.2–313.2 К; результаты эксперимента при температурах 278.2 К и 313.2 К представлены на Рис. II.1-13. Как видно из

графика, активность воды слабо зависит от температуры, небольшие расхождения в значениях $a(\text{H}_2\text{O})$ заметны только при моляльности выше 4 m .

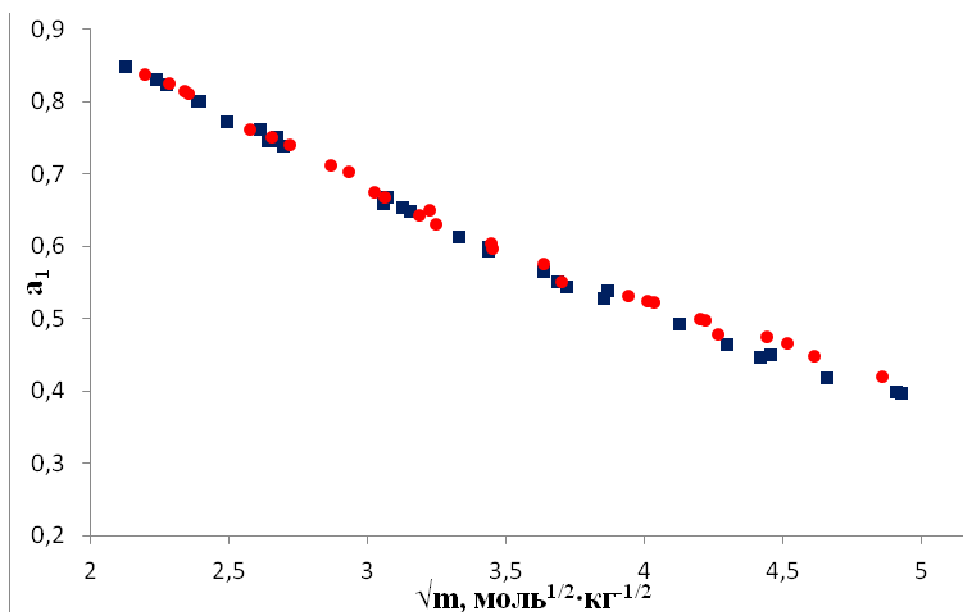


Рис. II.1-13. Зависимость активности воды от моляльности раствора сульфата аммония при температурах 278.2 К – ● и 313.2 К – ■ [37]

Общая компиляция имеющихся данных по активностям компонентов, термическим свойствам и растворимости с использованием модели Питцера-Симонсона-Клегга была проведена в работе [37]. Параметры взаимодействия, полученные авторами этой работы, представлены в Табл. II.1-5. Модель Питцера-Симонсона-Клегга [38], [39] основана на шкале мольных долей и используется для описания многокомпонентных растворов электролитов. За стандартное состояние принимаются чистые жидкие компоненты, для которых $\gamma_i = 1$ и $a_i = 1$. Коэффициенты активности растворителя и растворенного вещества рассчитываются из выражения для избыточной энергии Гиббса:

$$RT \ln(\gamma_i) = \left(\frac{\partial G^{ex}}{\partial n_i} \right)_{T,p}, \quad (\text{II.1-1})$$

которая представляется в виде суммы двух слагаемых:

$$G^{ex} = G^S + G^{DH}. \quad (\text{II.1-2})$$

Первое слагаемое G^S описывает вклад близкодействующих взаимодействий между частицами в растворе и представляет собой полином Маргулеса [40], учитывающий как бинарные, так и тройные взаимодействия. Второе слагаемое G^{DH} описывает дальнедействующие взаимодействия с помощью модифицированной функции Дебая-Хюккеля. Она отличается от обычного «дебаевского члена» дополнительным слагаемым, содержащим спе-

цифический для каждой соли параметр B_{MX} , необходимый для описания многокомпонентных систем.

Далее более подробно рассмотрен случай раствора с одним электролитом M_v+X_v . Для описания свойств раствора необходимо учитывать 5 параметров взаимодействия B_{MX} , B^l_{MX} , $W_{l,MX}$, $U_{l,MX}$, $V_{l,MX}$, значения которых определяют при аппроксимации экспериментальных данных. Для расчета активности растворителя и коэффициентов активности катиона и аниона используют формулы:

$$\ln(a_1) = \ln(x_1) + 2A_x I_x^{3/2} / (1 + \rho I_x^{1/2}) - x_M x_X B_{MX} \exp(-\alpha_{MX} I_x^{1/2}) - x_M x_X B^l_{MX} \exp(-\alpha^l_{MX} I_x^{1/2}) + x_I^2 (W_{l,MX} + (x_I - x_1) U_{l,MX}) + 4x_1 x_M x_X (2 - 3x_1) V_{l,MX} \quad (\text{II.1-3})$$

$$\ln(\gamma_M^*) = -z_M^2 A_x \left[(2/\rho) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + I_x^{1/2} (1 - 2I_x / z_M^2) / (1 + \rho I_x^{1/2}) \right] + x_X B_{MX} g(\alpha_{MX} I_x^{1/2}) - x_M x_X B_{MX} \left[z_M^2 g(\alpha_{MX} I_x^{1/2}) / (2I_x) + (1 - z_M^2 / (2I_x)) \exp(-\alpha_{MX} I_x^{1/2}) \right] + x_X B^l_{MX} g(\alpha^l_{MX} I_x^{1/2}) - x_M x_X B^l_{MX} \left[z_M^2 g(\alpha^l_{MX} I_x^{1/2}) / (2I_x) + (1 - z_M^2 / (2I_x)) \exp(-\alpha^l_{MX} I_x^{1/2}) \right] + x_1 ((z_M + z_X) / (2z_X) - x_1) W_{l,MX} + x_1 x_I ((z_M + z_X) / z_X - 2x_I) U_{l,MX} + 4x_1^2 x_X (1 - 3x_M) V_{l,MX} - (1/2) [(z_M + z_X) / z_X] W_{l,MX} \quad (\text{II.1-4})$$

$$\ln(\gamma_X^*) = -z_X^2 A_x \left[(2/\rho) \ln(1 + \rho I_x^{1/2}) + I_x^{1/2} (1 - 2I_x / z_X^2) / (1 + \rho I_x^{1/2}) \right] + x_M B_{MX} g(\alpha_{MX} I_x^{1/2}) - x_M x_X B_{MX} \left[z_X^2 g(\alpha_{MX} I_x^{1/2}) / (2I_x) + (1 - z_X^2 / (2I_x)) \exp(-\alpha_{MX} I_x^{1/2}) \right] + x_M B^l_{MX} g(\alpha^l_{MX} I_x^{1/2}) - x_M x_X B^l_{MX} \left[z_X^2 g(\alpha^l_{MX} I_x^{1/2}) / (2I_x) + (1 - z_X^2 / (2I_x)) \exp(-\alpha^l_{MX} I_x^{1/2}) \right] + x_1 ((z_M + z_X) / (2z_M) - x_1) W_{l,MX} + x_1 x_I ((z_M + z_X) / z_X - 2x_I) U_{l,MX} + 4x_1^2 x_X (1 - 3x_M) V_{l,MX} - (1/2) [(z_M + z_X) / z_X] W_{l,MX} \quad (\text{II.1-5})$$

где A_x – параметр Дебая-Хюккеля в базисе мольных долей (2.917 при температуре 298.15 К), I_x – ионная сила раствора, ρ – константа ($\rho=13$); z_M и z_X – заряд частиц катиона и аниона соответственно. Функция $g(x)$, параметры взаимодействия B_{MX} , B^l_{MX} и соответствующие коэффициенты α_{MX} , α^l_{MX} входят в состав расширенной функции Дебая-Хюккеля. Мольные концентрации растворителя x_1 и общая мольная концентрация ионов x_I ($x_I = 1 - \sum_n x_n$) и параметры $W_{l,MX}$, $U_{l,MX}$, $V_{l,MX}$ описывают близкодействующие эффекты, которые доминируют при высоких концентрациях.

Табл. II.1-5. Параметры модели Питцера – Симонсона – Клегга для $(NH_4)_2SO_4$ (уравнения (II.1-3)- (II.1-5)) [37]

Параметр	$B_{NH_4 \cdot SO_4}$	$B^l_{NH_4 \cdot SO_4}$	$W_{1,NH_4 \cdot SO_4}$	$U_{1,NH_4 \cdot SO_4}$	$V_{1,NH_4 \cdot SO_4}$	$\alpha_{NH_4 \cdot SO_4}$	$\alpha^l_{NH_4 \cdot SO_4}$
Значение	13.99385	-17.13243	-1.904921	2.125957	-2.291087	13.0	1.50

Система $H_2O - NH_4NO_3$

Нитрат аммония хорошо растворим в воде. Растворимость резко увеличивается с ростом температуры от $26.8 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ при температуре 298.2 К до $116.3 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ при температуре 373.2 К . В работе [41] табулированы значения растворимости AN в интервале температур от 256.4 К (температура эвтектики) до 443.2 К на основании литературных данных, полученных вплоть до 1957 года.

Результаты экспериментального изучения кривых ликвидуса системы вода – нитрат аммония ($W - AN$) приведены в работах [42, 43]. На Рис. II.1-14 представлены расчетные фазовые диаграммы с наложенными на них экспериментальными точками.

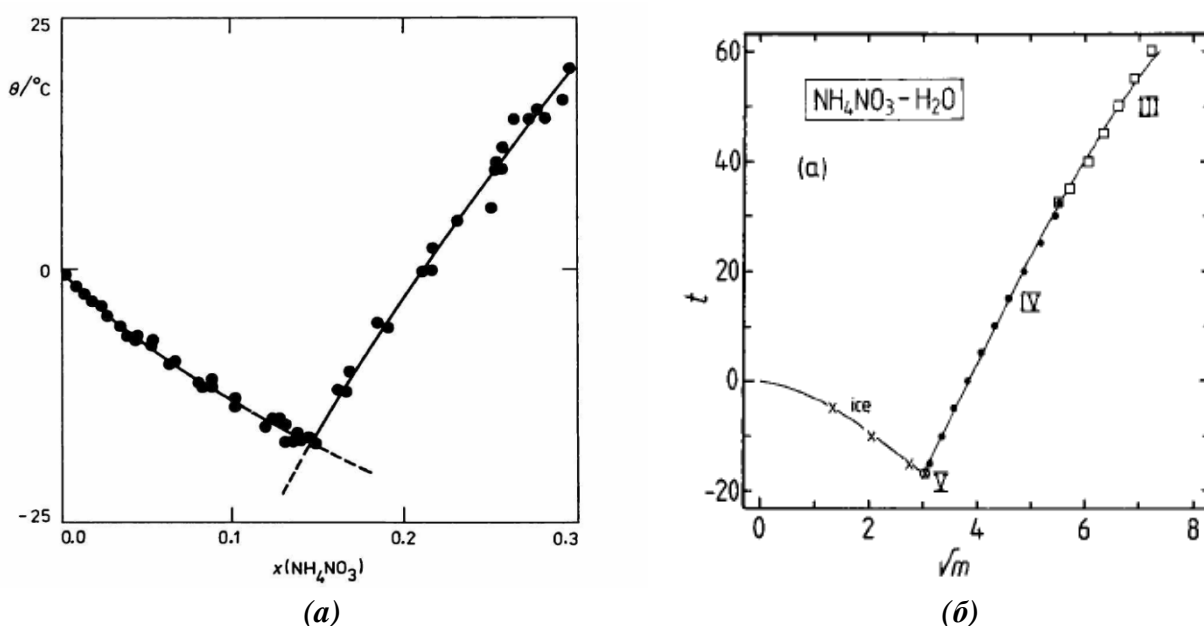


Рис. II.1-14. Кривые ликвидуса системы $H_2O-NH_4NO_3$: (а) по данным работы [42] ● – экспериментальные данные, ----- расчет; (б) по данным работы [43]

В работе [43] собраны термодинамические данные по системе $H_2O - NH_4NO_3$, полученные методами потенциометрии, изопиестическим методом и методом давления пара. На Рис. II.1-15 представлена зависимость активности воды (a_1) от общей мольной доли ионов в растворе (x_1).

При совместной обработке данных моделью Питцера – Симонсона – Клегга были получены параметры взаимодействия, представленные в Табл. II.1-6.

Табл. II.1-6. Параметры модели Питцера – Симонсона – Клегга для NH_4NO_3 (уравнения (II.1-3) – (II.1-5)) [43]

Параметр	$B_{NH_4 \cdot NO_3}$	$B_{NH_4 \cdot NO_3}^1$	$W_{1, NH_4 \cdot NO_3}$	$U_{1, NH_4 \cdot NO_3}$	$V_{1, NH_4 \cdot NO_3}$	$\alpha_{NH_4 \cdot NO_3}$	$\alpha_{NH_4 \cdot NO_3}^1$
Значение	13.0466	-16.2254	-0.0403564	-0.680507	-16.2254	7.0	13.0

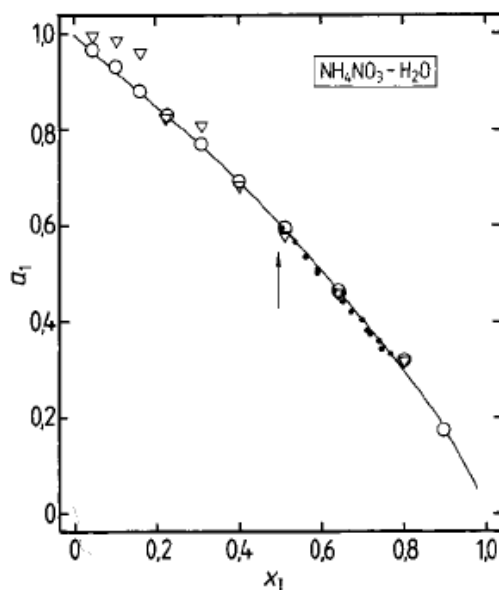


Рис. П.1-15. Зависимость активности воды от общей мольной доли ионов в растворе в системе $H_2O - NH_4NO_3$. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией - результат моделирования [43]

Ввиду наличия в литературе термодинамических моделей фаз, описывающих свойства водных растворов нитрата и сульфата аммония [32, 37, 43, 44, 45], и рассчитанных с их помощью фазовых диаграмм, дополнительное изучение $H_2O - NH_4NO_3$, $H_2O - (NH_4)_2SO_4$ и $H_2O - NH_4NO_3 - (NH_4)_2SO_4$ нецелесообразно. Новые результаты о свойствах стехиометрических фаз и границах бинарных растворов в системе AN – AS могут быть использованы для проверки корректности предлагаемых моделей и их уточнения (в случае необходимости). При термодинамическом моделировании систем, в состав которых входят обозначенные подсистемы $H_2O - NH_4NO_3$, $H_2O - (NH_4)_2SO_4$, можно использовать параметры взаимодействия, полученные в работах [37] и [43].

П.1.3. Выводы по результатам анализа литературных данных о фазовых равновесиях в системе $H_2O - NH_4NO_3 - (NH_4)_2SO_4$

На основании литературного обзора можно выделить три основных направления исследований системы W – AN – AS.

В первую очередь, необходимо ответить на вопрос о полиморфных модификациях нитрата аммония. Отсутствие в оригинальных работах паспортизации используемого нитрата аммония является, по нашему мнению, одной из основных причин столь заметно отличающихся результатов определения границ устойчивости фаз. В этой связи целесообразно поставить ряд ДСК экспериментов для уточнения границ существования поли-

морфных модификаций AN, а также исследовать влияние остаточной воды, давления, условий пробоподготовки на измеряемые значения температуры фазовых переходов.

Вторым, не до конца изученным, вопросом являются фазовые равновесия в системе AN – AS в области низкого содержания AS, где возможно образование твердых растворов.

Синтез, изучение структурных и термодинамических свойств образующиеся в системе смешанных солей состава 2AN·AS и 3AN·AS, исследование их устойчивости как функции температуры, давления, влажности является актуальной задачей ввиду особого интереса к этим соединениям для производителей удобрений. В настоящий момент отсутствуют структурные данные, необходимые для количественного РФА, нет однозначных сведений о полиморфизме и условиях устойчивости этих соединений, не опубликованы какие-либо результаты экспериментального определения термодинамических свойств этих фаз.

II.2. Система $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$

II.2.1. Физико-химические свойства индивидуальных компонентов

Мочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (Ur)

Термодинамические свойства кристаллической мочевины изучены достаточно подробно, основные работы перечислены в Табл. II.2-1.

Табл. II.2-1. Термодинамические свойства кристаллической мочевины

Свойство, функция	Метод	T, К	Источник
$C_p(T), S^\circ(T), H^\circ_T - H^\circ_0, \Phi^\circ(T)$	Адиабатическая калориметрия	10–320	[46]
$C_p(T), S^\circ(T), H^\circ_T - H^\circ_0,$		5–400	[47]
$C_p(T)$		303–413	[48]
$C_p(T), S^\circ(T), H^\circ_T - H^\circ_0, \Phi^\circ(T)$		15–310	[49]
$C_p(T), S^\circ(T), H^\circ_T - H^\circ_0$			[50]
$C_p(T)$	ДСК	200–360	[51]
$\Delta_c H^\circ, \Delta_f H^\circ$	Бомбовая калориметрия	298	[52]
$\Delta_c H^\circ, \Delta_f H^\circ$		298	[53]
$\Delta_c H^\circ, \Delta_f H^\circ$		298	[54]
$\Delta_{\text{subl}} H$	Давление пара	313–333	[54]

Температурные зависимости теплоемкости кристаллической мочевины, полученные разными авторами [46,47,49-51] хорошо согласуются между собой. Нами найдена единственная работа, в которой определялась теплоемкость жидкой мочевины [48]: показано, что при температуре 411.2 К (138°C) теплоемкость жидкости составляет 5.2 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

В литературе представлено несколько работ, в которых исследовались процессы термолитиза мочевины; они перечислены в Табл. II.2-2.

Табл. II.2-2. Изучение термической устойчивости мочевины

Метод	T, K	Источник
ДТА с масс-спектральной регистрацией газовой фазы	298-753	[55]
Термогравиметрия, термоанализ	298-773	[56]
ДСК, ТГ, ИК Фурье-спектроскопия (анализ выделяющихся газов)	298-800	[57]
ДТА, ТГ с масс-спектральной регистрацией газовой фазы	298-1270	[58]
ТГ, ИК Фурье-спектроскопия, жидкостная хроматография высокого разрешения (TG, FTIR, HPLC)	298-600	[59]
ДСК, ТГ	298-773	[60]

В работе [55] ДТА-измерения были синхронизованы с масс-спектральной регистрацией газовой фазы. На основании полученных результатов высказано предположение, что мочевина устойчива до температуры плавления. Сопоставление кривых ионных токов при распаде мочевины и биурета свидетельствует о том, что указать точные температурные границы областей устойчивости продуктов распада мочевины сложно, поскольку процессы распада накладываются друг на друга. Условно можно принять, что при температуре 448.2 К (175°C) из мочевины образуется биурет, который при температуре около 523.2 К (250°C) превращается в циануровую кислоту, устойчивую до 648.2 К (375°C).

Для изучения процессов плавления и распада мочевины в работе [56] использованы термогравиметрический и дифференциальный термический анализ. Перед плавлением мочевины (аналогичное явление наблюдалось и в работе [61]) при температуре 386.6 К (113.4°C) был обнаружен небольшой тепловой эффект (0.37 кДж·моль⁻¹). Чтобы избежать подобных эффектов, авторы работы [62] рекомендовали использовать для исследований свежее очищенные препараты. Как будет показано далее (см. раздел II.2.2), температура наблюдаемой аномалии совпадает с температурой эвтектики бинарной системы (NH₂)₂CO-(H₂NCO)₂NH. На основании этого можно предположить, что в работах [56] и [61] использовались образцы мочевины, содержащие примесь биурета. В работе [56] методом линеаризации экспериментальных данных в координатах температура плавления – доля расплавленного образца было рассчитано значение энтальпии плавления мочевины: $\Delta_m H = 8486.57 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1} = 35.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, что противоречит результатам других работ. Основным источником ошибки при использовании такой методики является неопределенность в нахождении количества расплавленного образца; полученные значения энтальпии плавления мочевины, по-видимому, некорректны.

Авторами [57] исследованы процессы, происходящие при нагревании мочевины до 800.2 К (513°C), с помощью дифференциального сканирующего калориметра Mettler DSC 20 и термовесов Mettler TG 50. Термогравиметрические измерения сопровождалась анали-

зом газовой фазы на ИК Фурье-спектрометре Perkin-Elmer 1760-X. Кривые ДСК в тексте публикации [57] не приводятся, однако сообщается, что на них присутствовало четыре эндотермических пика, первый из которых появлялся при температуре 406.2 К (133°C) и соответствовал плавлению мочевины. Определенная в работе [57] энтальпия плавления мочевины удовлетворительно согласуется с результатами других исследований. Термогравиметрический анализ показал, что использованные в работе образцы не теряли массу при нагревании до температуры 418.2 К (145°C).

В более поздней работе [58] показано, что мочевины разлагается до температуры плавления, при этом ее распад протекает одновременно по нескольким направлениям, в частности, при невысоких температурах доминирующими являются разложение с образованием HNCO и NH_3 , а также реакция полимеризации. Одной из возможных причин, из-за которой авторы наблюдали разложение Ug ниже температуры плавления, является недостаточная чистота использованных препаратов (в статье упоминается, что образцы предварительно не анализировались и не очищались).

В работе [59] проведен детальный анализ термического разложения мочевины методами ТГ, ИК Фурье-спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Исследование проводилось в области температур от 298.2 до 873.2 К. В интервале температур от комнатной до 406.2 К (133°C) наблюдались лишь незначительные потери массы (порядка 0.01 %). Хроматографический анализ сухого остатка показал содержание в нем 98.7 % мочевины и 1.0 % биурета, который, как полагают авторы, присутствовал в качестве примеси уже в исходном образце мочевины. Также было обнаружено присутствие небольшого количества ионов аммония в газовой фазе и в сухом остатке, что свидетельствует о незначительном разложении мочевины при ее испарении с образованием солей аммония. Заметные потери массы начинаются при температуре примерно 413.2 К (140°C), причем, потери в интервале до 425.2 К (152°C) авторы [59] связывают с испарением мочевины, а в интервале 152-160°C – как с испарением, так и с разложением с образованием твердого цианата аммония и, далее, газообразных молекул аммиака и циануровой кислоты. Пиролиз мочевины сопровождается сильным выделением газа, а при температуре выше 425.2 К (152°C) его скорость заметно возрастает. ИК-анализ газовой фазы при температуре 433.2 К (160°C) свидетельствует о большом количестве газообразного аммиака (характерные частоты в спектре: 3333, 965, 930 cm^{-1}) и незначительном количестве HNCO (г). На следующем этапе продукт разложения мочевины, HNCO , начинает взаимодействовать с непрореагировавшей ранее мочевиной с образованием биурета при температуре

433.2 К (160°C), что подтверждается увеличением интенсивности пика ИК-спектра на частоте 1324 см⁻¹.

Таким образом, из анализа литературных данных можно сделать вывод, что мочевина при атмосферном давлении устойчива вплоть до температуры плавления 406.7 К (133.5°C). Заметное разложение мочевины наступает при ее нагреве до 413.2-423.2 К (140-150°C). Основными продуктами распада при этом являются биурет, циановая кислота, цианат аммония и аммиак. Общая сводка результатов измерений температуры и энтальпии плавления мочевины представлена в Табл. II.2-3.

Табл. II.2-3. Данные о температуре и энтальпии плавления мочевины

$t_m, ^\circ\text{C}$	T_m, K	$\Delta_m H, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	Источник
132.7	405.9	14.52	[63]
-	-	13.47 ± 0.25	[64]
132.8	406.0	13.61	[65]
133.0	406.2	14.41	[61]
134.8	408.0	35.5	[56]
132.0	405.2	15.52	[66]
132.8	405.9	13.9	[47]
133.3 ± 0.3	406.5 ± 0.3	14.79 ± 0.16	[62]
133.0	406.2	14.5	[48]
133.0	406.2	14.1	[57]
134.7 ± 0.2	407.9 ± 0.2	15.03 ± 0.12	[51]

Биурет (H₂NCO)₂NH (Biu)

Биурет является побочным продуктом синтеза мочевины. Один из возможных вариантов его образования описывается уравнением реакции [59]:



Термодинамические свойства биурета по сравнению с мочевиной исследованы существенно хуже. Опубликовано несколько работ, в которых обобщены результаты экспериментального изучения этого вещества, они перечислены в Табл. II.2-4.

Табл. II.2-4. Сведения об экспериментальных исследованиях термодинамических свойств биурета

Свойство, функция	Метод	T, K	Источник
$C_p(T), S^\circ(T), H^\circ_T - H^\circ_0, \Phi^\circ(T)$	Адиабатическая Калориметрия	10-320	[67]
$\Delta_c H^\circ, \Delta_f H^\circ, \Delta_{\text{subl}} H$	Бомбовая Калориметрия	298	[68]
$\Delta_c H^\circ, \Delta_f H^\circ, C_p(T), S^\circ(T), H^\circ_T - H^\circ_0, \Phi^\circ(T)$	Давление пара, калориметрия сгорания	50 - 450	[69]

В работе [67] представлены результаты измерения низкотемпературной теплоемкости биурета в интервале температур 10-320 К и рассчитанные значения стандартной энтропии, высокотемпературной составляющей энтальпии и приведенной энергии Гиббса.

В работе [68] методом бомбовой калориметрии определены энтальпия сгорания и стандартная энтальпия образования кристаллического биурета: $\Delta_c H^\circ = (-937.83 \pm 2.00)$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta_f H^\circ(298.2 \text{ K}) = (-563.77 \pm 2.02)$ кДж·моль⁻¹, а также энтальпия сублимации $\Delta_{\text{subl}} H = (126.7 \pm 1.9)$ кДж·моль⁻¹. Эти результаты практически совпадают с полученными позднее в работе [69].

В работе [69] теплоемкость образцов в интервале температур 240-450 К измерялась на установке тройного теплового моста с погрешностью не более 2 %. В начальных сериях экспериментов результаты измерений удовлетворительно описывались линейной зависимостью:

$$C_p / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = (27.04 \pm 1.02) + (0.3483 \pm 0.0030) \cdot T \quad (\text{II.2-1})$$

При температурах ниже 320 К рассчитанные по уравнению (II.2-1) значения теплоемкости в пределах 1 % совпадают с рекомендуемыми в работе [67]. В результате совместной обработки имеющихся калориметрических данных рассчитаны значения термодинамических функций Вiu . При расчете величин авторы [69] не учитывали наличие обнаруженного ими же фазового перехода при 372.2 К, по-видимому, из-за отсутствия информации, на основании которой его можно было бы отнести к 1-му или 2-му роду. Если отнести превращение к переходу 1-го рода, то среднее значение энтальпии и энтропии оценивается как (0.97 ± 0.05) кДж·моль⁻¹ и (2.54 ± 0.13) Дж·моль⁻¹·К⁻¹, соответственно. Наличие фазового превращения в выдержанных (до 50 суток) образцах подтверждено также результатами измерений методом ДТА.

В литературе представлено несколько работ, в которых исследовались процессы термоллиза биурета. Результаты работ разных авторов систематизированы в Табл. II.2-5.

Табл. II.2-5. Исследования термической устойчивости биурета

Метод	T, К	Источник
ДТА с масс-спектральной регистрацией газовой фазы	298 – 753	[55]
ДСК, ТГ, ИК Фурье-спектроскопия	298-800	[57]
ДТА, ТГ с масс-спектральной регистрацией газовой фазы	298-1270	[58]
ТГ, ИК Фурье-спектроскопия, жидкостная хроматография высокого разрешения	298-600	[59]
ДСК, ТГ	298-773	[60]
ДТА, ТГ с масс-спектральной регистрацией газовой фазы	298-1473	[70]

В работе [55] для изучения процессов, протекающих при нагревании биурета, использовали комбинированный ДТА-анализатор с времяпролетным масс-спектрометром. Полученная ДТА-кривая изображена на Рис. II.2-1. Первый пик на ДТА-кривой авторы связывали с плавлением биурета, второй – с его распадом. Однако изменение интенсивно-

стей ионных токов с температурой при нагреве биурета при остаточном давлении в системе 10^{-5} мм рт.ст. (Рис. II.2-2), не согласуется с таким предположением. Как можно заметить, при температуре около 473.2 К (200°C) наблюдается резкое увеличение сигналов от NH_3 , CO и HNCO , что дает основание предположить, что в этих условиях начинается распад соединения, т.е. в указанных условиях измерений биурет плавится с разложением.

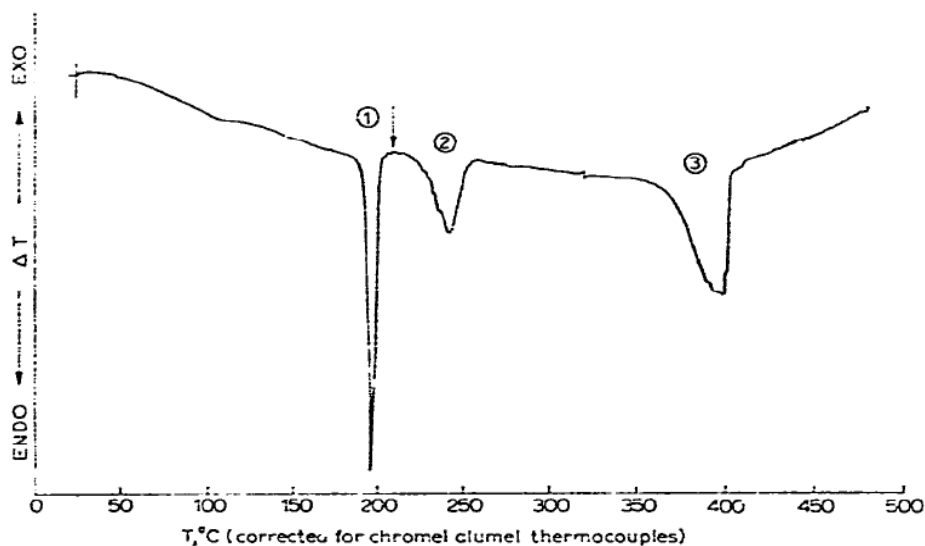


Рис. II.2-1. ДТА-кривая термораспада биурета [55]: 1 – плавление, 2 – распад с выделением NH_3 , 3 – сублимация с потерей HNCO . На всех стадиях остаток представляет собой твердое вещество белого цвета

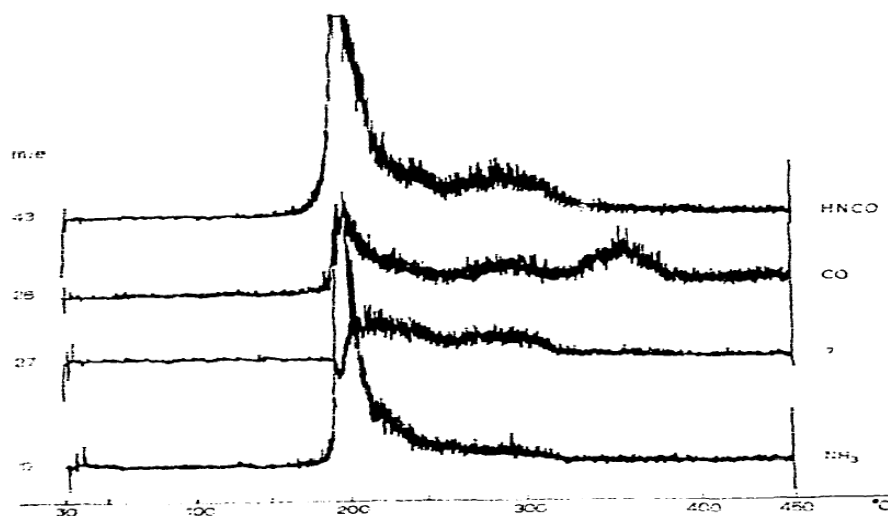


Рис. II.2-2. Интенсивности ионных токов составляющих газовой фазы при термораспаде биурета [55]

В работе [57] процессы, происходящие при нагреве биурета, изучались с помощью комбинирования ДСК, ТГ и ИК-анализа состава газовой фазы. Измерения проводились на анализаторе Mettler DSC 20, термовесах Mettler TG 50 и Фурье ИК-спектрометре FTIR фирмы Perkin-Elmer. ДСК- и ТГ-кривые, полученные при скорости сканирования $10 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$ изображены на Рис. II.2-3. Так как в ходе опытов не было зарегистрировано уменьшение массы образца при температуре 466.2 К (193°C) (первый пик на ДСК-кривой), авторы идентифицировали процесс как плавление с тепловым эффектом (28.8 ± 0.3) $\text{kJ}\cdot\text{моль}^{-1}$. Остальные аномалии на ДСК-кривых (при 513.1 К с $Q = 630 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ и

530.2 с $Q = 150$ Дж·г⁻¹) авторы связывают с процессами распада биурета на циановую кислоту и аммиак, с последующим образованием циануровой кислоты и небольших количеств аммелида.

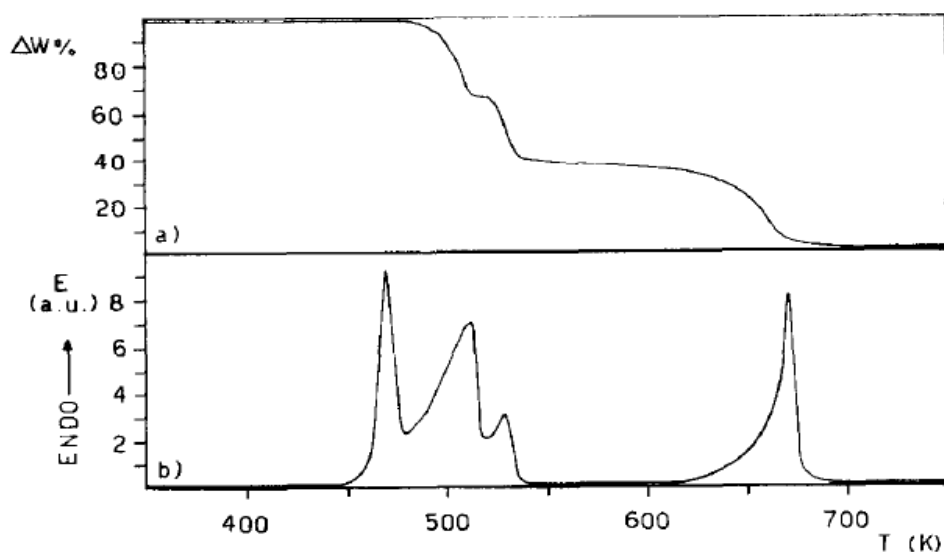


Рис. II.2-3. ТГ- и ДСК-кривые биурета [57]

В работе [59] изучены процессы образования и распада биурета с помощью ТГ-анализа с ИК-детектированием газовой фазы, причем, в отличие от всех предыдущих работ, опыты проводились не в потоке газа, а в открытых сосудах. Основным недостатком этой работы является использование в качестве объектов изучения не индивидуальных веществ, а их смесей. Так, при изучении разложения биурета использовали смесь, в которой содержание мочевины в 3 раза превосходило количество интересующего вещества. Поэтому трудно оценить, насколько наблюдаемые эффекты относятся к собственно биурету, а не к поведению его в смеси с мочевиной.

Термогравиметрические данные были получены на термовесах Hi-Res TGA 2950. Согласно результатам эксперимента, при температуре 463.2 К (190°C) потеря массы мочевины достигает 38.2%, а масса биурета увеличивается на 19.0% и, по данным ВЭЖХ, достигает максимума. В ИК-спектрах газовой фазы преобладает NH_3 благодаря непрерывному и ускоряющемуся разложению мочевины. Пики с частотой 2100 – 2300 см⁻¹ указывают на присутствие HNCO . Анализ (с помощью ионоселективного электрода) остатка после разложения показал лишь небольшое количество $[\text{NH}_4^+]$. Таким образом, большая часть образующегося NH_3 не взаимодействует далее, а удаляется из системы, а HNCO либо реагирует с образованием биурета, циануровой кислоты или аммелида, либо выводится из системы в виде пара.

При температуре 463.2 К (193°C) наблюдалось плавление биурета с усиленным выделением газа, что авторы [59] связывали с одновременным протеканием процессов

плавления и разложения. При этом масса биурета уменьшалась, а на кривой ТГ проявлялся пик первой производной (Рис. II.2-4). На данном этапе также имели место и реакции образования циануровой кислоты $C_3H_3N_3O_3$ и аммида $NH_2(OH)_2C_3N_3$.

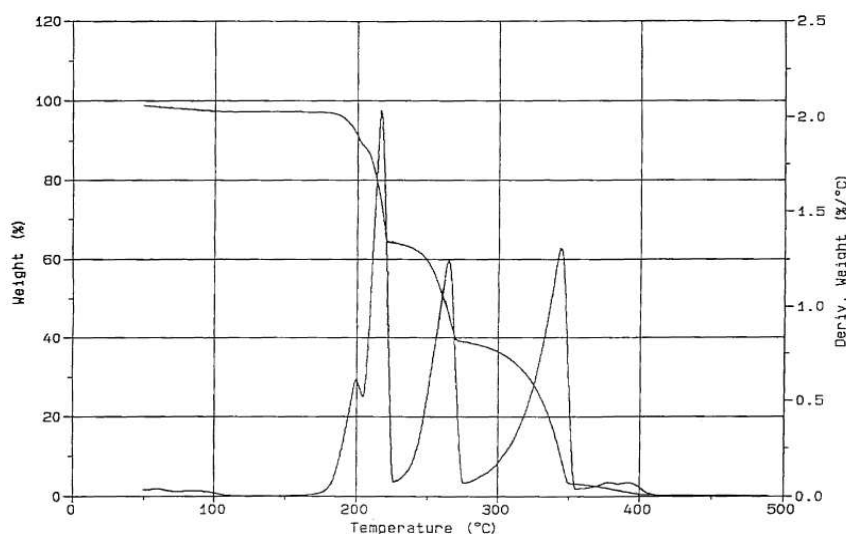


Fig. 4. TGA: biuret pyrolysis reaction.

Рис. II.2-4.
Термограмма (ТГ)
разложения биурета
[59]

Авторы [60] проводили анализ устойчивости образцов биурета на термоанализаторе STA 409 C NETZSCH при скорости нагрева $5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$. Полученные результаты представлены на Рис. II.2-5.

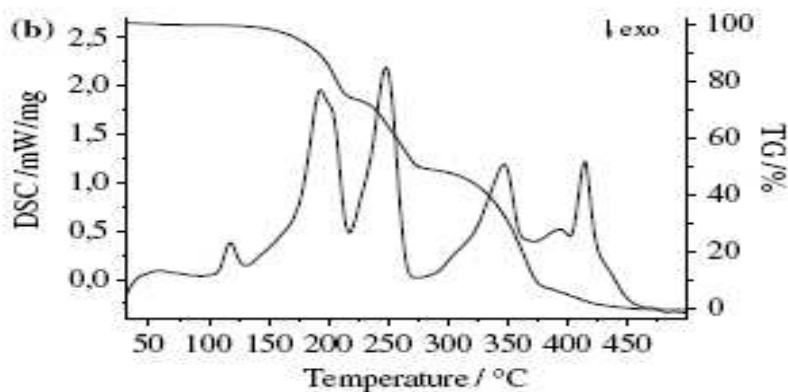


Рис. II.2-5. ТГ- и
ДСК-кривые биурета
[60]

Судя по рисунку, исходный образец представлял собой не чистый биурет, а его гидрат, который разрушался при нагревании до 423.2 K (150°C). При этом образец терял до 6 % веса за счет удаления воды. Вызывает некоторое удивление тот факт, что соответствующая аномалия на ТГ-кривой выражена очень слабо (на рисунке ее практически не видно). Следующий эффект при температуре 468.1 K (194.9°C) на ДСК-кривой и 472.2 K (199°C) на ТГ-кривой авторы [60] соотносят с плавлением и разложением биурета. При нагревании до 489.1 K (215.9°C) образец теряет 32.53 % веса, а затем еще 26.65 % при нагревании до 541.6 K (268.4°C) с образованием меламида. Последующие аномалии на

ДСК- и ТГ-кривых связывают с сублимацией образовавшегося продукта. Так как авторы не указывают, какие температуры (onset, максимум пика) они использовали в качестве температур фазовых превращений, и в тексте отсутствуют значения тепловых эффектов, анализировать представленный материал количественно крайне затруднительно.

Анализ представленных в литературе данных показал, что термораспад мочевины изучен достаточно подробно. Данные термического анализа свидетельствуют о том, что у мочевины процесс плавления предшествует разложению (хотя в некоторых работах высказываются сомнения по этому поводу). При сравнении данных по температуре плавления $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (Табл. II.2-3), в работах последних лет четко просматривается тенденция к сдвигу T_m в область более высоких значений. Это объясняется, по-видимому, увеличением чистоты использованных в работе образцов. Основываясь на этих соображениях, для температуры и энтальпии плавления мочевины можно рекомендовать значения 408.0 К (134.8 °С) и 15.03 кДж·моль⁻¹, соответственно.

По сравнению с мочевиной свойства биурета изучены значительно хуже. Нет единой точки зрения относительно процессов плавления и разложения биурета (согласно имеющимся данным, оба процесса происходят при одних и тех же температурах). Мнения разных авторов можно оформить в виде трех утверждений:

- (1) биурет плавится без разложения,*
- (2) биурет плавится с разложением (при этом не предлагается способов оценки вкладов этих процессов в суммарный тепловой эффект),*
- (3) биурет разлагается до плавления.*

С учетом изложенного выше, рекомендуемые в литературе [57] значения температуры и энтальпии плавления биурета – 466.2 К (193 °С) и 28.8 кДж·моль⁻¹ вызывают сомнение и требуют дополнительного исследования. Для корректного определения параметров фазового перехода необходимо разделить вклады плавления и химических реакций в суммарный тепловой эффект процесса, наблюдаемый в ДСК-ТГ-экспериментах. Отработка такой методики может стать одной из задач настоящего исследования.

II.2.2. Фазовые равновесия в бинарных подсистемах

Система $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$

Первой публикацией, в которой приводятся результаты изучения фазовой диаграммы системы Ur – Вiи, является работа [71]. Методом термического анализа исследованы смеси компонентов во всей области составов, в том числе и чистые вещества. Результаты эксперимента представлены на Рис. II.2-б.

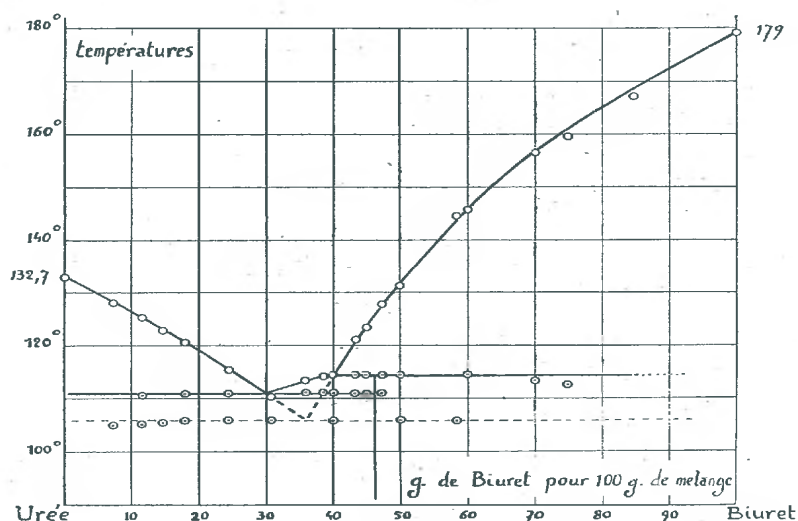


Рис. II.2-6. Фазовая диаграмма системы *Ur – Biu* [71]

Для построения диаграммы готовились смеси мочевины и безводного биурета. Смеси тщательно измельчались и перетирались, после чего снималась кривая первого нагрева. Авторы избегали длительного выдерживания получающейся при плавлении жидкости. Затем снимались кривая охлаждения и одна или несколько повторных кривых нагрева. В ходе опытов было обнаружено весьма интересное явление: кривые первого плавления имели плато при 379.2 К (106°C) или 484.2 К (111°C), в то время как на кривых второго плавления положение плато зависело от условий охлаждения. При медленном охлаждении плавление происходило при 484.2 К (111°C), при быстром – при 379.2 К (106°C). Точка плавления одного и того же состава понижалась с каждым новым измерением, что авторы связывали с удалением аммиака при температурах выше 403.2 К (130°C) и обогащением смеси биуретом. Такое предположение едва ли можно считать корректным, так как положение солидуса в бинарной системе, компоненты которой нерастворимы в твердом состоянии, не зависит от соотношения количеств компонентов. При составах меньше 30 г биурета в 100 г смеси после плавления образовывалась прозрачная жидкость. Выше 30 масс.% она становилась мутной, причем опалесценция возникала при повышении температуры и не исчезала при дальнейшем нагреве. Температура, при которой появлялись признаки помутнения, зависела от содержания биурета. Причиной появления молочных мутностей в жидкости является, по-видимому, наличие амелида и изоциановой кислоты HNCO , образующихся при разложении биурета в жидкой фазе.

Из Рис. II.2-6 видно, что построенная авторами [71] диаграмма фазовых состояний представляет собой, по сути, суперпозицию двух диаграмм: с простой эвтектикой и incongruently melting соединением. По-видимому, при высокой скорости охлаждения соединение не образуется, и температура эвтектики составляет 379.2 К (106°C), а при

медленно реализуются стабильные равновесия, эвтектика наблюдается при 384.2 К (111°C).

Система $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$

Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ изучена в работе [72]. Проведено две серии опытов: при атмосферном давлении и при повышенных давлениях (выше точки кипения насыщенного раствора). Для нахождения условий равновесия использовали метод термического анализа (анализ кривых нагрева и охлаждения) и определение растворимости по визуальной регистрации исчезновения твердой фазы при медленном повышении температуры (один градус в 2 или 3 минуты). Как указывается в работе, наблюдалось хорошее согласие между результатами, полученными разными методиками. На диаграмме, представленной на Рис. II.2-7, приведены усредненные значения температур ликвидуса и солидуса.

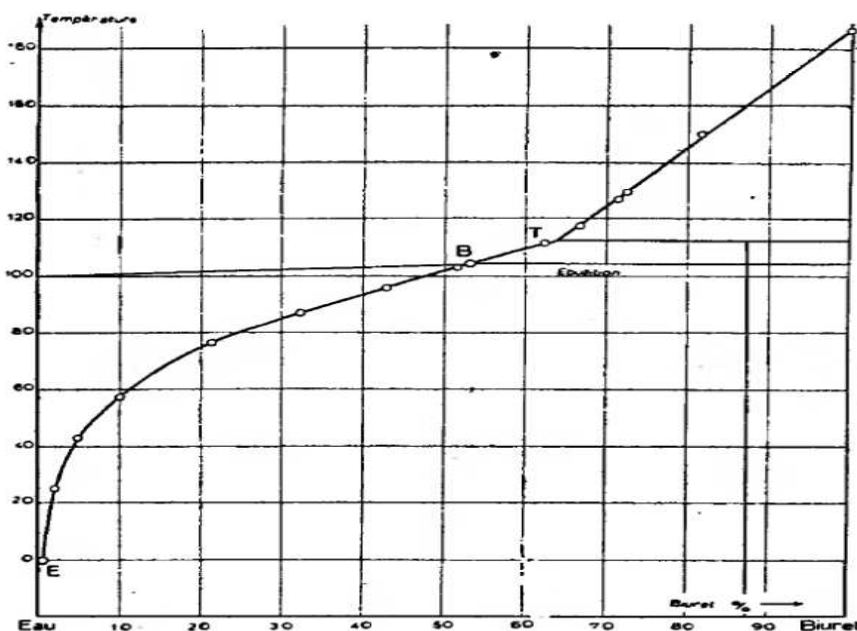


Рис. II.2-7. Фазовая диаграмма системы H_2O -Биу [72]

Изображенная на рисунке диаграмма представляет собой диаграмму с простой эвтектикой и инконгруэнтно плавящимся соединением. Взаимная растворимость компонентов в твердой фазе отсутствует. Растворимость биурета при 273.2 К пренебрежимо мала и быстро возрастает при повышении температуры. Так, при 298.2 К она составляет 2.01 масс.%, при 323.2 К – 7.0 масс.%, а при 358.2 К достигает 20.0 масс.%. В нормальной точке кипения раствора при 760 мм (378.2 К) растворяется 53.5 масс.% биурета. При атмосферном давлении в равновесии с жидкой фазой находится кристаллогидрат.

Относительно состава гидрата в тексте статьи есть некоторая неопределенность: авторы считают, что имеют дело с моногидратом (это 14.88 масс.% воды), но результаты

проведенного ими химического анализа ($11.9 \div 12.25\%$) соответствуют составу 4:5. При давлении выше атмосферного ($T > 378$ К) равновесно сосуществуют твердые фазы гидрата, безводного биурета и раствора. Координаты перитектической точки: 385.7 К (112.5°C), 63.5 масс.% Вiu. Правый участок кривой ликвидус выше 278.2 К измерен с меньшей точностью, так как в растворе биурет разлагается выше 393.2 К (120°C). Температуру плавления чистого биурета авторы оценивают как 460.2 К (187°C), считая, что в твердом виде биурет устойчив до этой температуры. По их мнению, процесс распада протекает медленно, но ускоряется при появлении продуктов.

Спектральные и структурные свойства кристаллогидрата биурета изучались в работах [73], [74] и [75]. К сожалению, ни в одной из цитированных работ не определялся брутто-состав гидрата, априори авторы предполагали, что он соответствует эквимолярному отношению воды и биурета. В то же время еще в работе 1898 г. (цит. по [72]) отмечалось, что состав гидрата может отличаться от 1:1.

Система $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$

Первые сведения о растворимости мочевины в воде получены в работе [76]. Эти данные были взяты за основу при составлении справочника [77]. В более поздней работе [78] отмечалось, что в этом издании даны заниженные величины растворимости мочевины в воде из-за неправильного пересчета экспериментальных данных, приведенных в [76]. Авторы [78] заново обработали первичные данные [76], а также произвели собственное исследование растворимости мочевины в воде в той же области составов, что и [76]. Содержание мочевины в приготовленных насыщенных растворах определяли ферментативным (уреазным) методом. На Рис. II.2-8 (а) данные [76] изображены розовыми квадратами, данные [78] – красными треугольниками. Как видно из рисунка, результаты обеих работ согласуются в области низких температур и расходятся при увеличении содержания мочевины. В то же время температурная зависимость растворимости мочевины, полученная в [78], практически совпадает с результатами [79]. В этой работе растворимость мочевины определяли по измерению температуры исчезновения твердой фазы при непрерывном нагревании взятых в определенной пропорции воды и мочевины. Исследованный интервал температур составлял 293-343 К. Результаты представлены на Рис. II.2-8 в виде синих ромбов.

Также в работе [79] была изучена стабильность растворов мочевины к длительному нагреванию вблизи температуры кипения воды. Показано, что если время проведения эксперимента не превышает 1 часа при температурах ниже 373.2 К, эффект от разложения растворов мочевины незначителен и укладывается в погрешности измерения температу-

ры. Численных значений растворимости мочевины при этих условиях авторы не приводят, а температуру плавления дважды перекристаллизованной мочевины принимают равной 405.9 К (132.7°C). Авторы описали полученные ими данные, используя линейную зависимость экспериментальных данных в координатах «логарифм растворимости – обратная температура», но при экстраполяции их на область концентрированных растворов получили сильно завышенную температуру плавления мочевины (142°C). На основании этого было высказано предположение об отклонении водных растворов мочевины от идеального поведения в области, богатой мочевиной.

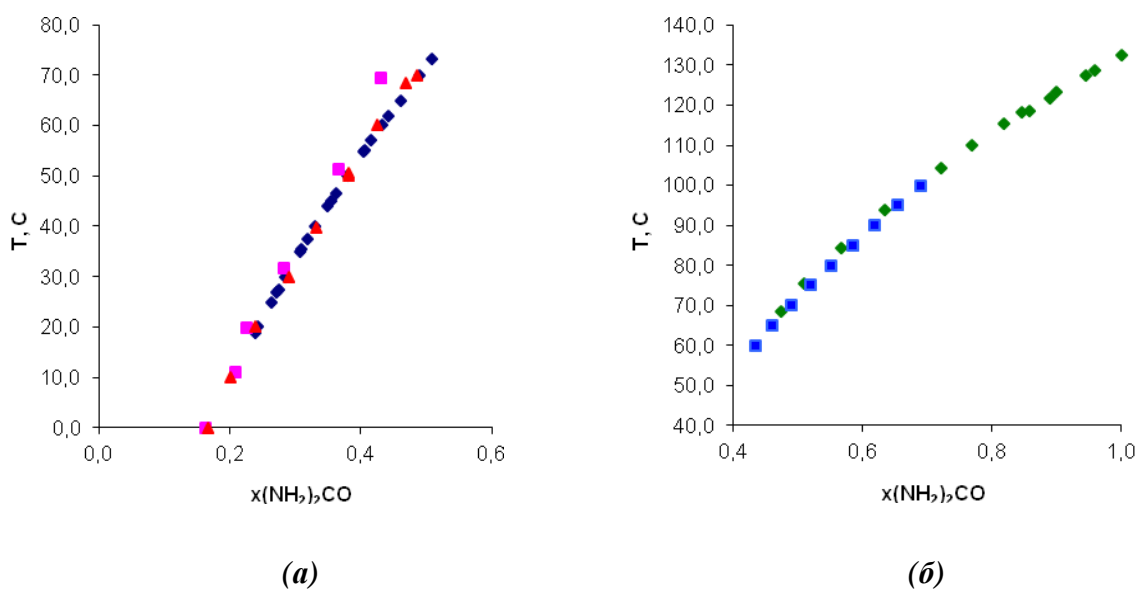


Рис. II.2-8. Растворимость мочевины в воде, (а) – в области составов 0.2÷0.55, (б) 0.45÷1.0. Символами обозначены данные работ [76] - ■, [78] - ▲, [79] - ◆, [63] - ■, [80] - ◆

Однако, исследования, проведенные в работах [63] и [80] (см. Рис. II.2-8 б), не подтверждают это предположение. На Рис. II.2-9 приведены исходные данные работ [63] и [80] в координатах $\ln(x) - 1/T$, где x – мольная доля, T – температура в К. Авторы [63] полагают, что в области составов $x_{(\text{NH}_2)_2\text{CO}} > 0.6$ растворы можно считать идеальными. Энтальпию плавления мочевины они оценивают как $3470 \text{ кал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ($14.52 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$).

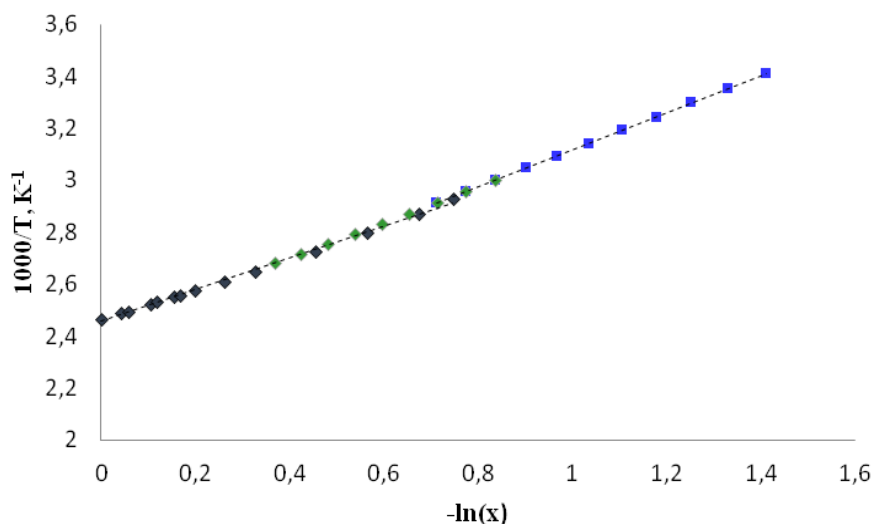


Рис. II.2-9. Зависимость логарифма растворимости мочевины от обратной температуры: ■ [63], ◆ [79], ◆ [80]

По-видимому, последней работой, в которой исследовались фазовые равновесия в системе $H_2O - (NH_2)_2CO$, является статья [81]. Целью ее было изучение равновесной растворимости в четырехкомпонентной системе $CO_2 - NH_3 - H_2O - (NH_2)_2CO$. В рамках поставленной задачи проводились измерения кривой кристаллизации водных растворов мочевины, зависимости плотностей растворов и давлений насыщенных паров воды над ними от состава и температуры. Результаты работы представлены в виде диаграммы на Рис. II.1-10

В самой работе численные характеристики особых точек отсутствуют, по графику состав эвтектической точки определятся как $-12^\circ C$, 32 масс.% $(NH_2)_2CO$.

Термодинамическое моделирование системы вода - мочевина ранее не проводилось, но в литературе представлены необходимые для этого данные. Так, в работах [82], [83] приведены зависимости активности воды от состава раствора W-Uг при температурах $25-80^\circ C$ (298.2-353.2 K), полученные методом давления пара. Эти экспериментальные данные могут быть использованы в настоящей работе как при построении термодинамической модели водного раствора мочевины, так и для проверки корректности моделей, получаемых из условий равновесия конденсированных фаз.

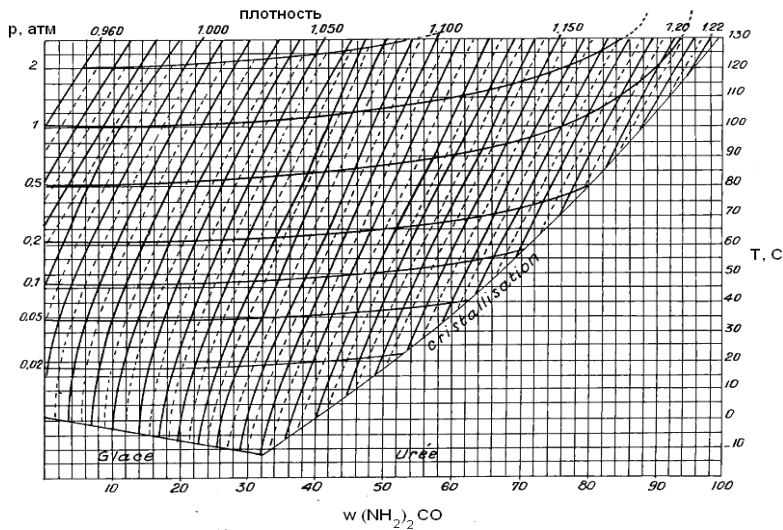


Рис. П.2-10. Фазовая диаграмма системы $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ [81]

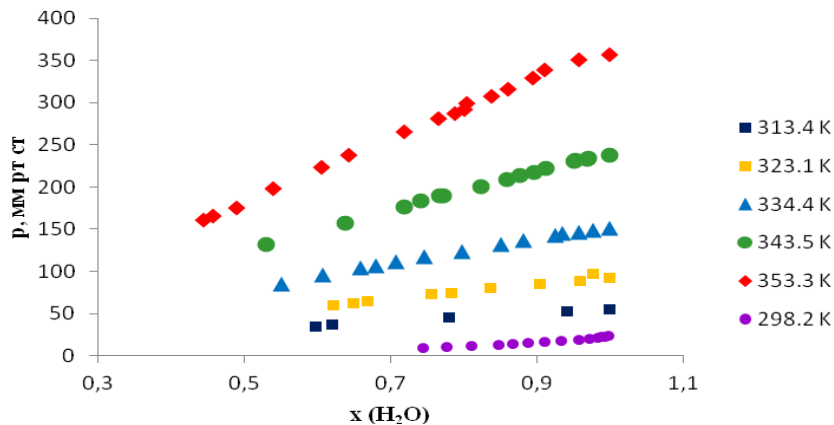


Рис. П.2-11. Зависимость давления пара воды от мольной доли в растворе по данным работ [82] ($T=313.4, 323.1, 334.4, 343.5, 353.3$ K), [83] ($T=298.2$ K))

Анализ имеющейся информации по бинарным системам выявил ряд вопросов, которые могут быть предметом изучения настоящей работы. В связи с тем, что в литературе представлено всего по одной работе 50-летней давности с результатами исследования фазовых диаграмм бинарных систем, целесообразно провести дополнительные измерения методом ДСК с целью проверки корректности и уточнения имеющихся данных. При этом следует обратить особое внимание на состав и условия устойчивости стехиометрических фаз. Отсутствие данных о термодинамических свойствах растворов обуславливает необходимость постановки специальных опытов по определению парциальных и интегральных свойств этих фаз. Конечным результатом этой части работы должно стать термодинамическое моделирование бинарных систем на основе литературных и вновь полученных экспериментальных данных.

II.2.3. Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$

В литературе нами была найдена всего одна статья [84], содержащая экспериментальные данные по тройной системе. К сожалению, мы не располагаем текстом самой статьи, на нее ссылаются в работе [85]. В этой же работе приводятся экспериментально построенные изотермические сечения при температурах 288.2, 298.2 и 323.2 К (Рис. II.2-12).

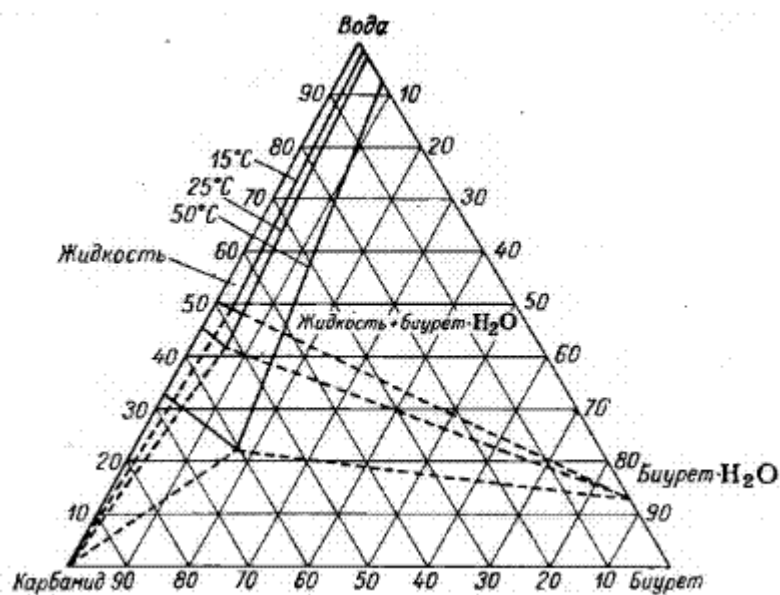


Рис. II.2-12. Изотермические сечения системы $\text{H}_2\text{O} - \text{Ur} - \text{Biu}$ при 15, 25 и 50°C [85]

В работе [86] исследованы энтальпии разбавления водных растворов биурета и мочевины, а также энтальпии смешения двух водных растворов мочевины и биурета методом микрокалориметрии в потоке. Все определенные функции относятся к температуре 298.2 К. В качестве стандартного состояния растворенного компонента выбран бесконечно разбавленный водный раствор. Показано, что для адекватного описания полученных данных необходимо использовать один член в избыточной энергии Гиббса раствора, т.е. изучаемые растворы являются «регулярными». Параметр взаимодействия при комнатной температуре равен $h_{\text{ВВ}} = -2120 \pm 61 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

II.2.4. Выводы по результатам анализа литературных данных о фазовых равновесиях в системе $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$

По результатам анализа литературы можно сформулировать следующие основные направления исследования системы $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$.

В первую очередь, желательно получить надежные данные о параметрах стабильности и области устойчивости биурета. Из бинарных подсистем наиболее изучена си-

стема $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$, однако необходимы дополнительные исследования условий кристаллизации разбавленных растворов. Данные по координатам солидуса/ликвидуса остальных систем требуют проверки и уточнения во всей области составов. Состав стехиометрических фаз, образующихся в системах, не вполне определен, поэтому одной из задач настоящей работы может быть синтез и характеристика этих соединений.

Термодинамическое моделирование тройной системы и составляющих ее бинарных ранее не проводилось. Для решения этой задачи необходимо определить парциальные или интегральные свойства жидкой фазы систем $\text{H}_2\text{O} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ и $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$. Полученные экспериментальные данные о свойствах фаз и условиях их равновесия совместно с литературными данными являются основой построения термодинамических моделей систем малой размерности, параметры которых можно будет использовать для описания систем большей размерности.

II.3. Система $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Свойства индивидуальных компонентов этой тройной систем описаны в разделах II.1.1 и II.2.1, фазовые равновесия в бинарных подсистемах $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO}$ описаны в разделах II.1.2 и II.2.2, соответственно.

II.3.1. Фазовые равновесия в бинарной подсистеме $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

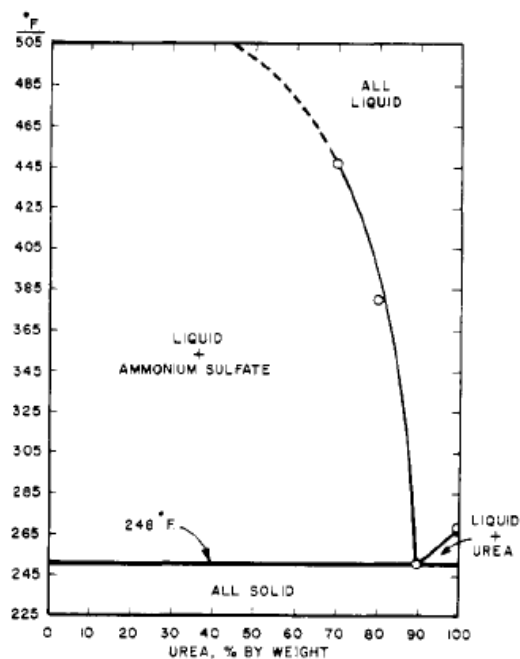
Данные о фазовых равновесиях в системе $\text{Ur} - \text{AS}$ представлены в работах [87], [88], [89]. К сожалению, в первых трех статьях нет подробного описания методики исследования, указаны только координаты точки эвтектики (Табл. II.3-1). Авторы [87] приводят фрагмент фазовой диаграммы (Рис. II.3-1 (а)), на которой прозрачными символами, по-видимому, нанесены результаты эксперимента. Обращает на себя внимание тот факт, что две точки лежат выше температуры плавления мочевины (там, где она уже разлагается), по-видимому, эти данные следует рассматривать как сомнительные.

Табл. II.3-1. Координаты точки эвтектики в системе $\text{Ur} - \text{AS}$ по данным разных авторов

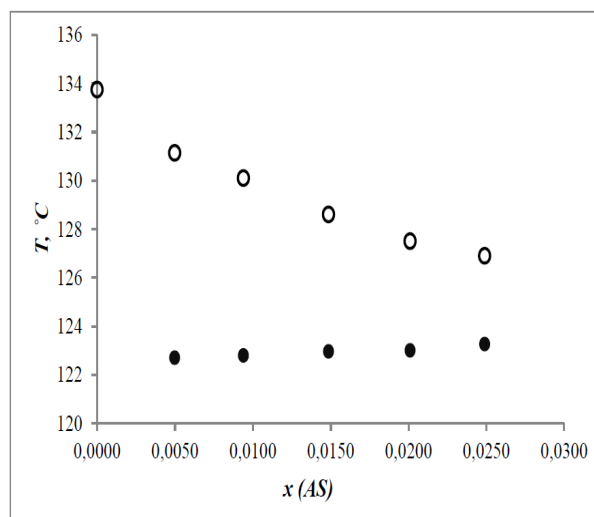
Источник	T_{eut} , К	$x(\text{Ur})$, %
[87]	393.2	91
[88]	394.65	91
[89]	396.35 ± 0.2	92.67 ± 0.2

В работе [89] система $\text{Ur} - \text{AS}$ изучалась методом ДСК. Предварительно были подобраны условия съемки ДСК и определена область исследуемых составов, чтобы избежать разложения мочевины. Было показано, что при скорости сканирования $0.5 \text{ K} \cdot \text{мин}^{-1}$ можно исследовать левую часть фазовой диаграммы $\text{Ur} - \text{As}$ вплоть до точки эвтектики.

Координаты этой точки определяли, построив график зависимости площади эвтектического пика от состава системы Ur – As. Стоит отметить, что для каждого состава было измерено по 3 точки, поэтому в этой работе, в отличие от других публикаций, указаны погрешности определения T_{eut} .



(a)



(б)

Рис. II.3-1. Фрагмент фазовой диаграммы AS – Ur по данным: (a) [87], (б) [89]

II.3.2. Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе $H_2O - (NH_2)_2CO - (NH_4)_2SO_4$

В литературе представлены данные по растворимости в системе $H_2O - (NH_2)_2CO - (NH_4)_2SO_4$ при температурах 0, 15, 30°C [90] и 25°C [91]. В работе [90] было показано, что в системе не образуются химические соединения. Как видно из Рис. II.3-2(а) ветви изотерм близки к прямым линиям. На основании проделанной работы авторы [90] пришли к выводу, что компоненты раствора оказывают незначительное высаливающее действие, а максимальное содержание азота составляет 19.7% при температуре 0°C и 22.8% при 15°C. Такое непривычное представление состава связано с тем, что целью цитируемой работы был подбор смеси для приготовления комплексных азотных удобрений, ключевой характеристикой которого является именно общее содержание азота.

В работе [91] подтверждается отсутствие смешанных соединений. Представленная диаграмма растворимости (Рис. II.3-2(б)) системы W – Ur – AS относится к эвтоническому типу, причем, эвтонический раствор насыщен относительно мочевины и сульфата аммония.

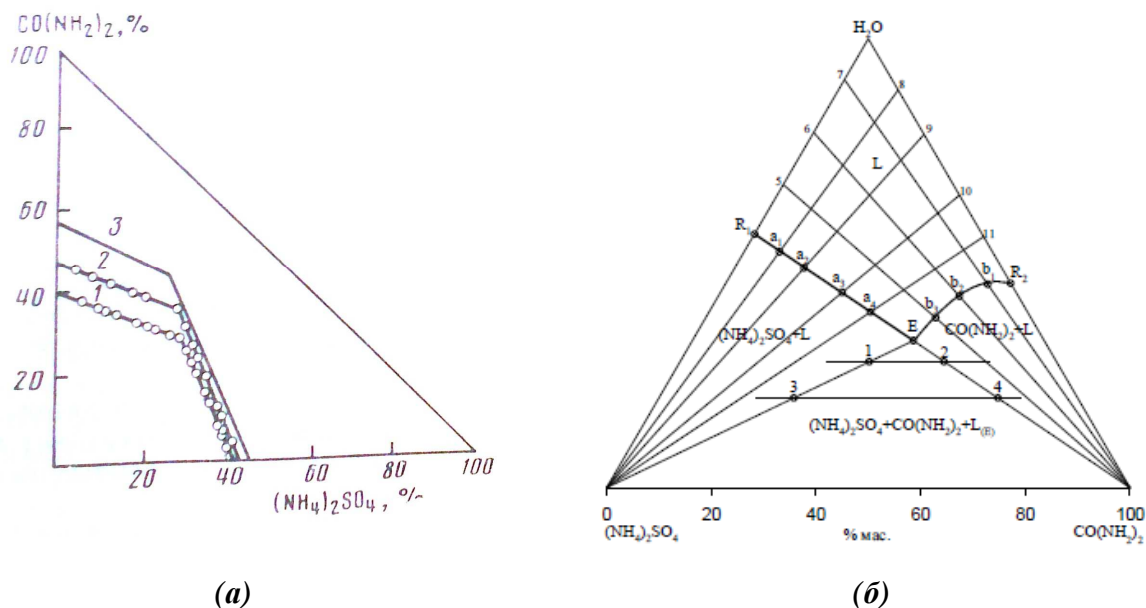


Рис. 2.3-2. Диаграмма растворимости системы $H_2O - Ur - As$ по данным работ: (а) – [90] при температурах (1) $0^\circ C$, (2) $15^\circ C$, (3) $30^\circ C$; (б) - [91] при температуре $25^\circ C$

2.3.1. Выводы по результатам анализа литературных данных о фазовых равновесиях в системе $H_2O - (NH_2)_2CO - (NH_4)_2SO_4$

Подсистемы $H_2O - (NH_2)_2CO - (NH_4)_2SO_4$ достаточно изучены для построения термодинамических моделей фаз. Для проверки возможности использования бинарных параметров при описании свойств фаз и равновесий в тройной системе необходимо определение термодинамических свойств тройных растворов, например, с помощью метода давления пара. При планировании эксперимента целесообразно использовать данные по растворимости из работ [90-91].

2.4. Методы построения фазовых диаграмм

Методы построения фазовых диаграмм солевых систем условно можно разделить на две группы - экспериментальные и расчетные.

2.4.1. Общая характеристика экспериментальных методов

Суть экспериментального построения диаграммы плавкости (растворимости) сводится к графическому объединению точек, соответствующих температурам фазовых переходов (в координатах мольная доля вещества – температура) [92]. При этом особое внимание следует уделять доказательству равновесности получаемых данных. Для построения диаграмм состояний и определения условий существования образующихся в системе фаз могут быть использованы различные методы, в зависимости от природы изучаемых

систем. Наиболее общими методами построения диаграмм состояний конденсированных систем является термический анализ и изучение растворимости. Из других методов важную роль играют рентгенофазовый анализ и анализ микроструктуры. Термические методы анализа, по сравнению с методами исследования растворимости, являются более универсальными, экспрессными и, иногда, более точными, что привело к их широкому применению. Если сравнивать термический и фазовый анализ (РФА и метод микроструктуры), то они являются взаимодополняющими, так как термический анализ позволяет установить изменение состава сосуществующих фаз с изменением температуры, а метод микроструктуры – число фаз в системе, их природу в зависимости от состава и температуры отжига.

Методы термического анализа по способу регистрации сигнала можно разделить на визуальные и «приборные». Очевидно, что предпочтительнее использование последних. Выбор того или иного метода исследования фазовых равновесий обычно сводится к выбору аппаратного оформления эксперимента.

Экспериментальная часть настоящей работы базируется на методе дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Этот метод использован для исследования индивидуальных веществ и фрагментов фазовых диаграмм бинарных систем. Среди прочих методов термического анализа он имеет ряд преимуществ: прост в аппаратном оформлении, доступен, относительно недорог. К тому же ДСК является экспресс-методом (один анализ длится от нескольких минут до нескольких часов), позволяет работать в широком диапазоне условий (можно варьировать скорость сканирования, температуру, поток и газовую атмосферу и т.д.), для анализа требуются небольшие навески веществ (5-20 мг).

II.4.2. Общая характеристика расчетных методов

Экспериментальное построение фазовых диаграмм, чаще всего, возможно лишь для ограниченного набора составов и условий проведения измерений. Полное исследование фазовых равновесий требует значительных временных и материальных затрат. Поэтому все большее распространение в последние десятилетия получают расчетные методы. Диаграммы фазовых равновесий могут быть рассчитаны исходя из общего или частного условий равновесия. Для этого необходимо задать термодинамические модели всех фаз, которые могут существовать в данной системе, в том числе и виртуальных (т.е. фаз, которые в принципе могут образовываться в данной системе, но не устойчивы при заданных условиях). Основой построения термодинамических моделей являются экспериментально измеренные термодинамические функции (энтальпия образования, энтропия, теплоемкость, зависимость энергии Гиббса от состава в случае растворов и т.п.) и условия

фазовых равновесий. На практике редко встречаются случаи, когда есть полная термодинамическая информация о фазе; обычно данные фрагментарны и требуют согласования. В этом случае энергии Гиббса фаз аппроксимируются выражениями, параметры которых определяются на основе ограниченного набора имеющихся данных. При этом добиваются наилучшего соответствия экспериментально изученных и получаемых в результате расчета значений термодинамических функций и координат фазовой диаграммы. Если сведения о термодинамических свойствах фаз отсутствуют вообще, для построения модели можно использовать исключительно информацию о фазовых границах. Но следует помнить, что данная задача является математически некорректной, т.е. может иметь не единственное решение. Только в некоторых особых случаях она сводится к корректной задаче [93]. Лучший способ проверки корректности предлагаемой термодинамической модели - воспроизведение данных, не использованных при определении параметров. В настоящей работе для такой проверки использовались результаты измерений давлений пара над растворами.

Свойства трехкомпонентного раствора моделировались на основании термодинамических моделей бинарных систем. Ниже представлен краткий обзор способов проецирования свойств бинарных систем на тройные.

II.4.3. Расчет термодинамических свойств фаз тройных систем на основании данных о граничных бинарных подсистемах

Обзор способов проецирования свойств бинарных систем на тройные представлен, например, в работе [94]. Ниже кратко рассмотрены два метода (асимметричный и симметричный); выбор конкретного метода обусловлен природой компонентов, составляющих систему.

При использовании **асимметричных** методов конечный результат зависит от нумерации компонентов. Если раствор одной из граничных подсистем (1–3 на Рис. II.4-1 (а)) близок к регулярному или идеальному, а в других системах имеется взаимодействие между компонентами, ведущее к отрицательным отклонениям от идеального поведения, то для оценки интегральной мольной энергии Гиббса можно воспользоваться следующим приемом. Рассмотрим тройной раствор как результат смешения двух растворов систем 1–2 (точка К) и 2–3 (точка М); в этом случае энергия Гиббса смешения жидкой фазы тройной системы описывается выражением:

$$\Delta_{mix} G = y_1 \Delta_{mix} G_{12} + y_2 \Delta_{mix} G_{23} + \Delta_{mix} G' \quad (\text{II.4-1})$$

$$\text{где } y_1 = \frac{\overline{LM}}{\overline{KM}} = \frac{x_1}{(x_1 + x_3)} = \frac{x_1}{(1 - x_2)}; \quad y_2 = \frac{\overline{KL}}{\overline{KM}} = \frac{x_1}{(x_1 + x_3)} = \frac{x_1}{(1 - x_2)}$$

В уравнении (II.4-1) величина $\Delta_{mix}G'$ характеризует изменение энергии Гиббса при образовании жидкости состава L. На Рис. II.4-1(б) схематично изображено изменение энергии Гиббса смешения раствора вдоль линии постоянного содержания компонента 2 (линия KM). Если в системе 1–3 отклонения от идеального поведения малы, то можно принять, что величина $\Delta_{mix}G'$ линейно изменяется по секущей с постоянным соотношением x_1/x_3 :

$$\Delta_{mix}G = (1-x_2)\Delta_{mix}G_{13}. \quad (\text{II.4-2})$$

Тогда расчетная формула примет вид:

$$\Delta_{mix}G = \left[\frac{x_1}{1-x_2}\Delta_{mix}G_{12} + \frac{x_3}{1-x_2}\Delta_{mix}G_{23} \right] + (1-x_2)\left[\Delta_{mix}G_{13}\right]_{x_1/x_3}. \quad (\text{II.4-3})$$

Аналогичного вида уравнения могут быть записаны для $\Delta_{mix}H$ и ΔG^{ex} .

Для систем, в которых все компоненты являются равноценными, предложены **симметричные** методы описания (Колера, Муггиани, Редлиха-Кистера). Так, в методе Колера [95] основное допущение состоит в том, что добавление третьего компонента не оказывает влияния на взаимодействие двух других. Схема расчета представлена на Рис. II.4-2. Избыточная энергия Гиббса записывается следующим образом:

$$\Delta G^{ex} = \varphi_{12}x_1x_2 + \varphi_{23}x_2x_3 + \varphi_{31}x_3x_1, \quad (\text{II.4.4})$$

где функция φ_{ij} равна отношению концентраций x_i и x_j . Для бинарной системы 1-2 уравнение II-4.4 принимает вид:

$$\Delta G_{12}^{ex} = \varphi_{12}x_1'x_2', \quad (\text{II-4.5})$$

где x_i' - мольные концентрации в бинарных системах.

Чтобы перейти от отношений к абсолютным значениям мольных долей, надо выразить мольные доли компонентов бинарной системы через мольные доли компонентов в трехкомпонентной системе x_1 , x_2 и x_3 :

$$\frac{x_1'}{x_2'} = \frac{x_1'}{(1-x_1')} = \frac{x_1}{x_2} \Leftrightarrow x_1' = \frac{x_1}{(x_1+x_2)}.$$

После подстановки выражений для мольных долей компонентов бинарных систем в уравнение (II-4.5) получаются следующие выражения для φ_{ij} :

$$\varphi_{12} = \frac{\left[\Delta G_{12}^{ex}(x_1+x_2)^2\right]}{x_1x_2}, \quad \varphi_{23} = \frac{\left[\Delta G_{23}^{ex}(x_2+x_3)^2\right]}{x_2x_3}, \quad \varphi_{31} = \frac{\left[\Delta G_{31}^{ex}(x_1+x_3)^2\right]}{x_1x_3} \quad (\text{II.4-6})$$

и избыточной энергии Гиббса раствора:

$$\Delta G^{ex} = [\Delta G_{12}^{ex}]_{x_1/x_2} (x_1 + x_2)^2 + [\Delta G_{23}^{ex}]_{x_2/x_3} (x_2 + x_3)^2 + [\Delta G_{31}^{ex}]_{x_3/x_1} (x_3 + x_1)^2. \quad (\text{II-4.7})$$

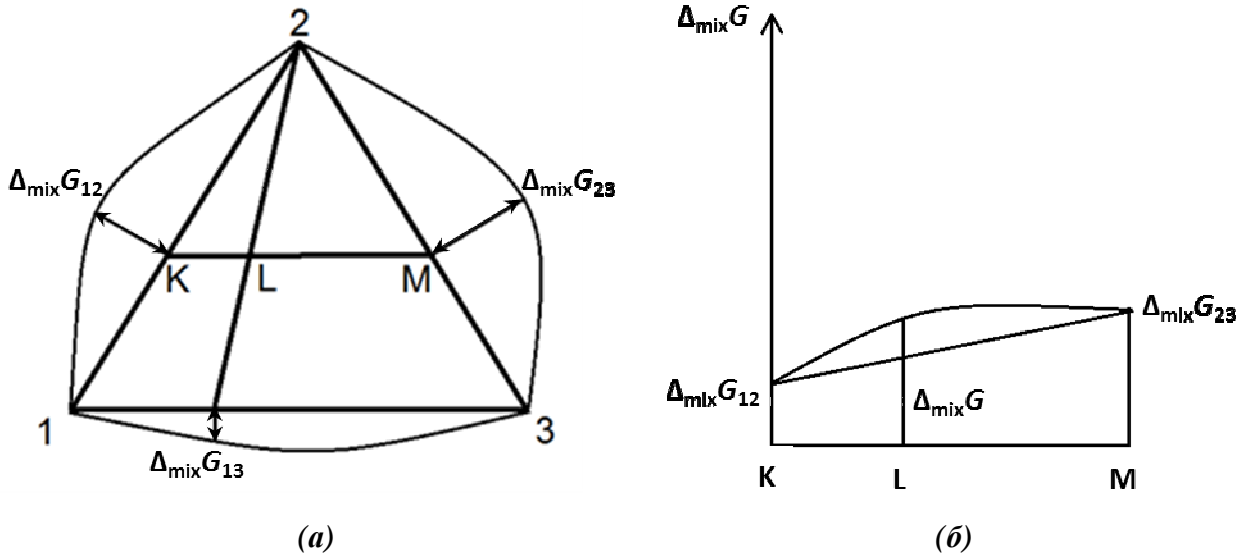


Рис. II.4-1. (а) Схема расчета энергии Гиббса трехкомпонентной жидкости по уравнению II.4-3; (б) изменение $\Delta_{\text{mix}}G$ по линии KM ($x_2 = \text{const}$)

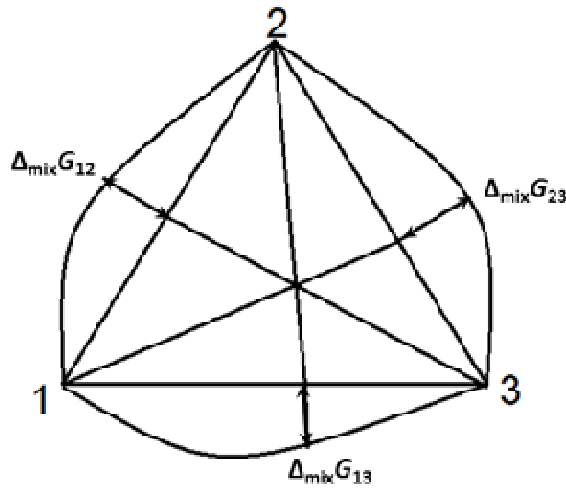


Рис. II.4-2. Схема к расчету ΔG^{ex} трехкомпонентной системы по методу Колера (Муггиани) (уравнение II-4.7)

II.4.4. Выводы по результатам анализа литературных данных о методах построения фазовых диаграмм

Независимо от использованного метода проецирования (симметричного или асимметричного), для расчета фазовой диаграммы трехкомпонентной системы необходимо иметь сведения о параметрах стабильности индивидуальных веществах и параметрах термодинамических моделей растворов в системах меньшей размерности (в данном случае –

в двойных подсистемах). Поэтапное решение поставленной задачи можно представить следующим образом:

1. определение параметров стабильности ($\Delta_{tr}G$) индивидуальных веществ на основе экспериментальных данных;
2. определение параметров моделей двойных растворов при оптимизации термодинамических свойств и условий равновесий в бинарных системах;
3. построение модели трехкомпонентной жидкости и расчет фазовой диаграммы тройной системы;
4. выборочное экспериментальное исследование тройных систем с целью проверки корректности предлагаемых моделей и уточнения их параметров.

III. Экспериментальная часть

III.1. Очистка и паспортизация образцов

Мочевина (NH₂)₂CO

Реактив мочевины марки «чда» производства «Реахим» подвергался дополнительной очистке перекристаллизацией из воды. Препарат сушили в течение 48 часов в сушильном шкафу при температуре 45°C и давлении остаточных газов 1-5 мм.рт.ст. (133.3-666.6 Па). Очищенный реактив охарактеризован методом ДСК. Согласно оценке степени чистоты по пику плавления, количество примесей не превышает 0.04%.

Методика перекристаллизации: перекристаллизацию проводили по стандартной методике [96]. Раствор готовили добавлением в воду количества соли, которое может быть растворено при 60°C, затем гомогенную смесь нагревали почти до кипения, постоянно перемешивая. Горячий раствор фильтровали на складчатом фильтре, используя воронку для горячего фильтрования. Раствор после фильтрования охлаждали сначала на воздухе, а затем в водно-ледяной бане до 0°C при непрерывном перемешивании.

Наличие примесей в препарате проверялось методом ДСК. На ДСК-кривой (Рис. III.1-1, зеленая кривая) наблюдалась небольшая аномалия в области температур 386.2-388.2 К (113-115°C), на основании чего был сделан вывод о присутствии примеси в образце.

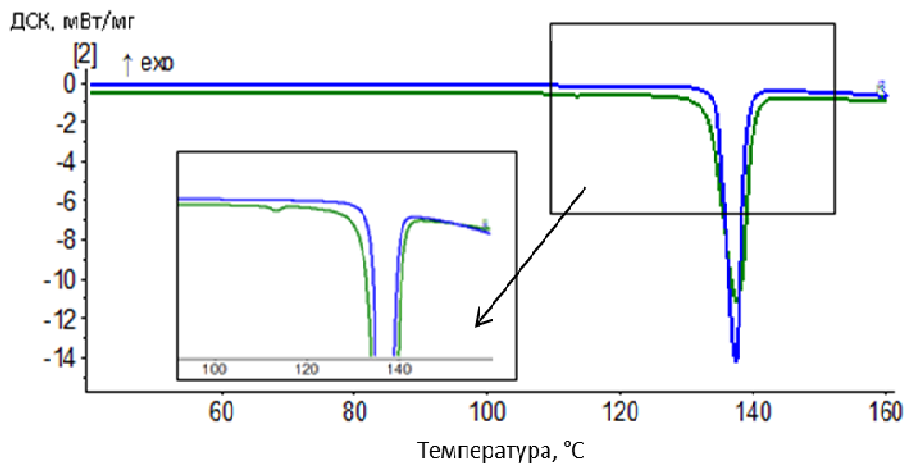


Рис. III.1-1. Кривая ДСК исходной (зеленая линия) и перекристаллизованной (синяя линия) мочевины

Авторы работ [56] и [61] также наблюдали пик при 386 К и связывали этот эффект с частичным разложением мочевины в процессе плавления и циклах нагрев-охлаждение. Принимая во внимание фазовую диаграмму (Рис. II.2-6, [71]) Ur-Biu, можно предположить, что причиной появления эффекта является примесь биурета (температура 385.2 К соответствует температуре эвтектики). Для ее удаления мочевины перекристаллизовали из

воды. Повторный ДСК-анализ показал Рис. III.1-1, синяя кривая), что небольшой пик (зеленая кривая), предшествующий плавлению мочевины, пропал.

Для перекристаллизованного образца был проведен рентгенофазовый анализ (см. Рис. IX-1 в Приложении). Согласно полученной рентгенограмме, образец является однофазным, примесей других фаз не обнаружено.

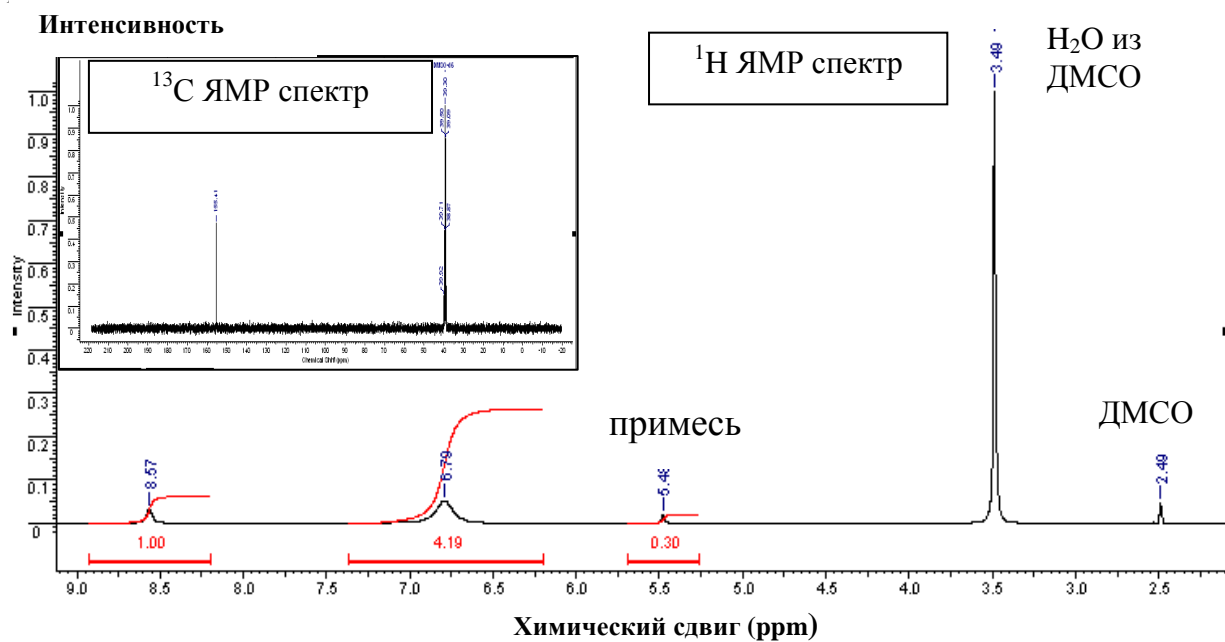
Биурет (H_2NCO) $_2\text{NH}$

Образец коммерческого биурета марки «ч» производства «Викинг» подвергался дополнительной очистке двойной перекристаллизацией из воды и спирта. Степень чистоты реактива определяли по изменению спектра ЯМР. Очищенный реактив охарактеризован методами ДСК, РФА и элементного анализа.

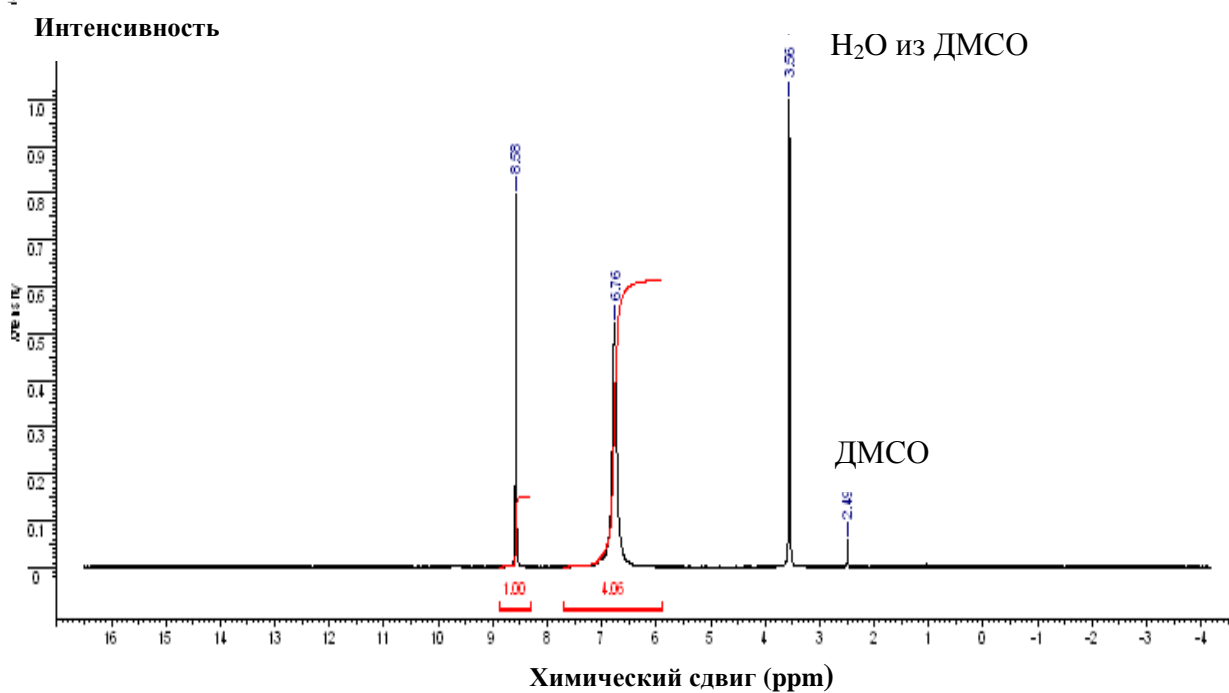
Методика перекристаллизации: образец биурета массой 50 г растворяли в воде в круглодонной колбе при нагревании до 90°C, кипятили 5 минут, затем охлаждали на воздухе до комнатной температуры, а затем в холодильнике при температуре 3°C. Осадок фильтровали, после чего сушили на воздухе. Перекристаллизацию из воды повторяли дважды. Полученный биурет растворяли в спирте, охлаждали, растворитель отгоняли на вакуумном масляном насосе (120°C, остаточное давление 0.1 мм рт ст (13.3 Па)).

Обзор литературы свидетельствует об отсутствии надежных данных по свойствам биурета, результаты работ разных авторов оказались несогласованными. Как известно, одной из основных причин, вызывающих расхождение результатов аналогичных исследований, является различающееся состояние исследуемого вещества: образцы могут находиться в разных кристаллических модификациях, содержать разное количество примесей и т.п. Поэтому мы уделили особое внимание очистке и характеристике исследуемых образцов. В настоящей работе было произведено сравнение препаратов «биурет» производства фирм «Викинг» и Sigma Aldrich. Заявленная производителями чистота веществ соответствовала марке «ч» и 99% соответственно. Оба препарата были проанализированы методами ЯМР, РФА и ДСК. Ниже приведено сравнение препаратов на основании результатов анализа методом ЯМР с целью выявления различий их качества.

Результаты анализа биурета фирмы «Викинг». Результаты анализа спектра ЯМР (Рис. III.1-2 (а)) показали, что продажный реактив биурета не является чистым веществом. На спектре ЯМР обнаружен пик при сдвиге $\delta = 5.48$, который не может быть соотнесен с химической формулой $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$ (левый пик соответствует одиночному протону (1), следующий пик - четырем одинаковым протонам при концевых NH_2 группах (2), последующий пик – примесный, последние два пика относятся к растворителю - ДМСО/вода).



(a)



(б)

Рис. III.1-2. ЯМР спектр биурета фирмы «Викинг» а) до перекристаллизации, б) после перекристаллизации

Оценить количество примеси можно при условии, что известен ее качественный состав. Если считать, что примесь содержит один протон, то ее количество в образце должно составлять 30 %, если два – 15%. Можно предположить, что препарат содержал в качестве примеси HNCO (тогда ее количество было бы 30%, что кажется маловероятным), либо $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ в количестве 7.5%, что более правдоподобно. Для выяснения состава примеси был снят углеродный спектр, представленный на Рис. III.1-2 (а).

Согласно результатам этого анализа, в образце содержатся атомы углерода только одного вида окружения, т.е. расщепления, не характерные для (N)-C=O), в спектре не обнаружены (второй пик на спектре принадлежит растворителю). Углеродный спектр является менее чувствительным методом по сравнению с протонным. Поэтому пики, обнаруженные на ^1H ЯМР спектре, могли не проявиться на ^{13}C ЯМР спектре.

Исходный образец биурета был дополнительно проанализирован методом ДСК (Рис. III.1-3). Предполагалось установить наличие примесей и, возможно, их качественный состав по появлению дополнительных пиков на кривых ДСК и сдвигу температуры плавления (криоскопический эффект). В ходе опытов зарегистрированы пики в области температур 353.2-373.2 К (80-100°C), что свидетельствует о наличии примеси гидрата биурета, и при температуре 413.2 К (140°C). В связи с большим содержанием примеси, последний пик на Рис. III.1-3, соответствующий плавлению (или разложению) биурета, значительно сдвинулся в область более низких температур (по сравнению с литературными данными [57]).

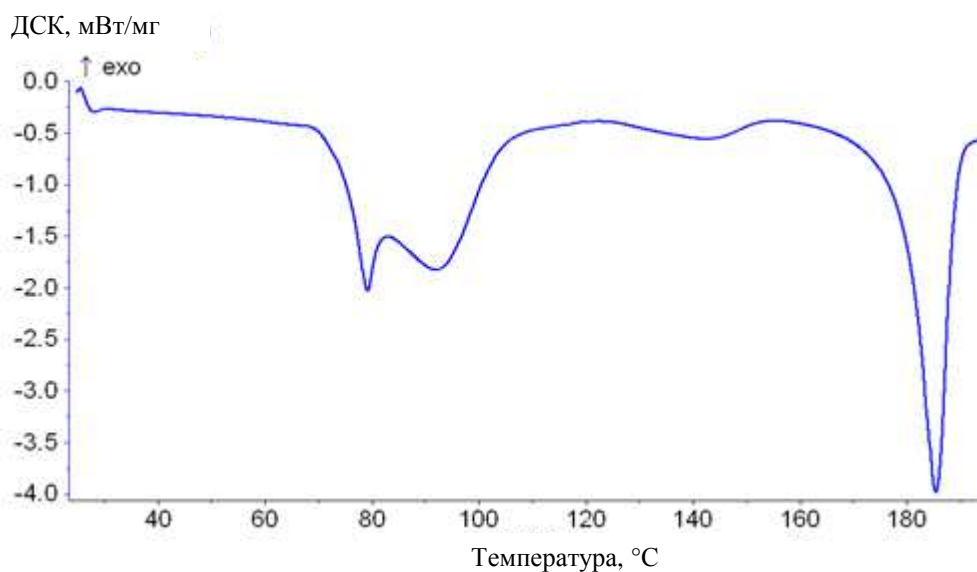


Рис. III.1-3. Кривая ДСК неочищенного биурета фирмы «Викинг»

Для очистки биурета от гидрата биурета и неизвестной примеси проводилась перекристаллизация образца по методике, описанной в литературе: дважды из воды с последующим разложением образовавшегося гидрата, а потом из спирта [72]. На Рис. III.1-2 (б) приведен спектр ЯМР очищенного биурета. Как видно из рисунка, пики примесей в спектре отсутствуют. Однако ДСК-анализ этого же образца показал наличие следовых количеств примеси в биурете, в связи с чем его повторно перекристаллизовали. На кривой ДСК повторно перекристаллизованного образца аномалий, которые можно было бы отнести к наличию примесей, обнаружено не было. Рентгенофазовый анализ полученных образцов подтвердил их однофазность. Рентгенограмма порошка очищенного биурета при-

ведена на Рис. IX-2 в Приложении. Набор рефлексов соответствует фазе, устойчивой при комнатной температуре (карточки PDF2-ICDD 38-1614, 11-720). Стоит отметить, что в базе данных было найдено несколько карточек с наборами рефлексов для биурета. В одном случае рефлексы были идентичны таковым для карточки гидрата биурета. Предположительно, авторы работали с гидратом биурета, считая его безводным веществом. Элементный анализ подтвердил состав исследуемого образца $C_2N_3O_2H_5$ (погрешность метода 0.3%).

Результаты анализа биурета фирмы «Sigma». В отличие от предыдущего препарата, который представлял собой мелко измельченный порошок, реактив от Sigma был гранулирован. Согласно маркировке на таре, допустимое количество примеси не превышает 1%. Для проверки соответствия заявленного и действительного состояния препарата образец был проанализирован методом ЯМР. В спектре протонов присутствовали дополнительные пики, соответствующие примесям, но сдвиг примесных пиков отличался от того, что наблюдалось в случае препарата фирмы «Викинг». Следует отметить, что и на углеродном спектре препарата присутствовали линии, не соответствующие биурету, т.е. в образце содержались атомы углерода различного окружения. В Табл. III.1-1 приведен перечень значений химических сдвигов в образцах биурета. По данным РФА образец содержал в значительных количествах как биурет, так и его гидрат.

Табл. III.1-1. Сравнение значений химических сдвигов в препаратах биурета различных производителей

Группа	Викинг	Викинг (перекристал)	Sigma
Протонный ЯМР-спектр			
NH ₂	6.79	6.76	6.78
NH	8.57	8.58	8.52
	5.48 (примесь)	–	9.67 (примесь)
	–	–	7.45 (примесь)
Углеродный ЯМР-спектр			
C	155.97	155.97	155.68
	–	–	154.33 (примесь)
	–	–	153.03(примесь)

На основании проведенного исследования чистоты продажных реактивов биурета можно сделать вывод, что некоторые данные предыдущих лет могут быть не вполне корректными. В публикациях отсутствует информация о дополнительной очистке реактива, что может быть причиной расхождения результатов измерений. Так, например, температура плавления исследованных нами образцов биурета изменялась от 453 до 471 К в зависимости от степени чистоты (первое значение соответствует продажному реактиву, а последнее дважды перекристаллизованному).

В настоящей работе все эксперименты проводились с перекристаллизованным реактивом биурета фирмы «Викинг». На протяжении всего периода работы реактив хранился в герметично закрытой посуде, неоднократно проверялся на предмет фазовой чистоты. Никаких изменений образца в процессе хранения выявлено не было.

Нитрат аммония NH_4NO_3

Реактив нитрата аммония марки «осч» производства «ИРЕА 2000» подвергался очистке перекристаллизацией, методика перекристаллизации описана выше. Чистоту солей проверяли методом ДСК. Согласно полученным результатам, количество примесей в образце AN не превышает 0.2%.

Рентгенофазовый анализ исходных реактивов нитрата аммония марки «осч» показал присутствие на дифрактограмме 6-и неидентифицируемых рефлексов, положение которых нельзя приписать ни одной модификации NH_4NO_3 , поэтому была проведена очистка нитрата перекристаллизацией из насыщенного раствора. Дифрактограмма очищенного нитрата аммония представлена на Рис. IX-3 в Приложении.

Особенность кристаллизации нитрата аммония заключается в его росте по стенкам кристаллизатора. Для анализа на содержание примесей был взят образец соли с вертикальной поверхности и со дна стакана. Результаты повторных исследований показали, что после перекристаллизации в образцах не содержатся примесей. Для нитрата аммония результаты совпадают для кристаллов со стенки и со дна кристаллизатора.

Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Аналогичная очистка кристаллизацией из насыщенного раствора была проведена и с сульфатом аммония. Полученный образец охарактеризован методами ДСК и РФА (Рис. IX-4 в Приложении). После перекристаллизации все пики на дифрактограмме соответствовали сульфату аммония.

III.2. Аппаратура и методики измерений

III.2.1. Методы идентификации и характеристики соединений

Рентгеноструктурный анализ проводили на приборе CAD4 с каппа-геометрией и сцинтилляционным детектором (Nonius, излучение $\text{Mo-K}_{\alpha 1}$ $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, графитовый монокроматор, съемка на отражение). Отобранный монокристалл хорошего качества наклеивали при помощи клея цапонлак на держатель, который закрепляли на головке гониометра и центрировали.

Рентгенофазовый анализ поликристаллических образцов проводили при комнатной температуре в камере Гинье IMAGE FOIL G670 фирмы «Huber» (излучение $\text{CuK}\alpha_1$, $\lambda = 1,5406\text{\AA}$, монохроматор – изогнутый монокристалл германия, съемка на пропускание) с детектором «Image Plate». Образец перетирали в агатовой ступке и помещали в держатель между двумя слоями рентгеноаморфной лавсановой пленки. При расчетах использованы рентгенографические данные для индивидуальных соединений, взятые из базы данных PDF2–ICDD [3]. Идентификацию фаз проводили в программном комплексе WinXPow [97]. Количественное определение компонентов смеси проводили при помощи программного пакета GSAS [98, 99].

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance 400 DPX с рабочей частотой 400 и 100 МГц, соответственно. Химические сдвиги указаны относительно сигнала ТМС.

Элементный анализ проводили на Carbo–Erba Elemental analyser Model 1106, оснащенным автосемплером на 50 образцов. Принцип работы прибора основан на хроматографическом определении продуктов сгорания исследуемого образца, главным образом, азота, диоксида углерода и паров воды. Погрешность метода $\pm 0.3\%$.

Анализ выделяющихся газов при разложении биурета проводили на приборе NETZSCH STA Jupiter 449C в сопряжении с Фурье-ИК спектрометром Tensor 27 фирмы Bruker. Это позволило качественно и полуколичественно определить состав выделяющихся при нагреве образцов газов. Использованный ИК Фурье-спектрометр оснащен излучателем Globartm среднего ИК диапазона ($7500 - 370\text{ см}^{-1}$) и высокочувствительным МСТ-детектором, охлаждаемым жидким азотом. Спектр поглощения регистрировали в диапазоне $700 - 4000\text{ см}^{-1}$, где выполнялась линейная зависимость мощности ИК-излучения (для излучателя Globartm) и чувствительности приемника (МСТ D315) от длины волны. Данный интервал частот перекрывал области поглощения всех интересующих нас газов (H_2O , CO_2 , NH_3). Регистрация одного спектра разрешением 1 см^{-1} занимала 12 секунд, за которые проводилось 32 сканирования.

III.2.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Термоаналитические исследования проводили на дифференциально-сканирующем калориметре NETZSCH DSC 204 F1 (Германия) в интервале температур 298.2–503.2 К со скоростями сканирования $0.5\text{--}20\text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$. Калибровку прибора осуществляли по теплоте и температуре плавления реперных веществ: KNO_3 , In, Bi, Sn, Zn, CsCl, Hg, C_6H_{12} . Систематическая ошибка калибровки, определенная по стандарту In, составила 0.2°C по темпера-

туре и 2% по теплоте. Эксперименты проводили в потоке осушенного аргона (скорость потока составляла 20 и 40 мл·мин⁻¹), охлаждение осуществляли с помощью ручной и автоматической системы охлаждения жидким азотом.

Теоретические основы метода дифференциальной сканирующей калориметрии подробно изложены в монографии [100]. ДСК-кривые представляют собой зависимость теплового потока от температуры ячейки. В отсутствии каких-либо превращений разница температур ячеек изучаемого образца и образца сравнения равна нулю. Когда исследуемый образец претерпевает фазовый переход, его температура не изменяется, а температура ячейки сравнения продолжает возрастать (убывать) в соответствии с заданной программой. Возникшая разница температур обуславливает появление пика на кривой ДСК (Рис. III.2-1).

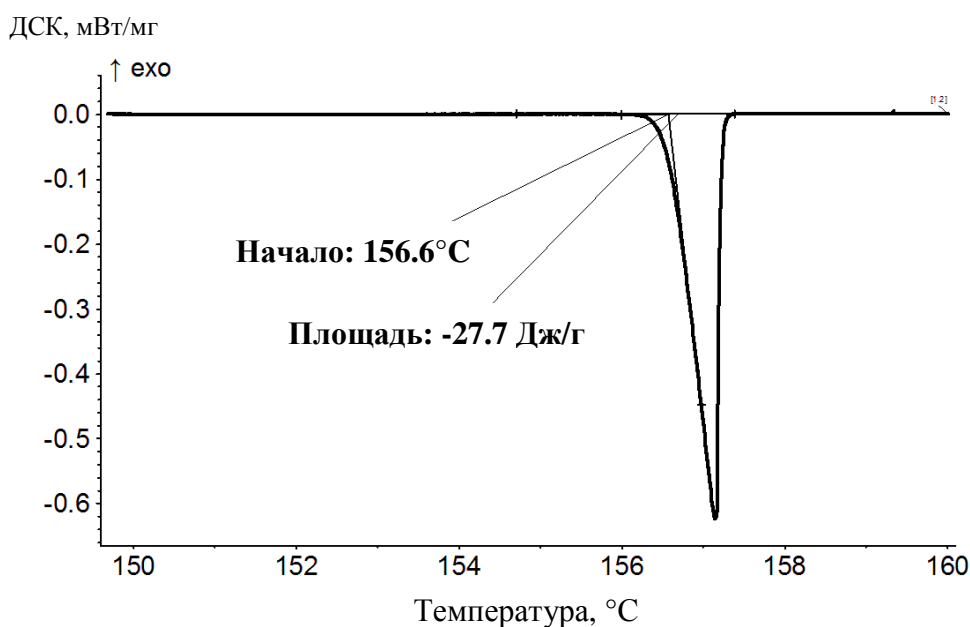


Рис. III.2-1. Пик плавления I_p , измеренный методом ДСК

При анализе ДСК-кривой принято оперировать следующими понятиями:

- Базовая линия – линия, соединяющая участки до и после появления пика. Относительно базовой линии ведутся дальнейшие построения и расчеты. Положение базовой линии определяется теплоемкостью находящегося в ней образца.
- Нулевая линия – сигнал, полученный от съемки пустой ячейки.
- Температура onset (на Рис. III.2-1 называется «начало») – температура начала процесса фазового перехода (в частности, плавления). Находится на пересечении экстраполированной базовой линии и касательной к точке перегиба пика ДСК. Согласно стандарту ISO 11357-1, в методе ДСК эта температура принимается за температуру фазового перехода, она не зависит от количества вещества в ячейке, скорости нагревания, типа газа и

других условий проведения эксперимента. При съемке кривых ДСК температура измеряется не непосредственно в ячейке, а на некотором расстоянии от нее. Чтобы привести сигнал от зависимости «тепловой поток – температура в точке измерения» к сигналу «тепловой поток – температура ячейки», проводят калибровку калориметра по рекомендованным стандартным веществам (ISO/CD 11357-1). Желательно, чтобы температуры фазовых переходов этих веществ покрывали максимально широкий интервал.

- Площадь пика – площадь, заключенная между базовой линией и экспериментальной кривой. Площадь экспериментального пика ДСК пропорциональна энтальпии фазового перехода или протекающей в ячейке химической реакции. Коэффициент пропорциональности (чувствительности) является эффективной величиной и зависит от многих факторов: конструкции измерительной системы, геометрии и материала тиглей, теплофизических свойств образца и т.д. С целью определения коэффициента чувствительности проводят калибровку прибора по рекомендованным стандартам (ISO 11357-1). Необходимо выбрать как минимум 5 веществ с известными теплотами фазовых переходов. Соотнесение площади пика со значением энтальпии позволяет вычислить коэффициент чувствительности.

Калибровку прибора по теплоте и температуре следует проводить для каждого конкретного экспериментальных условий (при заданной скорости сканирования, типе и скорости потока газа, проходящего через измерительную ячейку, типе тигля).

Одной из задач, решаемых методом ДСК, является **построение фазовых диаграмм** [101], [102]. В качестве иллюстрации такой возможности на Рис. III.2-2 (а-в) изображена фазовая диаграмма бинарной системы бензил/ацетанилид и ДСК-кривые, полученные для смесей разного состава. Кривые 1, 7 относятся к чистым компонентам и имеют по одному пику, соответствующему плавлению вещества. Остальные кривые относятся к смесям и имеют по два пика; первый из которых отвечает эвтектическому плавлению (образуются расплав и твердое вещество, линия солидус), а второй – образованию жидкой фазы (линия ликвидус).

Метод ДСК позволяет довольно точно определять температуры фазовых переходов, как при плавлении чистых компонентов, так и линии солидуса. Как правило, при съемке смесей пики, отвечающие солидусу, получаются четкими, а пики, соответствующие ликвидусу, получаются размытыми, что объясняется природой происходящего процесса. Когда плавится первый компонент в бинарной системе, на графике зависимости dH/dT от T наблюдается лишь небольшой скачок, в результате на выходе регистрируется

четкий пик солидуса. При окончательном плавлении и образовании жидкой фазы эффект более растянут по температуре, в связи с чем и пик ликвидуса тоже растянут.

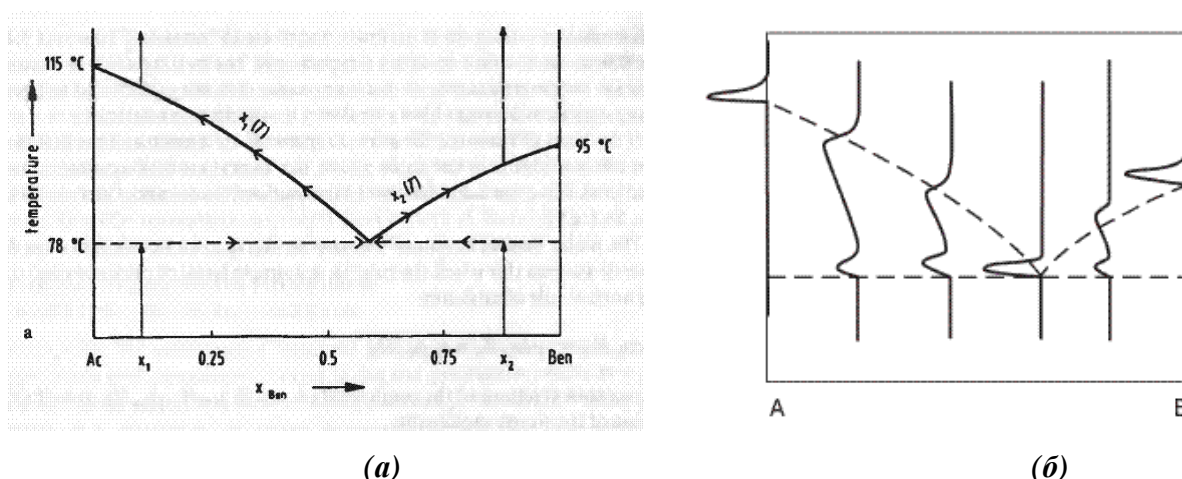


Рис. III.2-2. Фазовая диаграмма ацетанилид (Ac) – бензил (Ben) [102] (a) и совмещенные ДСК кривые и фазовая диаграмма (б)

Температуры ликвидуса и солидуса по пикам ДСК-кривых определяются по-разному [102]. Так как ликвидус соответствует полному переходу в жидкое состояние, то соответствующая температура определяется по максимуму пика, а не onset, как в случае чистых веществ и солидуса. Данное обстоятельство иллюстрирует Рис. III.2-3.

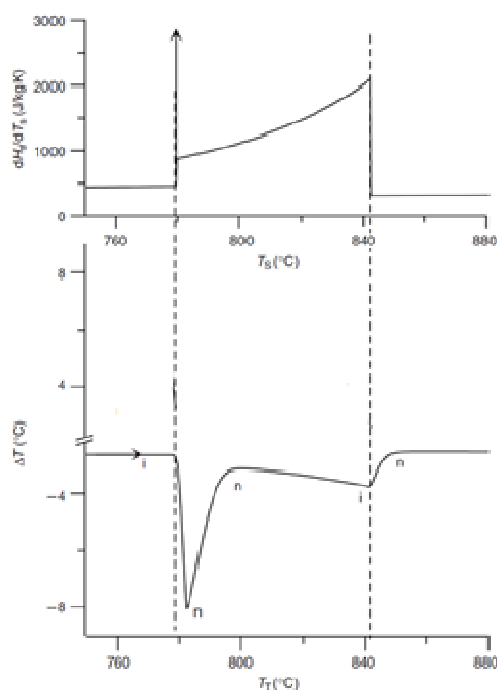


Рис. III.2-3. Определение температуры ликвидуса [102]

При постановке эксперимента, связанного с построением фазовых диаграмм, для достижения необходимой точности измерений желательно придерживаться следующей последовательности действий:

- оптимизировать условия проведения эксперимента [101];

Необходимым условием построения фазовых диаграмм методом ДСК является равновесность происходящих в системе процессов. В начальный момент времени система находится в равновесии, изменение температуры способствует тому, что система выходит из этого состояния. Время, необходимое, чтобы система вернулась в состояние равновесия, называется временем релаксации. Процесс будет равновесным, если время релаксации меньше, чем скорость изменения температуры в измерительной системе. Данное условие выполняется при низких скоростях сканирования. Однако уменьшение скорости съемки приводит к увеличению уровня шума. Оптимизация условий проведения эксперимента позволяет находить компромиссное решение; для многих систем эмпирически была подобрана и рекомендована к применению скорость сканирования $2 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$. Скорость потока газа выбирают таким образом, чтобы минимизировать потери тепла за счет конвекции. Как правило, оптимальными являются значения $10\text{-}20 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$. Масса навески должна быть небольшой, чтобы уменьшить градиент температур в слое образца. Следует также учитывать, что при уменьшении массы образца уменьшает соотношение сигнал/шум. Измерения обычно проводят в завальцованных ячейках с небольшим отверстием, что обеспечивает постоянство давления в ходе эксперимента. Материал ячейки должен быть инертным по отношению к исследуемым образцам.

- *провести коррекцию сигнала относительно асимметрии измерительной ячейки [101];*

На практике сконструировать абсолютно симметричную ячейку практически невозможно (массы тиглей и их геометрия могут незначительно отличаться). Это обстоятельство приводит к тому, что при съемке пустых тиглей сигнал не равен нулю. Чтобы получить абсолютный сигнал (например, для расчета теплоемкости или построения фазовых диаграмм), проводят коррекцию относительно асимметрии измерительной ячейки. Суть коррекции состоит в вычитании сигнала нулевой линии из сигнала ДСК (нулевая линия – сигнал, полученный от съемки пустой ячейки). Коррекцию осуществляют в следующем порядке: сначала проводят съемку двух пустых тиглей, затем одну ячейку оставляют в камере ДСК, а во вторую помещают образец и проводят эксперимент в тех же условиях.

- *провести коррекцию сигнала по температуре;*

Для построения фазовой диаграммы помимо калибровки по температуре проводят дополнительную коррекцию по температуре, цель которой заключается в переходе от зависимости «сигнал ДСК – температура ячейки сравнения» к зависимости «сигнал ДСК – температура образца». Для такой коррекции необходимо

определить эффективную константу времени, которая для конкретного прибора и условий проведения эксперимента считается постоянной. Ее величину рассчитывают по стандарту с известной температурой фазового перехода. С учетом этого параметра обрабатывают экспериментальные данные. В настоящей работе при проведении коррекции использовали программный комплекс Corr2.

III.2.3. Термогравиметрия (ТГ)

Термогравиметрические измерения проводили на приборе NETZSCH *TG 209 F1* (Германия) в интервале температур 303-503 К в потоке осушенного воздуха со скоростью потока 10 мл·мин⁻¹. Масса навески составляла 10 – 15 мг (образцы взвешивали на аналитических весах *SARTORIUS RESEARCH R 160P* с точностью $1 \cdot 10^{-2}$ мг).

Калибровку термовесов по температуре осуществляли с использованием следующих стандартов: In, Sn, Bi, Zn, Al, Ag. Систематическая ошибка при измерении температуры на приборе *TG 209 F1* не превышает 0.1° (величина определялась по стандартам In, Bi, Ag). Погрешность измерения потери массы на приборе *TG 209 F1* (при скорости нагревания 10 К·мин⁻¹ в потоке искусственного воздуха 20 мл·мин⁻¹) составляет не более 0.5% (определено по стандарту $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

III.2.4. Метод давления пара

Измерение давления насыщенного пара воды над растворами проводили на оригинальной установке, разработанной в лаборатории химической термодинамики химического факультета МГУ [103]. Схема установки представлена на Рис. III.2-4. Установка функционально разделена на два блока: А - блок дегазации, Б - блок измерений. Перед началом эксперимента необходимо удалять воздух и другие газы из системы и исследуемого раствора. Для этого круглодонную колбу с раствором (1) соединяли через капилляр (3) с системой откачки, состоящей из первичного безмасляного насоса AMD 1 и молекулярного насоса MDP 5011. Дегазация проходила в процессе кипения раствора под вакуумом при комнатной температуре при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке (на схеме отсутствует). Для улавливания паров воды перед вакуумным насосом установлена ловушка (7), охлаждаемая жидким азотом.

Измерительный блок состоит из исследуемого раствора (2), помещенного в термостатируемый стакан с двойным дном (5) (стабильность поддержания температуры $\pm 0.02^\circ\text{C}$), и датчика давления Setra 730 (4) (ошибка измерения давления 0.5%). Температуру в емкости (5) контролировали термометром сопротивления (погрешность измерения менее 0.05°C). С целью устранения конденсата на стеклянной части конструкции, не по-

груженной в термостатируемый стакан (5), делали намотку из силиконового шланга, по которому циркулировала вода из другого термостата с температурой на несколько градусов выше температуры исследуемого раствора (на схеме намотка отсутствует). Перемешивание раствора в измерительной ячейке (2) проводили с помощью магнитной мешалки (6).

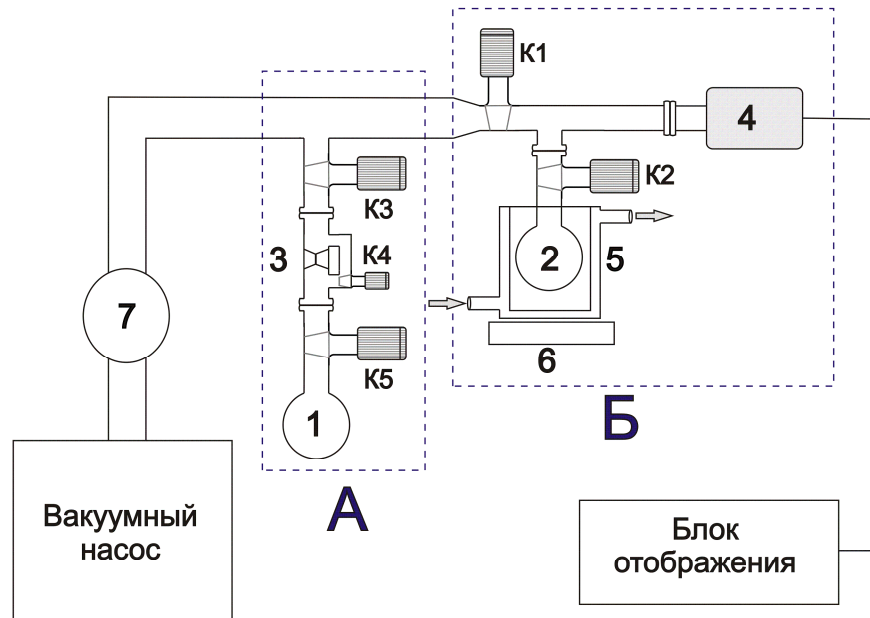


Рис. III.2-4. . Схема установки для измерения давления пара: А – блок дегазации, Б – блок измерения; 1 – ячейка с исследуемым раствором в положении дегазации, 2 – ячейка с исследуемым раствором в положении измерения, 3 – капилляр, 4 – датчик давления, 5 – термостатируемая емкость, 6 – магнитная мешалка, 7 – азотная ловушка; К1 – К5 – вакуумные краны.

IV. Методическая часть

IV.1. Методика экспериментов

IV.1.1. Методики синтеза стехиометрических фаз

Однофазный образец смешанной соли мочевины и биурета $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}\cdot(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ получить не удалось.

Гидрат биурета $(\text{NH}_2)_2\text{CO}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. В химический стакан помещали навеску очищенного биурета, растворяли в дистиллированной воде при нагревании на плитке до температуры 80°C . Окончание процесса растворения регистрировали визуально по отсутствию видимых частиц вещества и помутнения. Раствор медленно охлаждали до комнатной температуры, выпавший осадок фильтровали на воронке Бюхнера и сушили на воздухе до постоянной массы. Соединение охарактеризовано методами ТГ, ДСК, РФА и элементного анализа.

Смешанная соль нитрата и сульфата аммония состава $2\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Соль состава $2\text{AN}\cdot\text{AS}$ была приготовлена по методике, описанной в работе [28]. В стакан емкостью 50 мл, содержащий 10 мл воды, добавляли 3.775 г сульфата аммония и 11.45 г нитрата аммония (мольное соотношение $\text{AS}:\text{AN} = 1:5$). Полученную водно-солевую смесь перемешивали при температуре 20°C в течение часа до полного растворения осадка. Наполовину прикрытый пленкой парафилма стакан с раствором выдерживали при комнатной температуре ($\sim 20^\circ\text{C}$) в течение 5 дней до выпадения кристаллического осадка. Раствор декантировали. После декантации кристаллы разбирали на отдельные пластины. Это помогало уменьшить содержание примеси нитрата аммония, который осаждается на поверхности кристалла в виде белого налета из-за адгезии раствора и последующего удаления растворителя в процессе сушки. Слипшиеся крупные кристаллы отделяли иголкой от более мелких кристаллов нитрата аммония. Пластины сушили на фильтровальной бумаге в течение суток, затем полировали до удаления налета NH_4NO_3 . Внешний вид кристаллов представлен на Рис. IV.1-1(а). Соединение охарактеризовано методами РФА, ДСК нормального и высокого давления, ТГ.

Смешанная соль нитрата и сульфата аммония состава $3\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Соль состава $3\text{AN}\cdot\text{AS}$ синтезировали по методике, описанной в работе [28]: смешивали 4.25 г. сульфата аммония и 28.1 г нитрата аммония, добавляли 18 мл воды (мольное соотношение $\text{AS}:\text{AN} = 1:11$). Водно-солевую смесь нагревали до температуры 50°C и перемешивали в течение 20 минут до полного растворения осадка. Раствор выдерживали при комнатной температуре ($\sim 20^\circ\text{C}$) в течение ~ 21 -го дня до появления на дне скопления не-

больших прозрачных кристаллов игольчатой формы. Раствор осторожно декантировали, а оставшиеся на дне кристаллы сушили на фильтровальной бумаге. Как и в случае с солью $2AN \cdot AS$ при стоянии на воздухе кристаллы покрывались белым налетом нитрата аммония. Крупные кристаллы отделяли под микроскопом от кристаллов нитрата аммония меньшего размера, затем полировали для удаления налета NH_4NO_3 . Внешний вид кристаллов представлен на Рис. IV.1-1(б). Соединение охарактеризовано методами РФА, ДСК нормального и высокого давления, ТГ.

Для проведения рентгеноструктурного анализа были отобраны монокристаллы обеих смешанных солей. В результате РСА решены структуры и определены координаты атомов в кристаллических ячейках.



(а) $2AN \cdot AS$



(б) $3AN \cdot AS$

Рис. IV.1-1. Фотографии кристаллов смешанных солей

IV.1.2. Пробоподготовка и исследование бинарных систем методом ДСК

Исследование фрагментов фазовых диаграмм бинарных систем проводили методом ДСК. Для каждой системы ставили предварительные эксперименты по оптимизации условий съемки (определение скорости сканирования, массы и способа приготовления образца). Для улучшения качества результатов корректировали базовую линию по температуре. Все измерения проводили в потоке аргона со скоростью подачи $40 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Ячейки образцов, содержащих в качестве компонента воду, завальцовывали. Ниже приведены методики приготовления образцов бинарных подсистем и условия проведения термического анализа.

W – Вiu. Из-за низкой растворимости биурета в воде образцы готовили непосредственно в измерительной ячейке: во взвешенную алюминиевую ячейку помещали навеску биурета, затем добавляли воду. Приготовленный образец помещали в камеру ДСК. Эксперимент проводили следующим образом: нагревали смесь до температуры растворения би-

урета (по литературным данным) в ячейке калориметра, термостатировали в течение 10-15 минут, охлаждали до $-30 \div -15^{\circ}\text{C}$ (243.2-258.2 К) и снимали сигнал на нагревание со скоростью сканирования $5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$. Для проведения коррекции пиков по температуре предварительно снимали базовую линию в идентичных условиях. Перед началом исследований проводили проверку влияния скорости охлаждения на качество образующейся твердой фазы (термическую историю образца).

Ur – Biu. Образцы системы готовили, тщательно перетирая навески индивидуальных веществ. ДСК-эксперимент полученных смесей проводили в интервале температур $80 \div 190^{\circ}\text{C}$ (353.2-463.2 К) со скоростью $5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$. Для проведения коррекции пиков по температуре предварительно снимали базовую линию в идентичных условиях.

W – Ur. Образцы готовили растворением навески мочевины в воде; раствора переносили в ячейку ДСК с помощью дозатора. Охлаждали раствор до температуры 18°C (255.2 К), затем снимали сигнал на нагревание со скоростью $1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$. Для проведения коррекции пиков по температуре предварительно снимали базовую линию в идентичных условиях. Перед началом исследований проверяли влияние скорости охлаждения на стабильность образующейся твердой фазы (термическую историю образца).

AN – AS. Образцы готовили, тщательно перетирая навески индивидуальных веществ. Полученные смеси прессовали в таблетки, затем проводили ДСК-анализ. Предварительно нагревали систему до температуры 120°C , термостатировали при этой температуре в течение 20 минут и охлаждали до комнатной температуры, затем проводили съемку на нагревание. Так как основной задачей было зафиксировать координаты переходов в области твердых растворов, то использовали низкую скорость сканирования - $2 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$.

IV.1.3. Пробоподготовка и исследование растворов методом давления пара

Для проведения экспериментов методом давления пара все вещества подвергались перекристаллизации и тщательной осушке под вакуумом, чистоту препаратов подтверждали спектральными и термоаналитическими методами. Полученные образцы в течение всего времени хранили в эксикаторе. В качестве растворителя использовали дистиллированную воду.

Исследуемые составы готовили растворением веществ в воде. Массу веществ определяли взвешиванием на весах AXIS AG300 с точностью $5 \cdot 10^{-3}$ г. Во время дегазации измерительной системы вода частично испаряется, поэтому точные концентрации растворов рассчитывали после эксперимента по изменению массы образцов. Эксперимент проводили в два этапа: сначала раствор дегазировали под вакуумом, после чего измеряли давление насыщенного пара при двух температурах: 25 и 35°C (298.2 и 308.2 К). Было установлено,

что оптимальное время для дегазации раствора составляет 10 часов; в течение всего этого времени раствор постоянно перемешивался и охлаждался. Температуру в системе поддерживали с точностью 0.02°C . Показания датчика (U/B) пересчитывали в значения давления насыщенного пара воды ($P/\text{кПа}$) с помощью калибровочного графика, представленного на Рис. IV.1-2. Контрольные измерения давления пара чистой воды при температурах 25 (298.2 K) и 35°C (308.2 K) совпадали с литературными данными в пределах погрешности метода, которая составляет 0.5% для температуры 25°C и 1% для температуры 35°C .

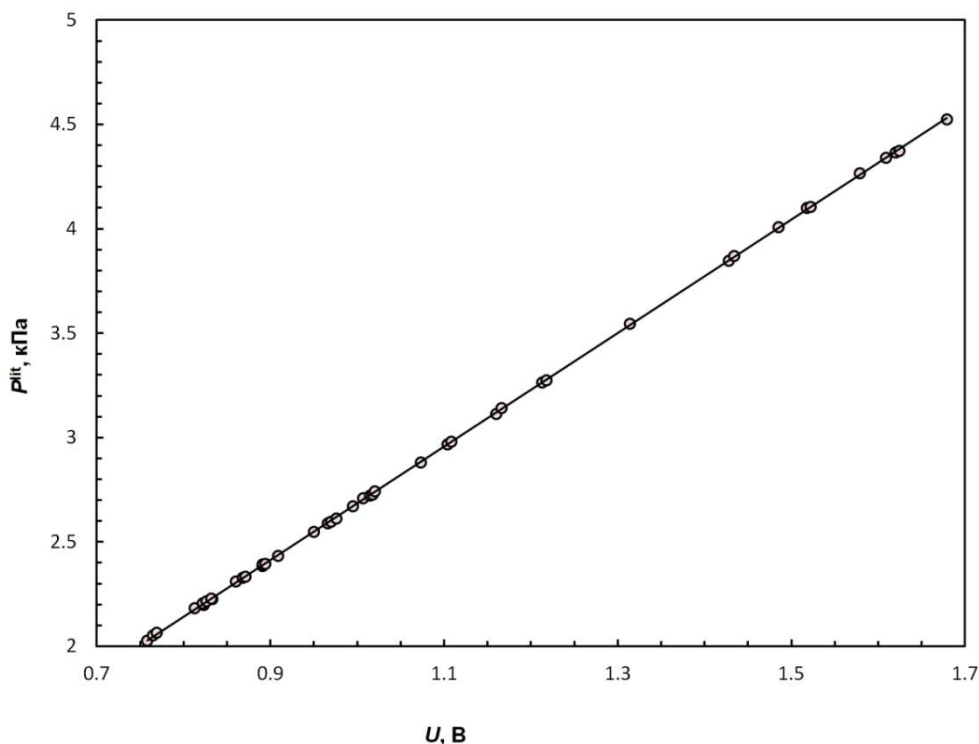


Рис. IV.1-2. Калибровочная зависимость давления пара от измеряемого датчиком напряжения

IV.2. Методика расчета

IV.2.1. Моделирование жидкой фазы

Для расчета фазовых равновесий с использованием общего или частного условий равновесия необходимо располагать аналитическими зависимостями энергий Гиббса фаз от их естественных переменных – температуры и состава (при $P = \text{const}$), т.е. термодинамическими моделями фаз. Решение этой задачи находят при минимизации энергии Гиббса системы или решении системы уравнений, выражающих равенство химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах.

В общем виде мольная энергия Гиббса неидеального бинарного раствора может быть представлена в виде суммы [104]:

$$G = (1-x)\mu_1^0 + x\mu_2^0 + RT((1-x)\ln a_1 + x\ln a_2) = \\ = [(1-x)\mu_1^0 + x\mu_2^0] + RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x) + \Delta G^{ex} \quad (IV.2-1)$$

где μ_1^0, μ_2^0 – стандартные химические потенциалы чистых компонентов. При расчете фазовых равновесий характеристические функции различных фаз должны иметь единый уровень отсчета. Так как реальное состояние компонентов может отличаться от состояния раствора, для «выравнивания» этих состояний используют параметры стабильности. Эти величины характеризуют изменения термодинамических свойств веществ при переходе от структуры чистого компонента к структуре раствора. Значения параметров стабильности могут быть рассчитаны по известным значениям энтальпий, энтропий и теплоемкостей веществ при фазовом превращении. Второе слагаемое в формуле (IV.2-1) связано с энтропией смешения идеального раствора:

$$\Delta_{mix} G^{id} = -TS^{id} = RT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x] \quad (IV.2-2)$$

Избыточная энергия Гиббса ΔG^{ex} описывает разницу в энергиях Гиббса реального и идеального раствора. Выбор термодинамической модели сводится к определению функциональной зависимости ΔG^{ex} .

Анализ литературных данных показал, что раствор в системе W – Uг по своим свойствам близок к идеальному. Жидкая фаза в системе W – Виu может быть описана моделью регулярного раствора.

Полиномиальные модели Маргулеса или Редлиха-Кистера [104] часто используют при расчетах равновесий в водно-солевых системах для описания избыточной энергии Гиббса; по существу, речь идет о разложении избыточной энергии Гиббса в ряд по мольной доле одного или нескольких компонентов:

$$\Delta G^{ex} = x(1-x) \sum_i^n g_i x^i \quad (IV.2-3)$$

Коэффициенты (IV.2-3), в общем случае, являются функцией температуры $g_i = g_{i0} + g_{i1}T + \dots$. Равенство нулю всех коэффициентов соответствует идеальному раствору, если от нуля отличен только параметр g_{00} , то это модель регулярного раствора, если ненулевые значения принимают g_{00} и g_{10} , то это субрегулярный раствор. Последний часто описывают с помощью модели Маргулеса в виде:

$$\Delta G^{ex} = RTx(1-x)[(1-x)A_{BA} + xA_{AB}] \quad (IV.2-4)$$

Энергия Гиббса смешения бинарного раствора $A_{1-x}B_x$ и соответствующие выражения для химических потенциалов компонентов A и B записываются следующим образом:

$$\Delta_{mix} G(T, x) = RT((1-x)\ln(1-x) + x\ln x + x(1-x)[(1-x)A_{BA} + xA_{AB}]), \quad (IV.2-5)$$

$$\mu_A^I = \mu_A^{0,I} + RT \ln(1-x) + x^2 [A_{AB} + 2(A_{BA} - A_{AB})(1-x)], \quad (\text{IV.2-6})$$

$$\mu_B^I = \mu_B^{0,I} + RT \ln x + (1-x)^2 [A_{BA} + 2(A_{AB} - A_{BA})x]. \quad (\text{IV.2-7})$$

В настоящей работе параметры модели A_{AB} и A_{BA} рассчитывали в программном комплексе MatLab, используя экспериментальные данные по взаимной растворимости компонентов либо координаты эвтектической точки.

За уровень отсчета принимали свойства чистых жидких компонентов. Разницу энергий Гиббса жидких и твердых компонентов (параметры стабильности) рассчитывали по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_m G(T) &= \Delta_m H(T) - \Delta_m S(T) = \Delta_m H(T_m) + \Delta_m C_p (T - T_m) - T \left(\frac{\Delta_m H(T_m)}{T_m} + \Delta_m C_p \ln \frac{T}{T_m} \right) = \\ &= (\Delta_m H(T_m) - \Delta_m C_p T_m) + T \left(\Delta_m C_p (1 + \ln T) - \frac{\Delta_m H(T_m)}{T_m} - \Delta_m C_p T \ln T \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.2-8})$$

В обзоре литературы описано несколько методов проецирования свойств бинарных фаз на тройные. В настоящей работе использованы симметричные методы Муггиани и Редлиха-Кистера, так как бинарные растворы не сильно отличаются от идеальных. Основная формула для расчета энергии Гиббса смешения трехкомпонентного раствора методом Муггиани записывается следующим образом:

$$\Delta_{mix} G = \frac{4x_2 x_3}{(2x_2 + x_1)(2x_3 + x_1)} [\Delta_{mix} G_{23}]_{x_2'} + \frac{4x_1 x_3}{(2x_1 + x_2)(2x_3 + x_2)} [\Delta_{mix} G_{13}]_{x_1'} + \frac{4x_1 x_2}{(2x_1 + x_3)(2x_2 + x_3)} [\Delta_{mix} G_{12}]_{x_1''} \quad (\text{IV.2-9})$$

где индексы 1,2,3 отвечают компонентам системы. В уравнении подстрочными индексами обозначены $x_2' = x_2 + x_1/2$, $x_1' = x_1 + x_2/2$, $x_1'' = x_1 + x_3/2$.

IV.2.2. Моделирование стехиометрических фаз

Энергии Гиббса образования двойных соединений при различных температурах рассчитывали методом касательной [105], суть которого иллюстрирует Рис. IV.2-1. Согласно этому методу, энергия Гиббса реакции образования твердой фазы из жидких компонентов:



при фиксированной температуре связана с энергией Гиббса смешения раствора ($\Delta_{mix} G$) и относительным химическим потенциалом 1-го компонента жидкости ($\Delta \mu_A^I$) следующим образом:

$$\Delta_r G(T) = \Delta_f G(T) = \Delta_{mix} G(T) \Big|_{x=x'} + (x^s - x^l) \frac{\partial \Delta_{mix} G(T)}{\partial x} \Big|_{x=x'} = \mu_A^l(x^l, T) + x^s \frac{\partial \Delta_{mix} G(T)}{\partial x} \Big|_{x=x'}, \quad (\text{IV.2-11})$$

где производная энергии Гиббса смешения по составу в рамках модели Маргулеса в явном виде может быть представлена как:

$$\frac{\partial \Delta_{mix} G(T)}{\partial x} = RT (\ln x - \ln(1-x)) + (1-2x)((1-x)A_{BA} + A_{AB}) + x(1-x)(A_{AB} - A_{BA}). \quad (\text{IV.2-12})$$

Аппроксимируя значения $\Delta_f G(T)$ методом линейной регрессии в предположении, что энтальпия и энтропия не зависят от температуры, т. е.

$$\Delta_f G(T) = \Delta_f H_{298} - T \cdot \Delta_f S_{298}, \quad (\text{IV.2-13})$$

можно рассчитать значения функций $\Delta_f H_{298}$ и $\Delta_f S_{298}$. Полученные таким способом энтальпия и энтропия образования не стандартизованы, для приведения их к виду $\Delta_f H_{298}^\circ$ и $\Delta_f S_{298}^\circ$ необходимо учесть параметры стабильности чистых компонентов ($\Delta_m G_i$):

$$\Delta_f G^\circ(T) = \Delta_f G(T) + (1-x^s) \Delta_m G_A(T) + x^s \Delta_m G_B(T) \quad (\text{IV.2-14})$$

и учесть реакции образования компонентов из простых веществ, например, для смешанной соли мочевины и биурета:

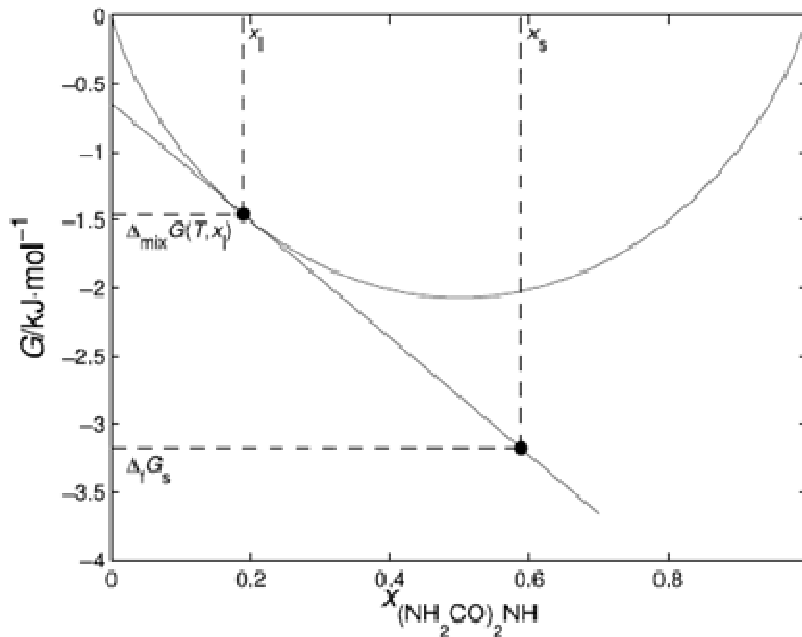
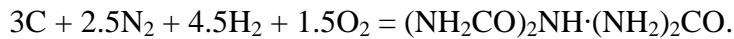


Рис. IV.2-1
Иллюстрация
расчета энергии
Гиббса образования
стехиометрической
фазы - гидрата
биурета ($\Delta_f G_s$) по
методу касательной

IV.2.3. Оптимизация параметров модели

В настоящей работе параметры модели жидкости и значения $\Delta_f H_{298}$, $\Delta_f S_{298}$ стехиометрических фаз находили методом наименьших квадратов на основании экспериментальных данных о фазовых равновесиях. Оптимизацию параметров выполняли в 2 этапа:

1-й этап – определение параметров модели жидкой фазы с использованием данных о взаимной растворимости компонентов. Значения параметров рассчитывали при минимизации целевой функции:

$$\sigma = \sum_i \left[\left(x_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{calc}} \right)^2 \left(w_i^{(x)} \right)^2 + \left(\frac{T_i^{\text{exp}} - x_i^{\text{calc}}}{T_i^{\text{exp}}} \right)^2 \left(w_i^{(T)} \right)^2 \right], \quad (\text{IV.2-15})$$

где x_i^{exp} и x_i^{calc} – экспериментальные и рассчитанные координаты i -той точки кривой ликвидуса соответственно, $w_i^{(x)}$ и $w_i^{(T)}$ – статистические веса. В случае систем Уг – Виu и W – Виu принимали, что $w_i^{(x)} = 1$ и $w_i^{(T)} = 0$. При рассмотрении системы W – Уг считали, что $w_i^{(x)} = 1$ и $w_i^{(T)} = 0$ для обычных точек, а для точки эвтектики $w_i^{(x)} = w_i^{(T)} = 20$. При построении моделей жидкости в системах Уг – Виu, W – Виu и W – Уг использовали 17, 4 и 80 координат фазовых кривых, соответственно. Наилучшее описание получено для системы W – Виu ($\sigma = 9.6 \cdot 10^{-5}$), для систем Уг-Виu и W-Уг значение целевой функции оставило $1.3 \cdot 10^{-3}$ и $3.0 \cdot 10^{-2}$, соответственно.

2-й этап - определение $\Delta_f H_{298}$ и $\Delta_f S_{298}$ бинарных стехиометрических фаз (если они присутствуют в системе). Целевую функцию записывали в виде:

$$\sigma = \left(\frac{T_{eut}^{\text{calc}} - T_{eut}^{\text{exp}}}{T_{eut}^{\text{exp}}} \right)^2 w_{eut}^2 + \left(\frac{T_{per}^{\text{calc}} - T_{per}^{\text{exp}}}{T_{per}^{\text{exp}}} \right)^2 w_{per}^2 + \sum_i \left(\frac{\Delta_f G^{\text{fit}} - \Delta_f G^{\text{calc}}}{\Delta_f G^{\text{calc}}} \right)^2 \left(w_i^{(G)} \right)^2, \quad (\text{IV.2-16})$$

где T_{eut} и T_{per} – температуры эвтектики и перитектики, соответственно. В случае системы Уг – Виu принимали, что $w_{eut} = 1$, $w_{per} = 2.5$; для системы W – Виu считали, что $w_{per} = 0$. Значения энергий Гиббса образования твердой фазы из жидких компонентов, энтальпии и энтропии образования точечных фаз рассчитывали с использованием описанного выше метода касательной [105]. Термодинамические функции, определенные таким способом, являются «фиктивными», так как получены при решении математически некорректной обратной задачи термодинамики. В работе [106] показано, что с использованием этих значений можно воспроизводить условия фазовых равновесий с высокой точностью, но при этом вероятность «угадать» истинные значения термодинамических свойств невелика. Для проверки корректности их прогноза необходимы независимые измерения.

V. Результаты и их обсуждение

V.1. Система $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

По итогам обзора литературы сделан вывод, что в тройной системе $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ дополнительного изучения требует солевая подсистема $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Основными задачами при ее исследовании были:

- 1) уточнение границ устойчивости полиморфных модификаций AN, исследование влияние давления, термоциклирования, способа приготовления образца на последовательность и параметры фазовых превращений AN;
- 2) модификация методики синтеза смешанных солей с целью получения монокристаллов;
- 3) проведение структурного анализа смешанных солей;
- 4) определение температуры и энтальпии плавления смешанных солей, оценка энтальпии их образования;
- 5) исследование области твердых растворов системы AN-AS и уточнение фазовой диаграммы системы AN-AS.

Результаты структурного анализа, определения температуры и энтальпии плавления, оценка энтальпии образования смешанных солей опубликованы в работе [107] и представлены на конференциях [108, 109]. Результаты исследований полиморфных модификаций AN представлены на конференции [110].

V.1.1. Физико-химические свойства индивидуальных компонентов

Нитрат аммония NH_4NO_3 (AN)

ДСК-кривая перекристаллизованного из воды и тщательно осушенного образца нитрата аммония содержит три аномалии при температурах 52.3, 126.7 и 169.2°C. Первые два эффекта соответствуют переходам IV→II, II→I, последний пик отвечает плавлению. Такая последовательность появления эффектов согласуется с данными работ [19, 20].

Для выявления факторов, влияющих на характеристики фазовых превращений AN и появление стабильного перехода IV→III, были проведены эксперименты при:

- 1) варьировании скорости нагревания образцов;
- 2) предварительном термостатировании образца AN;
- 3) использовании разных газовых сред;
- 4) воздействии давления;
- 5) различной пробоподготовке образцов;

б) термоциклировании образцов в ячейке ДСК.

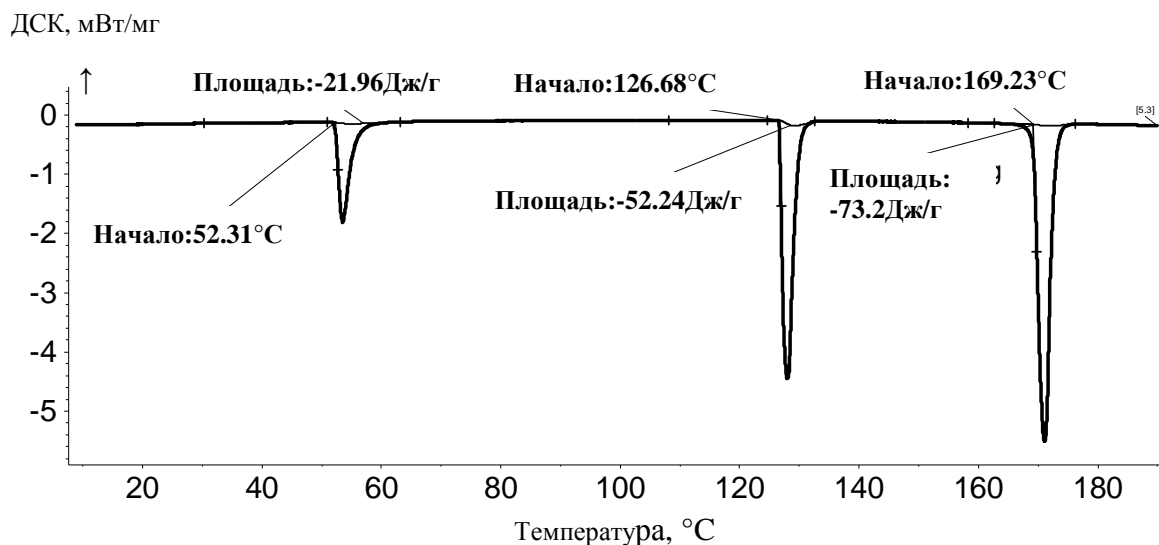


Рис. V.1-1. ДСК-кривая перекристаллизованного AN. Скорость сканирования $5 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$, атмосфера-аргон со скоростью подачи $40 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$

Варьирование скорости нагревания. Проведена серия экспериментов с различной скоростью сканирования: $0.5, 2, 5, 10 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$. Результаты опытов сведены в Табл. V.1-1. Показано, что уменьшение скорости сканирования позволяет зафиксировать переход III→II, однако, даже при минимальной скорости $0.5 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$ наблюдается одновременное протекание процессов: IV→II, IV→III, о чем свидетельствует низкое значение площади пика при температурах $88\text{-}91^\circ\text{C}$.

Табл. V.1-1. Влияние скорости сканирования на параметры фазовых превращений AN

Скорость сканирования, $\text{К}\cdot\text{мин}^{-1}$	Температура превращения, $^\circ\text{C}$	Тепловой эффект, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	
0.5	IV→III*	51.5 ± 0.1	1.3
	III→II	88.4 ± 0.2	1.1
	II→I	126.1 ± 0.2	4.3
	I→плав	169.1 ± 0.1	6.2
2	IV→III*	52.1 ± 0.1	1.8
	III→II	87.9 ± 0.2	0.8
	II→I	126.5 ± 0.2	5.1
	I→плав	169.1 ± 0.1	6.3
5	IV→II	52.2 ± 0.1	2.1
	II→I	126.7 ± 0.2	4.9
	I→плав	169.1 ± 0.1	6.9
10	IV→II	52.2 ± 0.2	2.1
	II→I	126.8 ± 0.2	4.8
	I→плав	169.3 ± 0.1	6.6

*-совместное протекание переходов IV→II и IV→III

На основании полученных результатов была выбрана оптимальная скорость сканирования $2 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ (если особо не оговорено, все последующие ДСК эксперименты проводили при этой скорости), которая позволяет, с одной стороны, фиксировать переход IV→III, а с другой - сократить продолжительность эксперимента. Показано, что при скоростях сканирования выше $2 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ переход IV→III не проявляется.

Предварительное термостатирование образца AN проводили непосредственно в ячейке ДСК. ДСК-кривая образца, выдержанного в течение 12 часов при температуре 40°C в атмосфере аргона, содержит 4 аномалии, одна из которых соответствует переходу VI→III. Вероятно, увеличение времени выдерживания образца в камере ДСК должно привести к «полному» образованию фазы III, при котором площадь пика при температурах $89\text{-}91^\circ\text{C}$ должна стать равной $15\text{-}19 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$. К сожалению, проверить достоверность этой гипотезы не удалось из-за ограниченности периода термостатирования в камере ДСК.

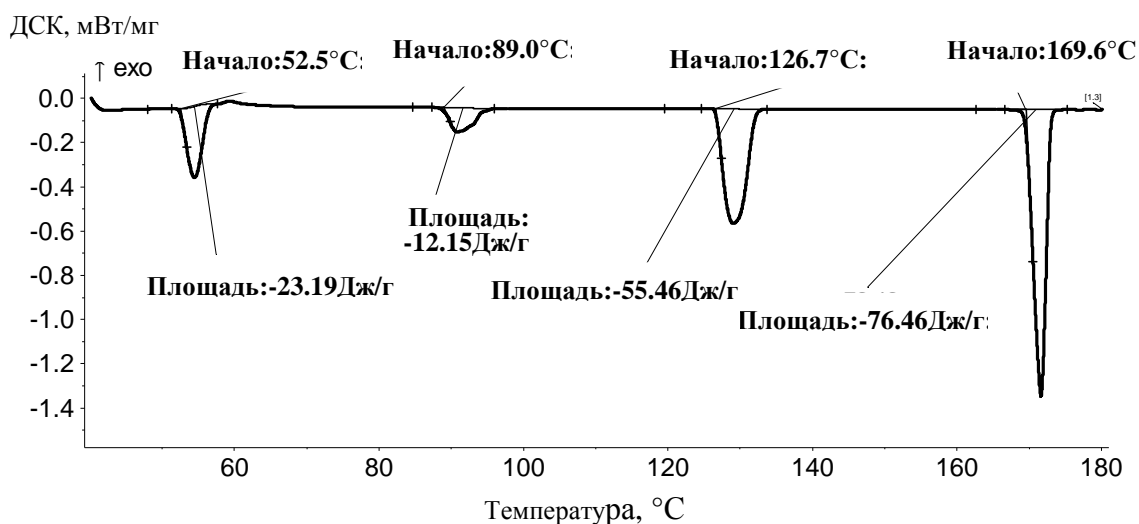


Рис. V.1-2. ДСК-кривая образца AN, предварительно термостатированного при температуре 40°C

Влияние газовой атмосферы при ДСК-измерениях. Результаты ДСК-экспериментов, проведенных в потоке аргона или искусственного воздуха, не выявили каких-либо отличий. Порядок и характеристики пиков, в пределах приборной погрешности, оказались одинаковыми.

Воздействие давления. Результаты измерений фазовых переходов нитрата аммония при разных давлениях представлены в Табл. V.1-2. Видно, что увеличение давления приводит к появлению пика, соответствующего переходу III→II, но полностью подавить метастабильный переход IV→III не удается.

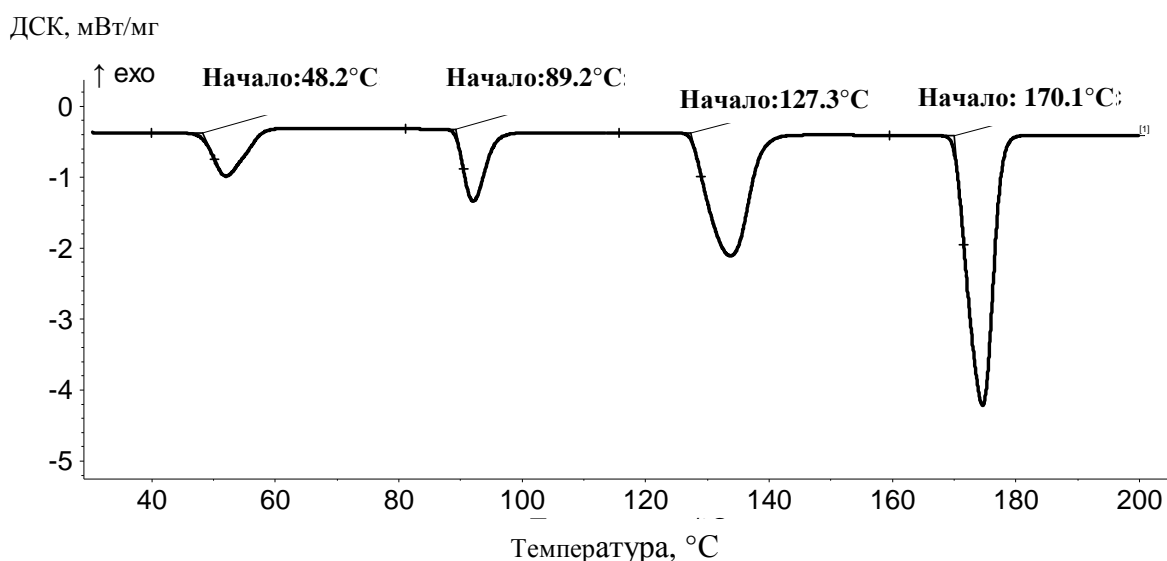
Табл. V.1-2. Влияние давления на фазовые превращения AN

Давление, бар	Температура перехода, °C/K			
	IV→III*	III→II	II→I	I→жидкость
1	52.3/325.5	-	126.7/399.9	169.2/442.4
50	53.4/326.6	87.5/360.7	127.9/401.1	171.3/444.5
100	54.6/327.8	89.8/363.0	128.0/401.2	172.9/446.1

*-совместное протекание переходов IV→II и IV→III

Влияние пробоподготовки проверяли, проводя измерения порошкообразных и прессованных, а также проплавленных образцов AN. Оказалось, что прессование позволяет зафиксировать все стабильные переходы (Рис. V.1-3); при этом пики на кривой ДСК получились более четкие по сравнению с термограммой порошкообразного образца. Первый эффект при температуре 48.2°C соответствует равновесному переходу IV→III.

В статье [20] для исключения метастабильного перехода VI→II предложено получать образец из расплава. Нами были поставлены пробные опыты непосредственно в ячейке ДСК и в печи на воздухе. ДСК-кривая AN после нагрева до 180°C в ячейке представлена на Рис. V.1-4. Можно предположить, что эффект при температуре 52.5°C соответствует переходу IV→II, а экзотермический пик с максимумом 55.3°C соответствует рекристаллизации фазы II→III. На ДСК кривой образца, проплавленного в печи при 180°C, термостатированного в течение 3 часов и медленно охлажденного на воздухе, зарегистрировано 4 аномалии при температурах 48.4, 87.4, 126.8, 169.4.

**Рис. V.1-3. ДСК-кривая прессованного в таблетку образца AN**

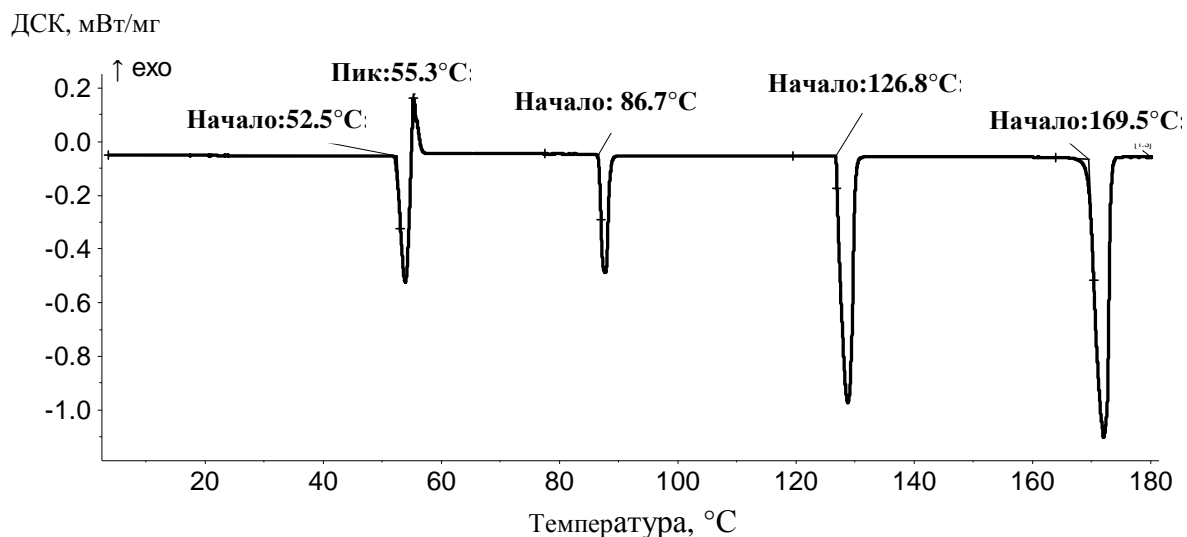


Рис. V.1-4. ДСК-кривая AN после нагрева в печи до температуры 180°C

Термоциклирование. Довольно неожиданные результаты получились при термоциклировании образцов нитрата аммония. Было использовано три режима обработки образцов в ячейке ДСК:

- (а) нагрев порошка AN до 60°C со скоростью 2 К·мин⁻¹, термостатирование в течение 3 минут, охлаждение до 20°C со скоростью 5 К·мин⁻¹, нагрев до 60°C со скоростью 2 К·мин⁻¹;
- (б) нагрев порошка AN до 140°C с последующим термоциклированием, как в пункте (а);
- (в) нагрев спрессованной таблетки AN до 60°C со скоростью 2 К·мин⁻¹, термостатирование в течение 3 минут, охлаждение до 20°C со скоростью 5 К·мин⁻¹, нагрев до 60°C со скоростью 2 К·мин⁻¹.

Полученные термоаналитические кривые представлены на Рис. V.1-5. После 6-и стадий циклирования в режиме (а) пик при температуре 52°C исчез; в режиме (б) такого же эффекта удалось добиться только после 49 циклов. Последующая съемка образца до температуры 140°C показала наличие двух эффектов: при температурах 90.3°C и 126.7°C. ДСК-кривая, снятая после остывания, пришла к первоначальному виду с аномалиями при температурах 52.1°C и 126.7°C (см. Рис. V.1-1). При термоциклировании спрессованного образца пик при температуре 52°C исчез на 6 цикл. При повторной съемке того же образца через месяц была получена термограмма, аналогичная Рис. V.1-3. Таким образом, показано, что в серии последовательных измерений в узком температурном диапазоне вблизи температуры 50°C, превращение IV→III перестает фиксироваться; для появления зародышей фазы необходимы большие градиенты температур при термообработке или большее время релаксации.

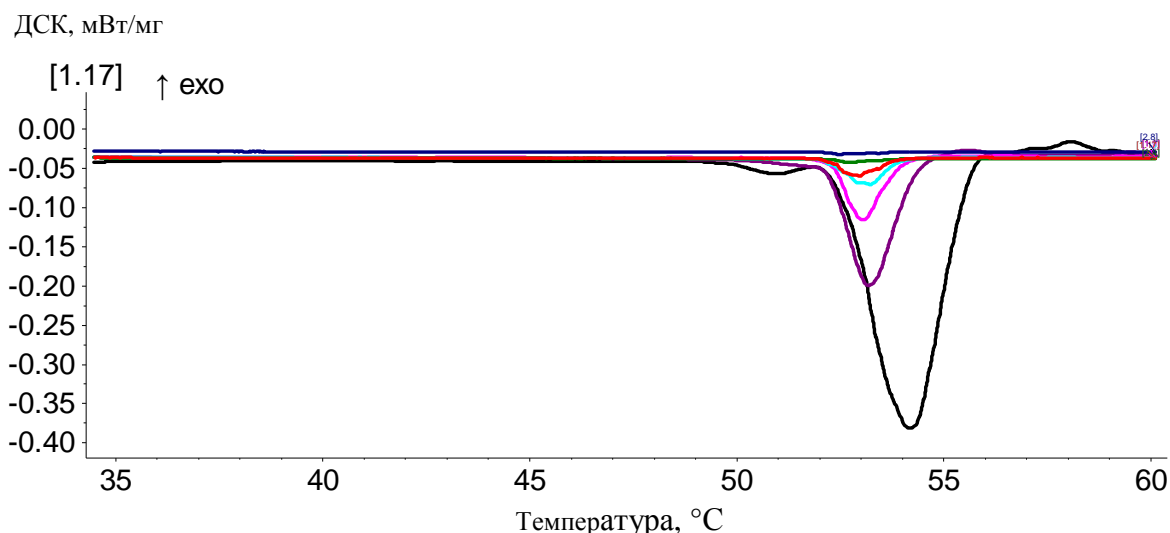


Рис. V.1-5. ДСК-кривые порошка AN после термоциклирования

На основании проделанной работы можно сделать вывод, что на равновесное протекание процессов фазовых переходов AN наибольшее воздействие оказывает пробоподготовка: тщательная осушка, переплавление и съемка прессованного образца (таблетки). Рекомендуемая скорость исследования образцов нитрата аммония - $2 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$. В Табл. V.1-3 представлены значения температур и энтальпии фазовых переходов AN, полученные по результатам более чем 50 экспериментов.

Табл. V.1-3. Характеристики фазовых переходов AN

	Наст. работа			Литературные данные		
	T_{tr}		$\Delta_{tr}H$	T_{tr}	$\Delta_{tr}H$	Источник
Переход	°C	К	Дж·г ⁻¹	К	Дж·г ⁻¹	
IV→III	49.7±0.9	322.9±0.9	17.1±0.9	323.5	15.11	[20]
III→II	87.8±0.4	361.0±0.4	17.68±0.4	359.2	15.13	[20]
II→I	126.7±0.1	399.9±0.1	55.4±0.4	399.0	55.5	[123]
I→расплав	169.3±0.1	442.5±0.1	75.0±0.6	442.85	73.25	[123]
IV→II	52.3±0.1	325.4±0.1	23.5±0.5	324.0	23.25	[16]

На Рис. V.1-6 представлены данные, полученные наложением ТГ-и ДСК-кривых нитрата аммония. Эндотермический эффект на ДСК-кривой, резко заканчивающийся при температуре 300°C (573.2 К), связан с завершением процесса полного разложения образца. Следует отметить, что на кривых ДСК, полученных при нагревании AN в запаянных ампулах или узких трубках при температуре выше точки плавления (230-330°C), наблюдали большой экзотермический пик [111]. Если же образец нагревали в открытом тигле или негерметичном контейнере в токе инертного газа, то выше 200°C (473.2 К) наблюдали

ся только эндотермический эффект [112]. Учитывая это, при проведении эксперимента ДСК в крышке алюминиевой ячейки делали отверстие для выхода образующихся при разложении газов.

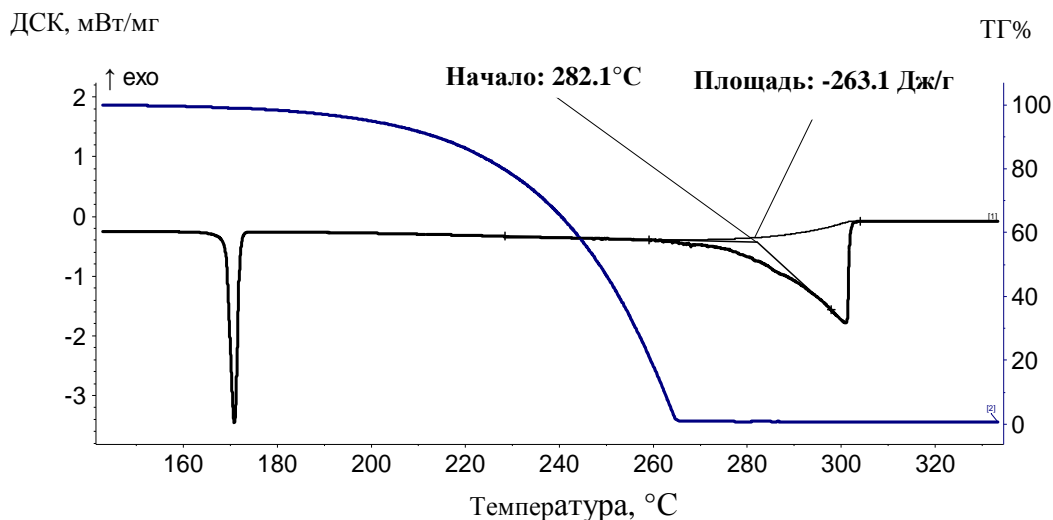


Рис. V.1-6. Совместная обработка данных ДСК-и ТГ-кривых AN

На термогравиметрической кривой нитрата аммония можно отметить, что вплоть до плавления масса образца не меняется, а при 200°C (473.2 К) и выше образец испаряется с разложением, и окончание этого процесса такое же резкое, как и на ДСК-кривой.

Несовпадение температур окончания процесса разложения на кривых ДСК и ТГ (Рис. V.1-6) вызвано тем, что в ТГ - опытах использовался алундовый контейнер без крышки, а при измерениях методом ДСК – алюминиевый тигель с крышкой, площадь отверстия которого приблизительно в 40 раз меньше, чем в ТГ- экспериментах.

Сульфат аммония (NH₄)₂SO₄ (AS)

На Рис. V.1-7 показана термограмма сульфата аммония. Согласно полученным результатам, до 300°C (573.2 К) сульфат аммония не претерпевает превращений, сопровождающихся тепловыми эффектами; далее образец разлагается. Минимум эндотермического пика приходится на температуру 346°C (619.2 К), которая на 20° ниже, чем в работе [111]. Эти различия объяснимы, если учесть, что в цитированной работе образец нагревался со скоростью 20 К·мин⁻¹, то есть в 4 раза быстрее, чем в опытах, результаты которых показаны на Рис. V.1-7.

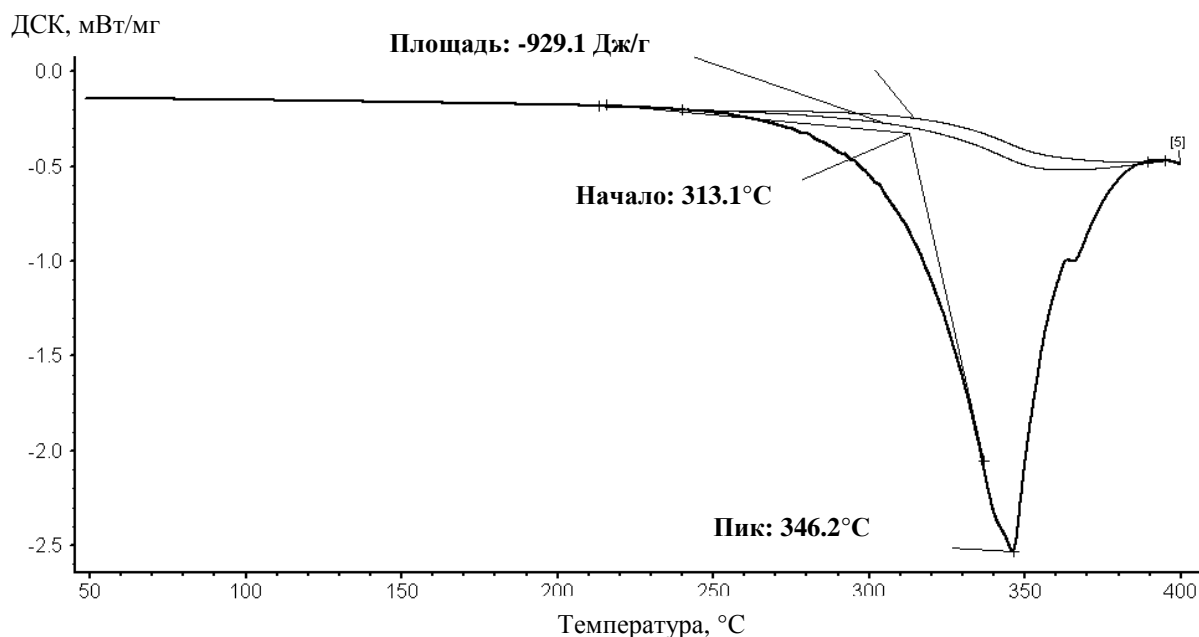


Рис. V.1-7. Термограмма сульфата аммония; скорость съемки $5 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$, атмосфера - искусственный воздух со скоростью подачи $20 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$

Смешанные соли нитрат – сульфат аммония

Как отмечалось выше, в системе AN-AS образуются два индивидуальных соединения состава $2\text{AN}\cdot\text{AS}$ и $3\text{AN}\cdot\text{AS}$. Для РСА и калориметрических исследований необходимо иметь однофазные, хорошо очищенные соли. Для этого методики, описанные в работе [28], несколько модифицировались. Показано, что увеличение скорости испарения растворителя или время выдерживания кристалла в маточном растворе в меньшей степени влияют на количество соосажденной примеси [107], чем дополнительная механическая очистка поверхности кристаллов. Поверхность кристаллов солей «протирали» фильтровальной бумагой для удаления остатка раствора, затем высохший кристалл полировали до исчезновения белого налета. Образцы характеризовали методом РФА, сравнивая экспериментальные рентгенограммы и теоретически построенные на основании РСА данных, полученных в настоящей работе (Рис. IX-6 в Приложении).

Структурные исследования. Монокристаллы солей $2\text{AN}\cdot\text{AS}$, $3\text{AN}\cdot\text{AS}$ для структурных исследований выбирали из реакционной смеси под микроскопом. Основные характеристики дифракционных экспериментов приведены в Табл. IX-1 в Приложении. Параметры моноклинных элементарных ячеек фаз уточняли по 24-м хорошо центрированным рефлексам в диапазоне углов θ $14.0\text{--}16.5^\circ$ и $16.3\text{--}17.6^\circ$ для $2\text{AN}\cdot\text{AS}$ и $3\text{AN}\cdot\text{AS}$, соответственно. Поправку на поглощение вводили по азимутальным сканированиям не менее 5 рефлексов, имеющих значения угла χ , близкие к 90° .

Кристаллические структуры двух смешанных солей определяли по данным монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Решение структур проводилось сотрудником лаборатории направленного неорганического синтеза к.х.н. Оленевым А.В. В ходе решения кристаллической структуры соли $2\text{AN}\cdot\text{AS}$ систематические погасания отражений однозначно указывали на пространственную группу $P2_1/c$. Для кристаллической структуры соли $3\text{AN}\cdot\text{AS}$ систематические погасания рефлексов указывали на две возможные пространственные группы – $P2_1$ и $P2_1/m$. Решение кристаллической структуры проводили в нецентросимметричной пространственной группе $P2_1$. Последующий анализ атомных позиций показал невозможность перехода в центросимметричную пространственную группу. Решение кристаллических структур проводили прямыми методами (SHELXS-97 [113]), которые позволили локализовать атомы сульфатных и нитратных групп. Атомы азота аммонийных групп находили чередованием уточнений МНК и разностных Фурье-синтезов. Атомы водорода аммонийного катиона локализовать не удалось. Окончательное анизотропное уточнение (SHELXL-97) привело к значениям $R = 0.0848$ ($2\text{AN}\cdot\text{AS}$) и 0.0631 ($3\text{AN}\cdot\text{AS}$) и выявило отсутствие пиков электронной плотности, которые могут быть отнесены к неводородным атомам.

Определенные по данным PCA параметры кристаллических ячеек соединений $2\text{AN}\cdot\text{AS}$ и $3\text{AN}\cdot\text{AS}$ сопоставлены в Табл. V.1-4 с литературными данными.

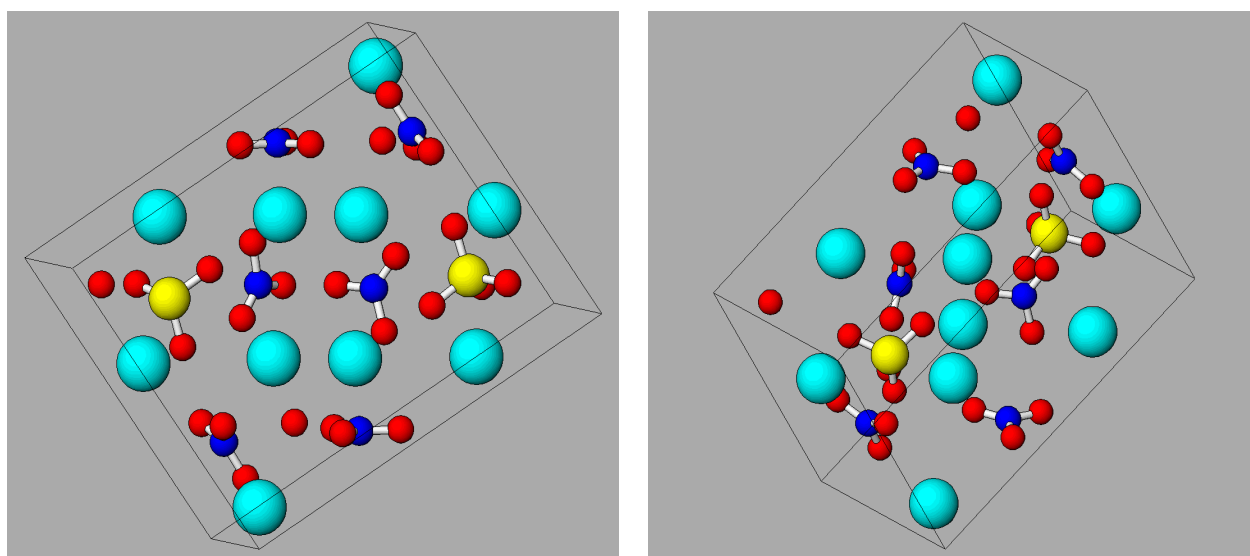
Табл. V.1-4. Параметры кристаллических ячеек смешанных солей нитрата и сульфата аммония

	$3\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$			$2\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$		
	Наст.раб.	[3], карточка [44-801]	[30]	Наст.раб.	[3], карточка [44-799]	[30]
$a, \text{Å}$	9.969(2)	9.940	9.98	10.315(1)	10.400	10.37
$b, \text{Å}$	5.939(1)	5.950	5.96	11.399(1)	11.400	11.46
$c, \text{Å}$	12.430(2)	12.390	12.48	10.239(1)	10.310	10.31
$\beta, ^\circ$	$92^\circ 48'$	$92^\circ 42'$	$93^\circ 7'$	$105^\circ 59'$	$105^\circ 48'$	$104^\circ 15'$

Согласно результатам PCA, кристаллические структуры соединений $3\text{AN}\cdot\text{AS}$, $2\text{AN}\cdot\text{AS}$ представляют собой упорядоченные упаковки анионов NO_3^- , SO_4^{2-} и катионов NH_4^+ , чередующихся в соответствующих стехиометрических соотношениях (Рис. V.1-8). Нитратные анионы имеют форму плоского треугольника с расстояниями N-O, лежащими в диапазоне 1.16-1.29 Å, причем, в структуре $(\text{NH}_4)_4(\text{NO}_3)_2\text{SO}_4$ наблюдается большее искажение аниона, чем в структуре $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$. Сульфатные анионы имеют форму

почти правильного тетраэдра в обеих структурах, $d(\text{S-O}) = 1.46\text{-}1.48 \text{ \AA}$. Анализ расположения атомов в структуре $3\text{AN}\cdot\text{AS}$ подтвердил справедливость выбора пространственной группы $P2_1$. Если расположение большинства атомов – всех аммонийных азотов, сульфатного аниона и двух нитратных анионов – соответствует наличию центра инверсии и плоскости зеркального отражения, характерных для группы $P2_1/m$, то положение третьего нитратного аниона (атомы N3, O11, O12, O13) однозначно указывает на отсутствие упомянутых элементов симметрии и определяет ацентричную группу $P2_1$. Поскольку положение атомов водорода установить не удалось, ориентация катионов NH_4^+ остается неизвестной. Однако взаимное расположение двух типов анионов и аммонийных катионов вызывает вопрос о роли водородных связей в обеих кристаллических структурах. Так, минимальное расстояние между атомом азота аммонийного катиона и атомом кислорода нитратного или сульфатного аниона оказывается не менее 2.86 \AA в структуре $3\text{AN}\cdot\text{AS}$ и не менее 2.84 \AA в структуре $2\text{AN}\cdot\text{AS}$. Это примерно на 0.2 \AA больше межатомного расстояния, характерного для водородной связи $\text{N-H}\cdots\text{O}$ в неорганических соединениях, но соответствует длине водородной связи, действующей между органическими аммонийными катионами типа R_3NH^+ и сульфатным анионом. Тем не менее, учитывая относительно высокие значения R-факторов, мы не рассчитывали положение атомов водорода, исходя из возможного наличия водородной связи.

На основании данных, полученных методом РСА, построены теоретические рентгенограммы смешанных солей, которые использовались в дальнейшем при идентификации соединений и при проведении количественного фазового анализа реальных удобрений, содержащих нитрат и сульфат аммония.



(a) $3\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

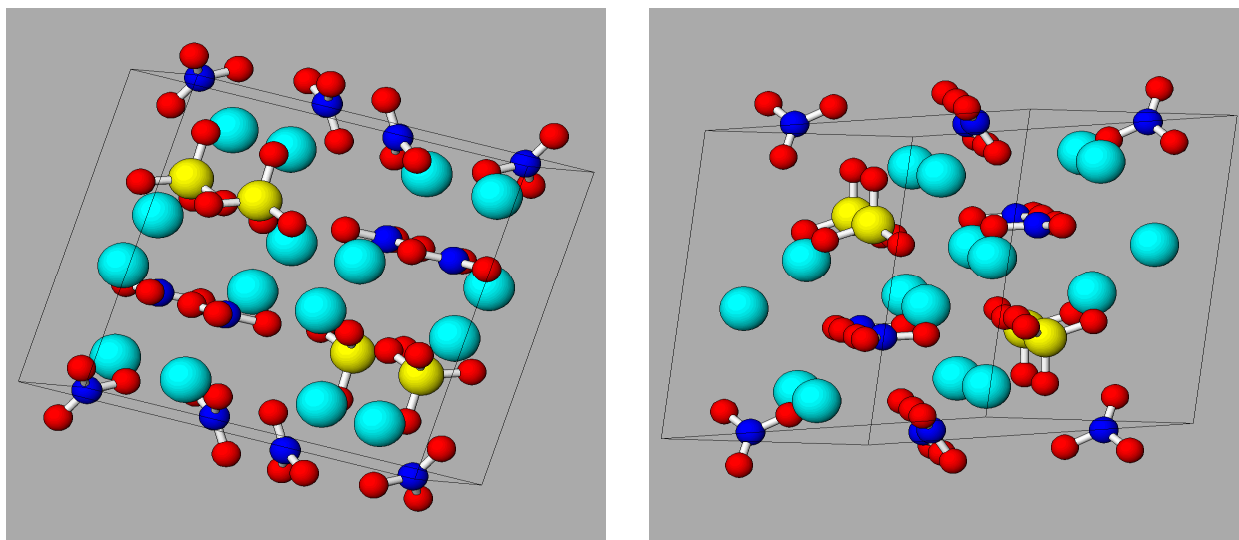
(б) $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Рис. V.1-8. Структуры $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (а) и $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (б); желтые шары соответствуют атомам S, красные – O, синие – N, голубые – группам NH_4^+

Термоаналитические исследования образцов смешанных солей проводили в интервале температур $30 - 220^\circ\text{C}$ ($303.2 - 593.2$ К) в атмосфере искусственного воздуха или аргона. Показано, что осушенная газовая атмосфера не оказывает заметного влияния на термораспад смешанных солей. Для проверки воспроизводимости получаемых результатов проводили измерения на образцах, синтезированных в разных условиях. Помимо этого, проверяли воспроизводимость положения пиков на ДСК-кривых одного и того же образца в нескольких сериях измерений. В качестве иллюстрации на Рис. V.1-9 приведены кривые ДСК и ТГ смешанной соли $2\text{AN} \cdot \text{AS}$. Дополнительно на графики нанесены линии, соответствующие индивидуальным солям NH_4NO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Согласно результатам проведенных исследований соединение $2\text{AN} \cdot \text{AS}$ устойчиво до температуры $(177.4 \pm 1.1)^\circ\text{C}$ / (450.6 ± 1.1) К (максимум пика при $\sim 185^\circ\text{C}/458.2$ К) и не претерпевает каких-либо фазовых превращений до распада. Потеря массы образца наблюдается при температуре выше 180°C . Рентгенофазовый анализ смеси, полученной при медленном охлаждении образца, первоначально нагретого выше температуры разложения $2\text{AN} \cdot \text{AS}$, показал, что в смеси присутствуют, в основном, $3\text{AN} \cdot \text{AS}$ и сульфат аммония. На рентгенограммах образцов после ДСК анализа не всегда проявлялись отражения, характерные для $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При этом в области малых углов линия фона была достаточно неровной, что свидетельствует о наличии аморфной фазы. На основании проведенных исследований сделан вывод об инконгруэнтном плавлении смешанной соли $2\text{AN} \cdot \text{AS}$ с образованием при последующем охлаждении смеси $3\text{AN} \cdot \text{AS}$ и сульфата аммония в закристал-

лизованном или аморфном состоянии. Энтальпия реакции перитектического разложения составляет 33.3 ± 2 кДж·моль⁻¹.

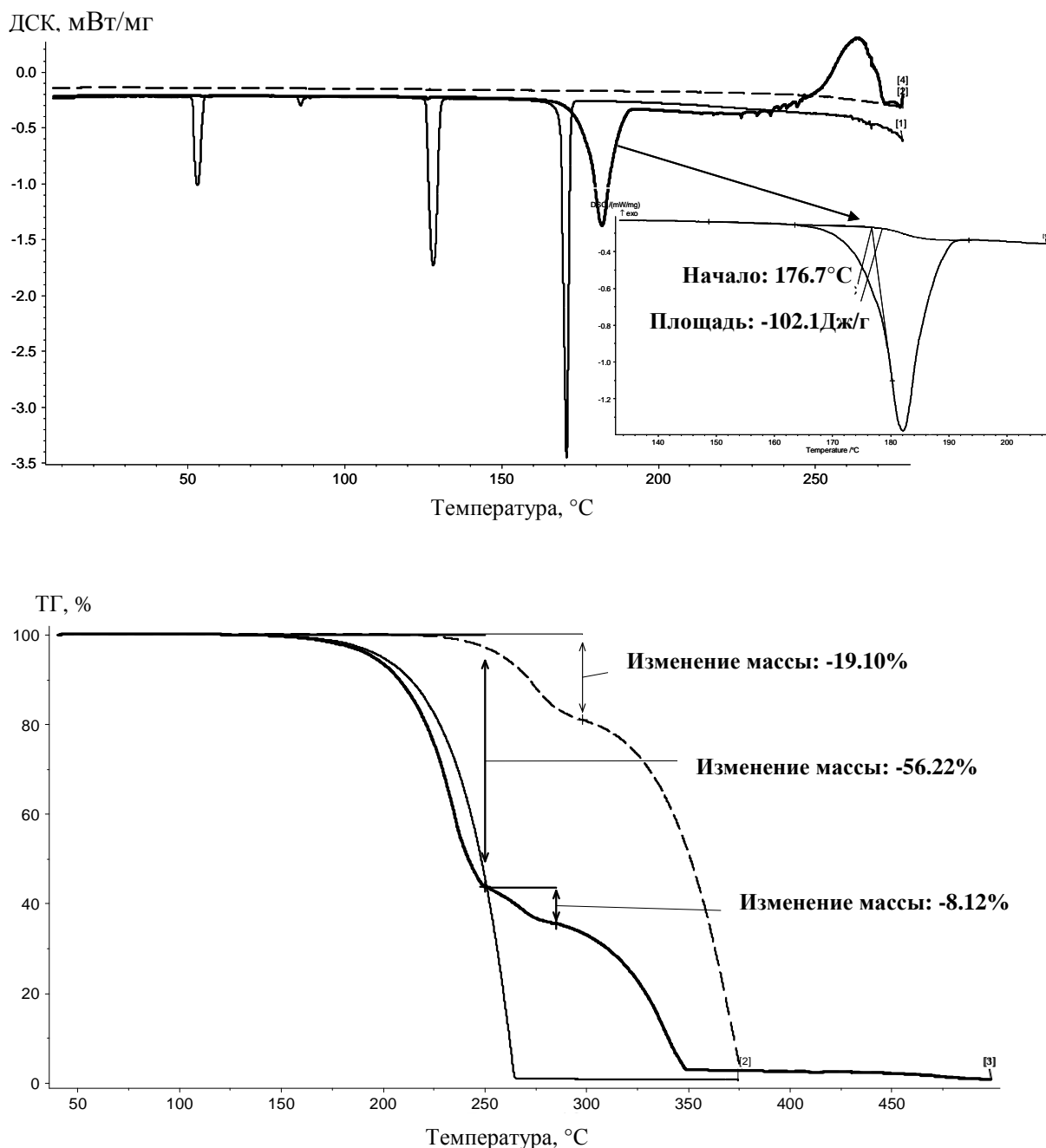


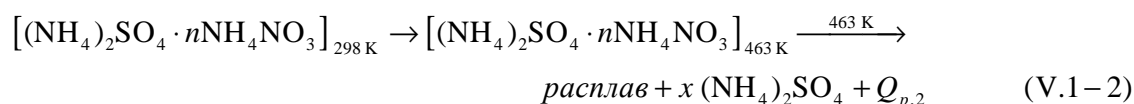
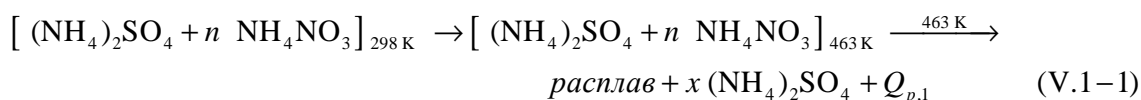
Рис. V.1-9. Термограммы $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$: (а) ДСК-кривые, (б) кривые потери массы. Скорость сканирования $5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$, атмосфера - аргон со скоростью подачи $40 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$. Тонкая линия соответствует нитрату аммония, пунктирная линия – сульфату аммония, толстая линия – монокристаллы $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Термический анализ образцов соли $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ показал, что в процессе отбора монокристаллов в количестве, достаточном для ДСК, полностью избавиться от примесей нитрата аммония не удастся, минимальное содержание NH_4NO_3 в образце соста-

вило 1.5 масс.% (найден по площади пика при 126°C (399.2 К)). Поэтому в значения теплового эффекта разложения соли 3AN·AS, рассчитанные по результатам эксперимента, вносили соответствующую поправку. Соединение не претерпевало каких-либо превращений и не теряло массу до температуры перитектического разложения (176.4±0.4)°C / (449.6±0.4) К. Рентгенофазовый анализ смеси, полученной при медленном охлаждении образца, первоначально нагретого выше температуры разложения 3AN·AS, показал, что в смеси присутствуют 3AN·AS, нитрат и сульфат аммония. Энтальпия инконгруэнтного плавления 3AN·AS составляет 43.6±2.3 кДж·моль⁻¹.

На основании результатов термоаналитических опытов со смешанными солями можно сделать вывод, что при охлаждении соединение 2AN·AS кристаллизуется существенно хуже, чем 3AN·AS.

Оценка энтальпий образования смешанных солей. Для оценки энтальпии образования образцов смешанных солей были проведены дополнительные эксперименты по разложению индивидуальных соединений и механических смесей (NH₄)₂SO₄ и NH₄NO₃ того же состава. Так как выше температуры перитектического распада ДСК-кривые смесей и индивидуальных соединений совпадают (см., например, термограмму соединения 2AN·AS на Рис. V.1-10), то было высказано предположение, что значение энтальпии образования фаз (NH₄)₂SO₄·2NH₄NO₃ и (NH₄)₂SO₄·3NH₄NO₃ можно оценить с помощью приведенного ниже термохимического цикла ($n = 2$ или 3):



Энтальпии образования смешанных солей при 25°C (298.2 К) представляют собой разности между суммарными изобарными тепловыми эффектами при нагревании смеси ($Q_{p,1}$ в Табл. V.1-5) и соединения до температуры 190°C (463.2 К) ($Q_{p,2}$ в Табл. V.1-5), которые рассчитываются из ДСК-кривых. Это достаточно грубая оценка, однако при отсутствии прецизионных калориметрических данных ее можно использовать при расчетах равновесий с участием смешанных солей сульфата и нитрата аммония. Полученные значения энтальпий образования смешанных солей из составляющих нитрата и сульфата аммония приведены в Табл. V.1-5. Данные работы [43] отличаются от полученных в настоящей работе: энтальпии образования смешанных солей состава 2AN·AS и 3AN·AS оценены как -1.9 и -2.3 кДж·моль⁻¹ соответственно. Такую разницу в результатах можно объяснить тем, что данные по энтальпии образования солей в работе [43] получены из условий фазо-

вых равновесий, что, как известно, не гарантирует единственности решения (такие задачи относятся к математически некорректным).

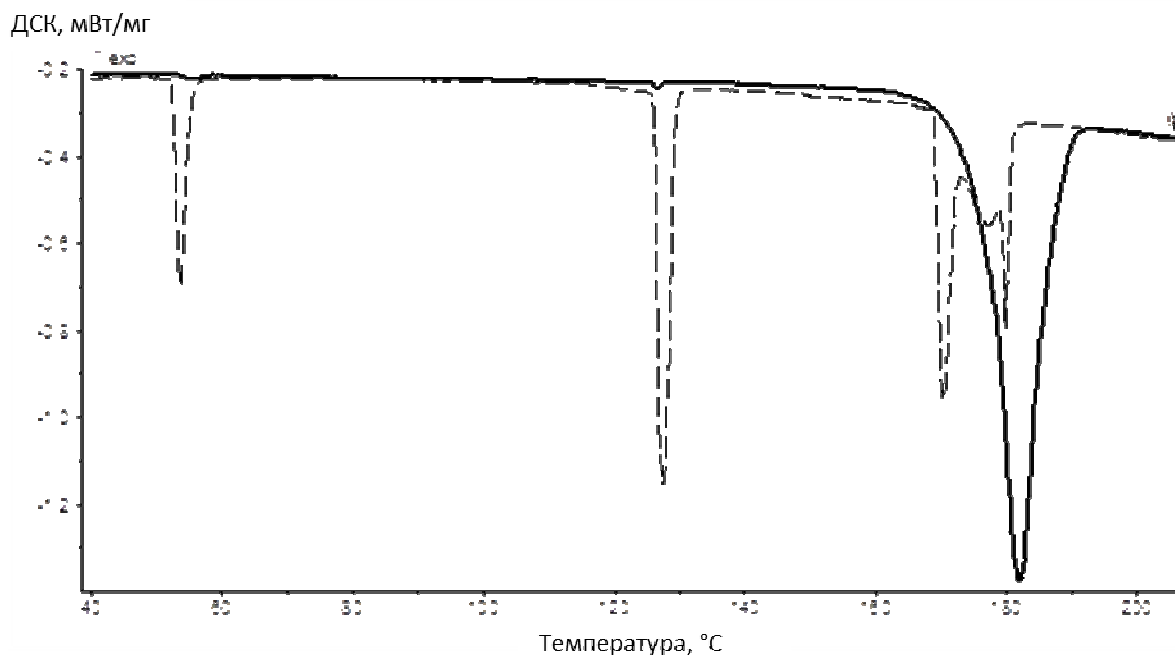


Рис. V.1-10. ДСК-кривые: пунктирная линия – механическая смесь нитрата и сульфата аммония состава 2:1, сплошная линия – монокристалл 2AN·AS. Скорость сканирования 5 К·мин⁻¹, атмосфера – аргон со скоростью подачи 40 мл·мин⁻¹

Табл. V.1-5. Энтальпии образования смешанных солей из нитрата и сульфата аммония при 298.2 К

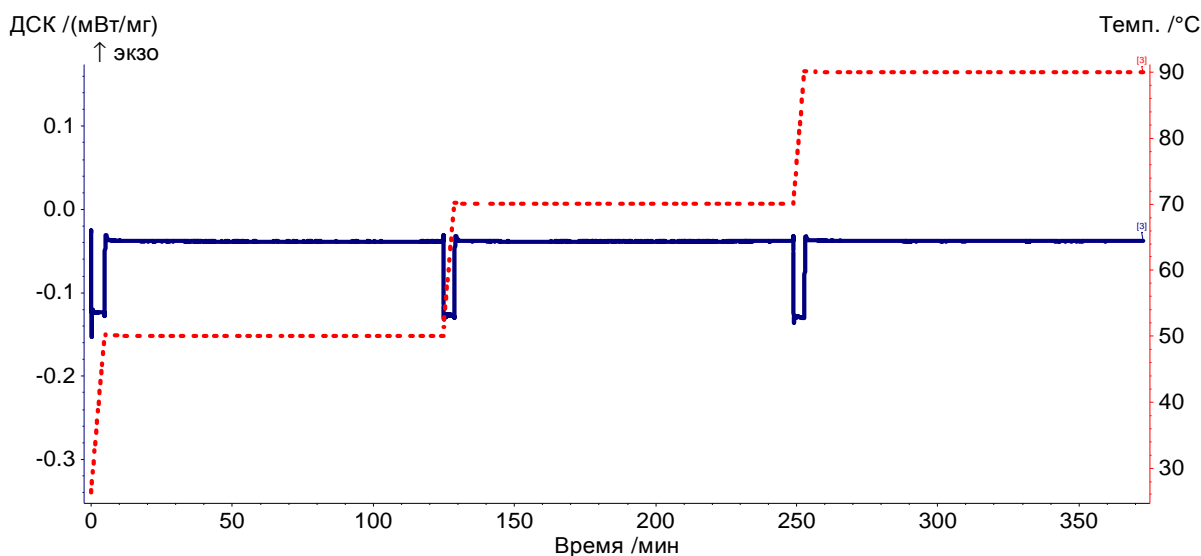
Соль	$Q_{p,1}$, Дж·Г ⁻¹	$Q_{p,2}$, Дж·Г ⁻¹	$\Delta_f H$, кДж·моль ⁻¹
2AN·AS	73.05	114.04	-12.0
3AN·AS	96.92	117.07	-7.5

Исследование влияния различных факторов на стабильность смешанных солей 2AN·AS и 3AN·AS. С практической точки интерес к смешанным солям вызван уменьшением детонационной активности удобрений на их основе по сравнению с чистым нитратом аммония. Поэтому целесообразно рассмотреть влияние различных факторов на стабильность смешанных солей. Основное влияние на готовые удобрения оказывают условия хранения: температура, влажность и давление.

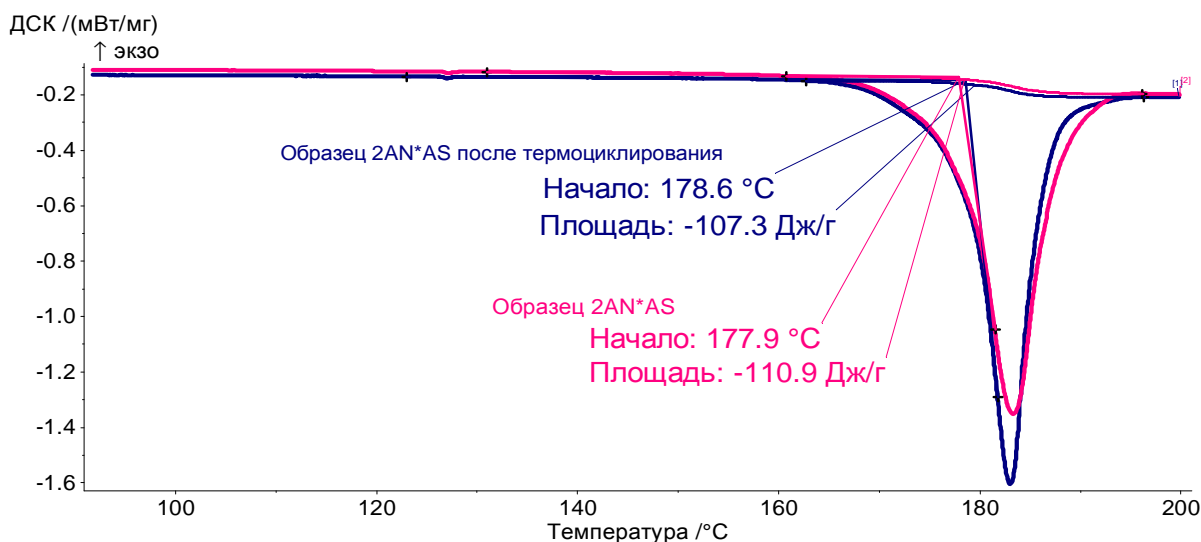
Термообработка

В работе [114] было высказано предположение о метастабильном состоянии смешанных солей и их распаде при термообработке в интервале температур 20-60°C. Для проверки корректности этого утверждения и выяснения механизма процессов, происходящих при нагревании удобрений, нами были поставлены опыты по термоциклированию

смешанной соли состава $2\text{AN}\cdot\text{AS}$ в режиме, предложенном в работе [114] (максимум 90°C). На Рис. V.1-11(а) представлена зависимость температуры от времени (красный пунктир) и сигнал ДСК (синяя сплошная линия). После охлаждения образца до комнатной температуры проводили съемку на нагревание до 200°C . На Рис. V.1-11(б) представлены ДСК-кривые исходного образца (розовая кривая) и полученного после термоциклирования (синяя кривая). Видно, что изменений в фазовом состоянии смешанной соли в этих условиях не наблюдалось, в противном случае наблюдались бы аномалии, присущие AN.



(а)



(б)

Рис. V.1-11. (а) Программа термоциклирования соли $2\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. (б) Кривые ДСК соли $2\text{NH}_4\text{NO}_3\cdot(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, термоциклированной непосредственно в ячейке калориметра в атмосфере осушенного воздуха. Скорость сканирования $5\text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$, атмосфера-аргон со скоростью подачи $40\text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$

Таким образом, можно сделать вывод, что смешанная соль состава $2AN \cdot AS$ устойчива к процессам нагрева/охлаждения в осушенном воздухе вплоть до температуры плавления. Аналогичные результаты получены и для соли состава $3AN \cdot AS$.

Влажность и температура

В настоящей работе были поставлены эксперименты по термостатированию образцов $2AN \cdot AS$ и $3AN \cdot AS$ в атмосфере с контролируемой влажностью и температурой выдержки. Были выбраны режимы испытаний, перечисленные в Табл. V.1-6. При выборе условий эксперимента ориентировались на данные о средней влажности воздуха в центральной полосе России.

Табл. V.1-6. Режимы испытаний образцов смешанных солей в климатической камере

Температура, °С	Влажность, %	Время выдержки	Температура, °С	Влажность, %	Время выдержки
30	50	2 часа	30	75	2 часа
50	50	2 часа	30	35	2 часа
70	50	2 часа	50	35	2 часа
30	65	2 часа	70	35	2 часа
50	65	2 часа			

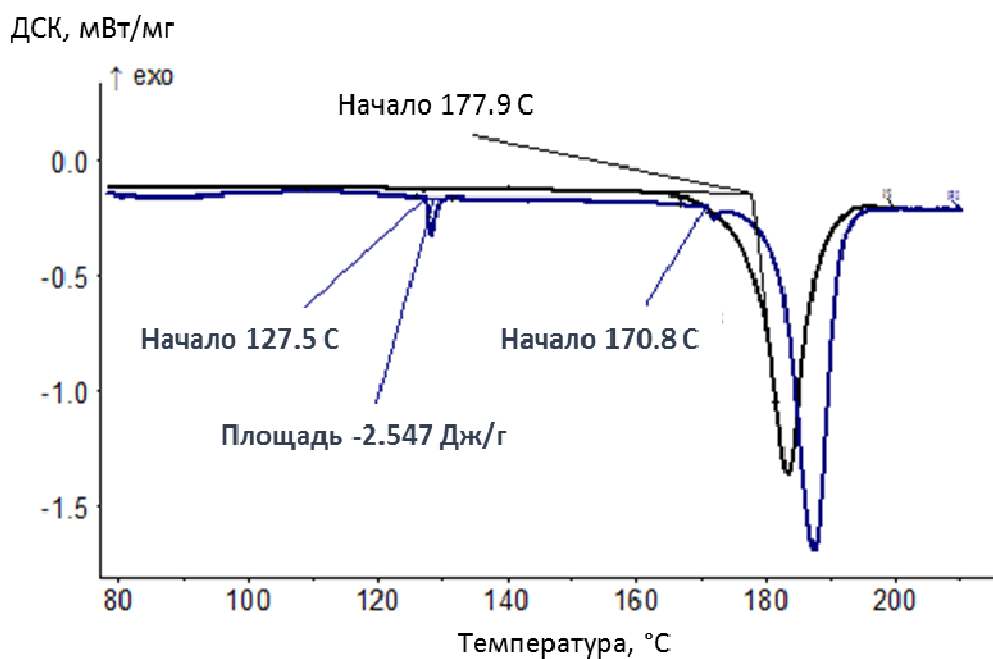
После выдерживания в климатической камере образцы анализировались методами ДСК и количественного РФА, на основании чего сделаны следующие заключения.

- (I) При 2-х часовой экспозиции образцов смешанных солей в атмосфере с относительной влажностью 35 % вплоть до температуры 70° заметных изменений в их фазовом состоянии не зафиксировано. Двухчасовое выдерживание солей при температуре 30° и относительной влажности 50 % также практически не изменяет их фазового состава. Но повышение температуры до 50 - 70°С приводит к распаду смешанной соли 2:1 и появлению в объеме образца чистого нитрата аммония. При влажности 65 % эти процессы становятся заметными уже при 30°С.
- (II) Показано, что смешанная соль состава $3AN \cdot AS$ более устойчива по отношению к воздействию влаги и температуры, чем соль состава $2AN \cdot AS$. Так, $3AN \cdot AS$ не претерпевает фазовых превращений при 2-х часовом нагревании до 70°С в атмосфере с относительной влажностью 50 %, в то время как соль $2AN \cdot AS$ в этих условиях частично диспропорционирует.

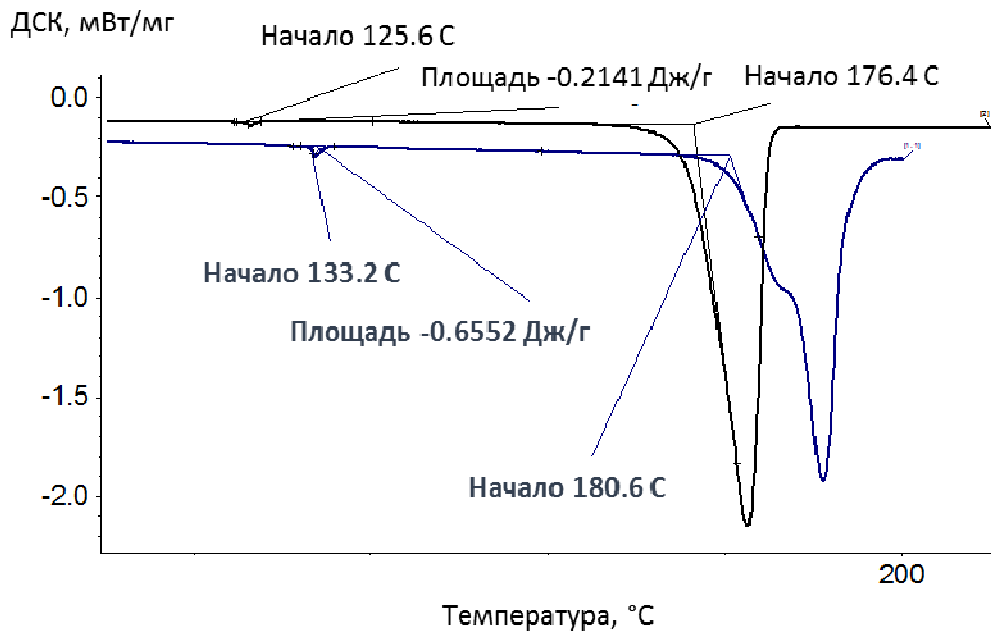
Влияние давления

Результаты исследований смешанных солей при давлениях 1 и 100 бар представлены на Рис. V.1-12. Кривые черного цвета получены при нормальном давлении (1 бар), синие – при давлении 100 бар. Из приведенных графиков видно, что с повышением давления устойчивость смешанных солей уменьшается, на ДСК-кривых появляются аномалии, ко-

торые характерны для фазового перехода II → I у нитрата аммония. Количество NH_4NO_3 невелико: 4.6 % в случае соли 2AN·AS и 1.2 % в случае соли 3AN·AS, однако факт распада соли под воздействием давления может быть зафиксирован методом ДСК.



(а)



(б)

Рис. V.1-12. ДСК-кривые смешанных солей при 1 (черные кривые) и 100 бар (синие кривые): (а) соль состава 2AN·AS, (б) соль состава 3AN·AS. Скорость сканирования $5 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$, атмосфера - аргон со скоростью подачи $40 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$

V.1.2. Фазовые равновесия в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

В разделе II.1.2 отмечалось, что представленные в литературе диаграммы состояний системы нитрат аммония – сульфат аммония не вполне согласуются между собой, есть ошибки и разногласия. Так, фазовая диаграмма в работе [31] построена с нарушением правила фаз, в [34] не указана граница термической устойчивости смешанной соли состава $2\text{AN}\cdot\text{AS}$. Авторы работы [33] отмечают существование только соли состава $2\text{AN}\cdot\text{AS}$, при этом температурный интервал ее устойчивости сильно завышен, на что указывалось в литературном обзоре. Определенные проблемы имеются и с положением границ твердых растворов [31, 33, 34].

По результатам проведенных нами термоаналитических измерений определены верхние границы устойчивости стехиометрических фаз и уточнено положение границ твердых растворов. Для нахождения последних были поставлены серии ДСК измерений смесей разного состава. Основная проблема, с которой пришлось столкнуться, - это разрешение близко лежащих пиков. Наличие расщепления пиков, характерных для индивидуального AN, можно рассматривать как подтверждение образования твердых растворов, в то время как по отсутствию расщепления сделать однозначный вывод об отсутствии растворов нельзя, вполне может быть, что границы гетерогенных областей расположены слишком близко и соответствующие им пики вырождаются в один. Следует отметить, что превращение вблизи 87°C практически не проявлялось на термоаналитических кривых; одной из причин этого может быть существенно меньшее (на порядок) значение теплоты фазового перехода III \rightarrow II и узость области сосуществования фаз. Наиболее информативным для доказательства существования твердых растворов оказался фазовый переход II \rightarrow I в районе 125°C , так как в этом случае смещение пиков по температуре наиболее заметно.

В качестве иллюстрации первичных результатов на Рис. V.1-13 приведена термоаналитическая кривая смеси AN и AS с содержанием последнего 3.55 масс.%. Все полученные нами экспериментальные точки нанесены цветными символами на диаграмму Рис. V.1-14, черные линии соответствуют литературным данным. Если сравнивать результаты настоящей работы с данными других авторов, то обращает на себя внимание несколько моментов. Во-первых, близкие значения температур плавления смешанных солей (в отличие, например, от полученных в работе [33]). Так, по нашим данным $3\text{AN}\cdot\text{AS}$ инконгруэнтно плавятся при температуре 176.4°C , соль состава $2\text{AN}\cdot\text{AS}$ – при температуре 177.4°C . Во-вторых, по результатам термоаналитических измерений получается более узкая область первичных растворов на основе AN. В целом, данные настоящей работы по границам областей существования твердых растворов лучше соотносятся с результатами

[33]. Пределы устойчивости стехиометрических фаз, определенные нами, являются, по-видимому, наиболее достоверными, так как каждая из фаз была выделена, охарактеризована и результаты измерений подтверждены на разных сериях образцов.

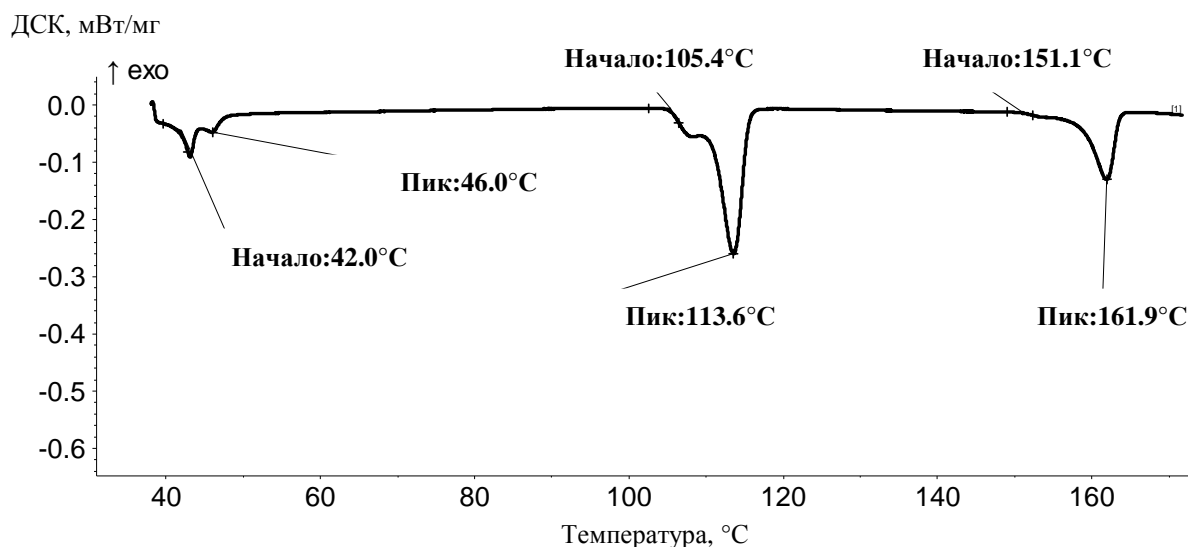


Рис. V.1-13. ДСК-кривые смеси AN и AS состава 3.55 масс. % AS. Скорость сканирования $2 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$, атмосфера - аргон со скоростью подачи $40 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$

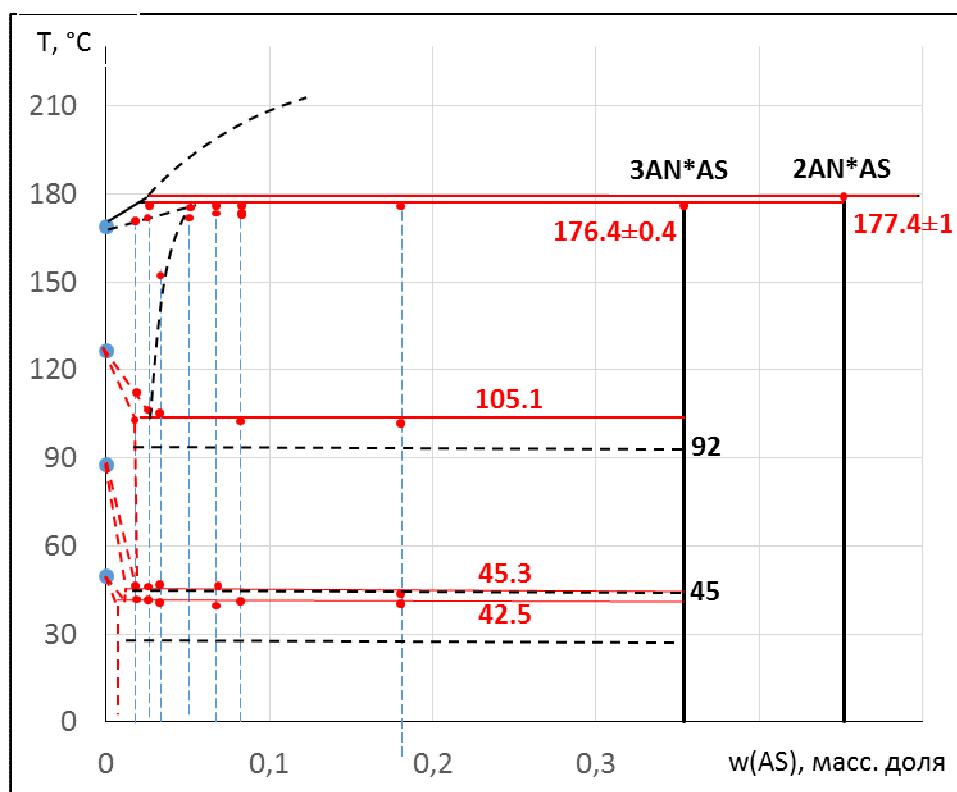


Рис. V.1-14. Фазовая диаграмма системы AN – AS в области богатой нитратом аммония. Символы – результаты настоящей работы, черные линии – данные работы [33], голубые вертикальные линии соответствуют составам исследованных нами смесей

V.1.3. Возможность практического использования результатов исследований системы нитрат аммония – сульфат аммония

Количественный фазовый анализ состава удобрений, содержащих в качестве компонентов AN и AS. Основная прикладная задача, для которой требовались структурные исследования смешанных солей – количественный фазовый анализ смесей, содержащих нитрат и сульфат аммония. В качестве иллюстрации такой возможности ниже выборочно приведены результаты количественного РФА модельной смеси и удобрений, содержащих AN и AS.

Искусственную (модельную) смесь, содержащую 78 масс.% нитрата и 22 масс.% сульфата аммония, выдерживали при температуре 140°C в течение 6-и и 3-х часов, после чего медленно охлаждали до комнатной температуры; образцы далее маркированы как «Смесь I» и «Смесь II». Количественный рентгенофазовый анализ проводили при помощи программы GSAS, как внутреннюю процедуру расчётов полного профиля. Использовали структурные модели смешанных солей, полученные в ходе PCA, и индивидуальных солей, приведенные в базе данных ICSD. Во время расчётов структурные данные не уточняли. В процессе оптимизации варьировали шкальные факторы, профильные параметры (полуширины и фон), текстурные параметры и параметры решеток индивидуальных фаз. Результаты анализа представлены в Табл. V.1-7. Оказалось, что данные количественного РФА искусственных смесей, пересчитанные на брутто-состав смеси, хорошо согласуются с содержанием в образцах NH_4NO_3 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Учитывая, что расхождение в определении состава образцов по данным химического анализа с использованием различных аналитических методов составляет от 0.2 до 2 масс. %, сделан вывод, что результаты проведенных нами структурных исследований могут быть использованы в дальнейшем при фазовом анализе реальных удобрений, в состав которых входят нитрат и сульфат аммония. После анализа модельных смесей был проведен количественный РФА анализ реальных удобрений; всего исследовано несколько десятков образцов. Выборочно результаты анализа представлены в Табл. V.1-7, протокол РФА одного образца (проба II) с пояснением приведен на Рис. IX-5 в Приложении в качестве примера.

Табл. V.1-7. Результаты количественного РФА анализа смесей нитрата и сульфата аммония

Образец	Фазовый состав, масс. %		Химический состав	
			по результатам РФА	по результатам химического анализа
Смесь I	AN	22	72.0 масс. % AN, 28.0 масс.% AS	72.0 масс. % AN, 28.0 масс.% AS
	AS	0		
	2AN·AS	3		
	3AN·AS	75		

Смесь II	AN	27	71.0 масс. % AN, 29.0 масс.% AS	72.0 масс. % AN, 28.0 масс.% AS
	AS	4		
	2AN·AS	5		
	3AN·AS	64		
Удобрение, проба I	AN	48	80.2 масс. % AN, 19.8 масс.% AS	79.9 масс.% AN 20.1 масс.% AS
	AS	2		
	2AN·AS	1		
	3AN·AS	49		
Удобрение, проба II	AN	54	83.6 масс. % AN, 16.4 масс.% AS	81.5 масс.% AN 18.5 масс.% AS
	AS	-		
	2AN·AS	-		
	3AN·AS	46		

Разработка экспресс-метода определения содержания AN в удобрениях методом ДСК. Традиционным методом количественного фазового анализа является метод РФА. С его помощью можно определять качественный фазовый состав смеси и количества фаз с точностью не хуже 3 масс. %. Однако этот метод имеет ряд ограничений:

- 1) плохая обусловленность задачи фазовой идентификации при программной генерации модельных спектров из спектров фаз-претендентов при наличии трех и более фаз в смеси, особенно при близости их структурных характеристик;
- 2) снижение точности анализа за счет искажения наблюдаемых интенсивностей линий, связанных с их перекрыванием, наличием текстуры и дефектов у поликристаллических образцов;
- 3) длительность анализа (например, в случае смесей нитрата и сульфата аммония продолжительность съемки одного образца составляла 12-15 часов).

Серьезным ограничением является и требование к квалификации персонала, выполняющего анализ. В качестве альтернативы нами предложен новый метод экспресс-анализа на содержание свободного нитрата аммония (т.е. не входящего в состав смешанных солей). В основу этого метода анализа положена пропорциональность сигнала ДСК при фазовом переходе 1-го рода количеству фазы; отношение площадей пиков на ДСК-кривой изучаемого образца и чистого нитрата аммония равно массовой доле свободного AN в образце. Была проверена возможность использования двух фазовых переходов для количественного анализа содержания AN. Анализ данных показал, что лучшее согласие наблюдается при расчетах с энтальпией перехода II→I, полученной при скорости сканирования образцов 5 К·мин⁻¹. Переход II→I хорошо воспроизводится, его параметры существенно менее чувствительны к условиям пробоподготовки и съемки образцов, чем у других твердофазных превращений нитрата аммония.

На Рис. V.1-15 изображены фрагменты термоаналитических кривых для нескольких искусственных смесей. На Рис. V.1-16 в качестве примера приведена ДСК-кривая удобрения, состав которого по результатам количественного РФА равен 54 масс.% NH_4NO_3 , 35 масс.% соли состава $3\text{AN}\cdot\text{AS}$, и 11 масс.% соли $2\text{AN}\cdot\text{AS}$. Отношение площадей пиков при 126.7°C у образца удобрения и чистого нитрата аммония оказалось равным 0.527, что соответствует содержанию нитрата аммония 52.7 масс.% (разница 1.3 масс.%).

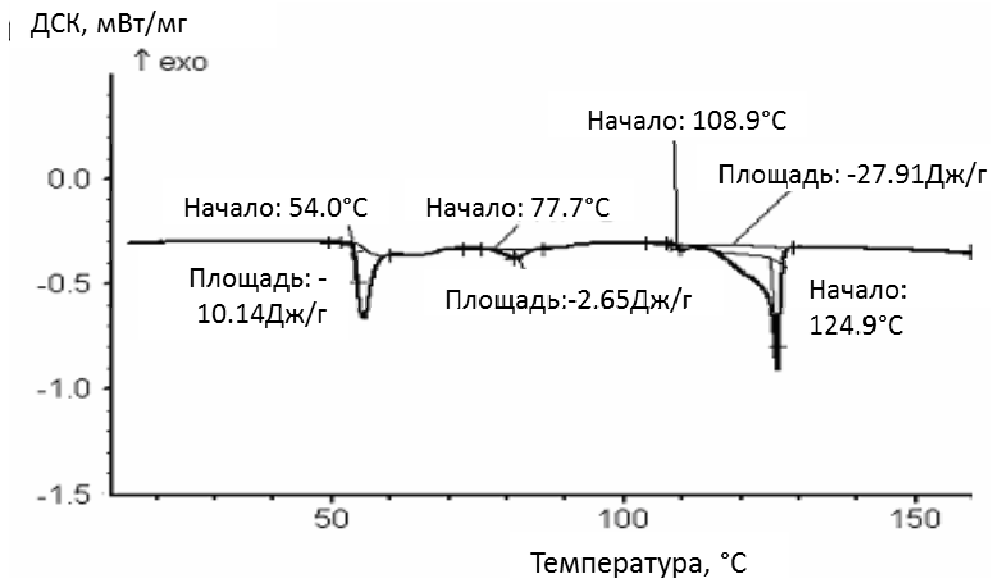
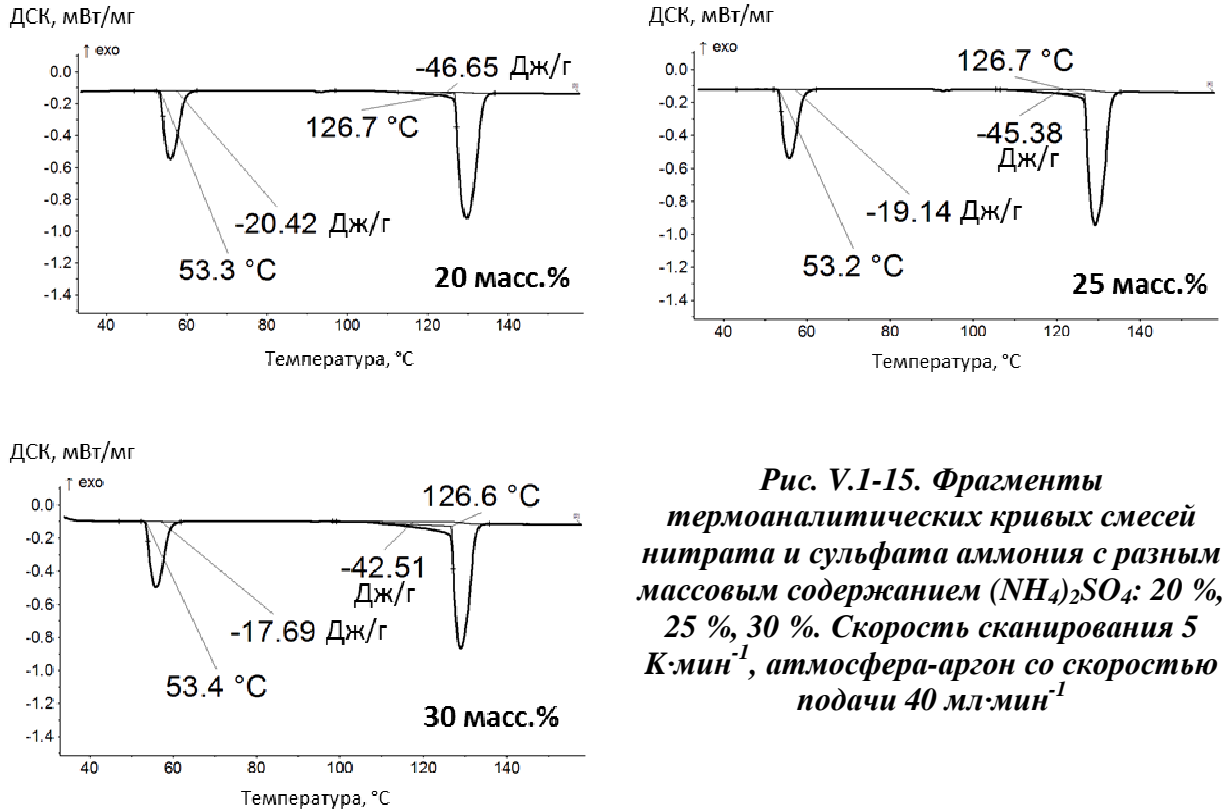


Рис. V.1-16. Термограмма удобрения, содержащего 54 масс.% AN. Скорость съемки – $5 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$, атмосфера-аргон со скоростью подачи $40 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$

В Табл. V.1-8 представлены результаты определения содержания AN в искусственных смесях и образцах удобрений по пику на кривой ДСК при температуре 126.7°C.

Табл. V.1-8. Определение содержания AN на основании результатов ДСК

Истинное содержание AN	Рассчитанное содержание AN	Разница между рассчитанным и истинным содержанием AN	Примечание
масс. %			
97.5	95.9	1.6	искусственная смесь
91.5	90.6	0.9	искусственная смесь
86.8	85.5	1.3	искусственная смесь
81.5	83.8	-2.3	искусственная смесь
80.0	81.2	-1.2	искусственная смесь
79.4	81.0	-1.6	искусственная смесь
75.0	76.7	-1.7	искусственная смесь
70.0	72.5	-2.5	искусственная смесь
Стандартное отклонение		1.6	
25.0	27.2	-2.2	образец удобрения, содержание AN по данным РФА
0.7	1.4	-0.7	Образец соли 2AN·AS, примесь AN по данным РФА

Учитывая изложенное выше, можно сделать вывод, что метод дифференциальной сканирующей калориметрии является приемлемой альтернативой традиционному методу количественного РФА в случае анализа образцов удобрений, содержащих несвязанный нитрат аммония. К преимуществам метода ДСК можно отнести:

- 1) относительную простоту в аппаратурном оформлении и, как результат, достаточно мягкие требования, предъявляемые к уровню квалификации оператора;
- 2) его экспрессность (время проведения полного анализа одного образца составляет не более 1 часа);
- 3) удовлетворительную точность определения количества NH_4NO_3 в смесях.

Так как именно из-за присутствия несвязанного нитрата аммония происходят такие явления, как растрескивание гранул, слеживаемость и повышенная взрывоопасность, этот метод может быть востребован производителями удобрений.

V.2. Система $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$

Для целостности картины изученности системы W-Ur-Biu на Рис. V.2-1 схематично изображена разверстка фазовой диаграммы этой системы. Знаком плюс отмечены компоненты и фазовые диаграммы, сведения о которых мы считаем достоверными и надежными.

ми. Знаком плюс/минус отмечены данные, требующие проверки и уточнения. Знаком вопроса отмечены наименее изученные фрагменты диаграмм, требующие особого внимания.

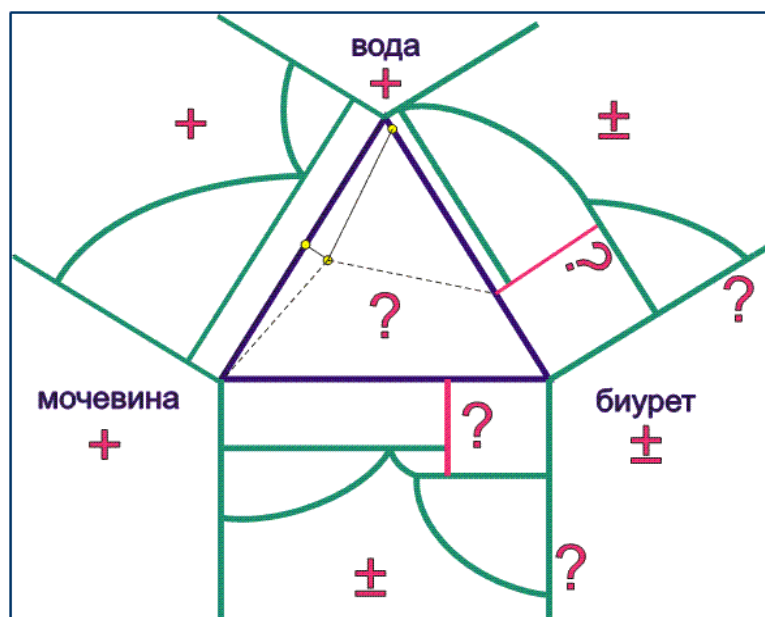


Рис. V.2-1. Схематическое изображение наличия достоверных данных по системе W – Ur – Biu

Основными задачами при изучении тройной системы вода – мочевины – биурет были:

- 1) разделение эффектов плавления и разложения при термоллизе биурета; оценка температуры и энтальпии плавления Biu;
- 2) экспериментальное изучение бинарных фазовых диаграмм Ur – Biu, W – Ur, W – Biu методом ДСК, уточнение координат солидуса/ликвидуса;
- 3) экспериментальное изучение систем W – Biu и W – Ur – Biu методом давления пара с целью определения параметров термодинамических моделей жидкой фазы;
- 4) построение моделей фаз бинарных подсистем и трехкомпонентной системы;
- 5) построение поверхности ликвидуса, изо- и политермических сечений системы W – Ur – Biu.

Результаты экспериментального изучения индивидуальных компонентов и фазовых равновесий с их участием в бинарных системах опубликованы в работе [115]. Результаты термодинамического моделирования и рассчитанные фазовые диаграммы двух- и трехкомпонентных систем представлены в работе [116] и доложены на конференциях [117, 118, 119, 120].

V.2.1. Физико-химические свойства индивидуальных компонентов

Мочевина (NH_2)₂CO (Ur)

Термическими методами анализа определены температура и энтальпия плавления мочевины (Рис. V.2-2). Полученные результаты в пределах погрешностей согласуются с литературными данными (Табл. II.2-3): $T_m = 407.5 \text{ К}$ ($134.3 \text{ }^\circ\text{C}$), $\Delta_m H = 15.1 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. При совместной обработке данных ДСК- и ТГ-экспериментов показано, что мочевина плавится без разложения. При скорости сканирования $10 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$ потерь массы до начала плавления, в отличие от работы [58], не наблюдалось.

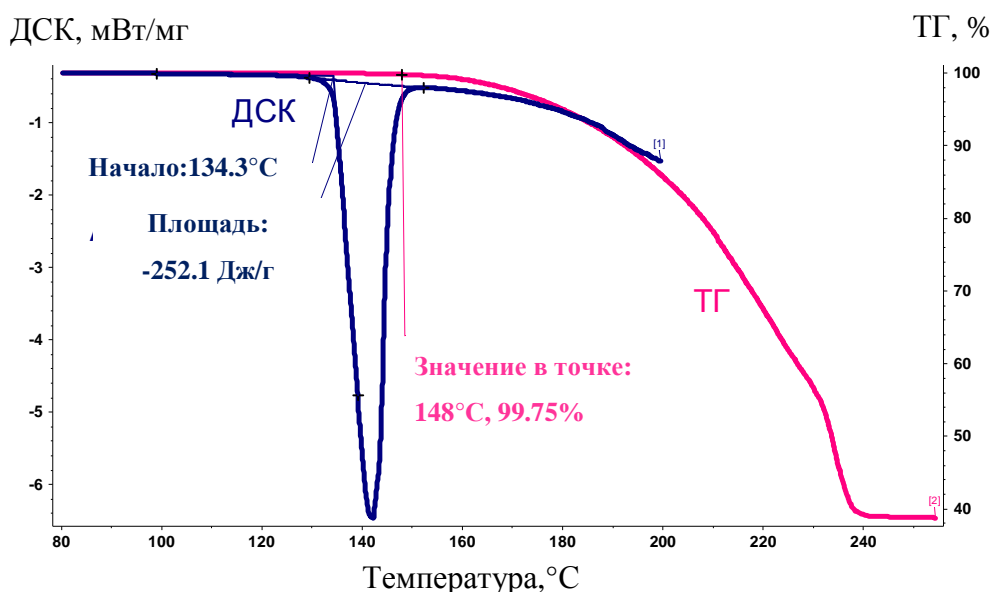


Рис. V.2-2. Результаты ДСК-и ТГ-исследования процесса термоллиза мочевины. Скорость сканирования $10 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$, атмосфера-искусственный воздух со скоростью подачи $40 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$

Биурет (H_2NCO)₂NH (Biu)

При характеристике физико-химических свойств этого соединения, в первую очередь, необходимо было исследовать термическое поведение биурета вблизи температуры плавления и ответить на поставленные в литературном обзоре вопросы относительно возможности разделения вкладов плавления и разложения в измеряемый тепловой эффект. Полученные уточненные значения T_m и $\Delta_m H(T_m)$ использованы при последующих расчетах параметра стабильности жидкости относительно твердой фазы и фазовых равновесий с участием биурета.

Первые опыты ставились в обычных условиях съемки при скорости нагревания $10 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$. Параллельно с ДСК-анализом проводили ТГ-измерения с той же скоростью сканирования. Полученные кривые представлены на Рис. V.2-3. Обращает на себя внимание

тот факт, что при температуре 471.2 К (198.0°C) наблюдается эндо-эффект ($\Delta H = 26.2$ кДж·моль⁻¹), сопровождающийся потерей массы (~6 %). После съемки образец перестал быть рассыпчатым, образовывал пленку на стенках ячейки, но сохранял белую окраску, что можно рассматривать как подтверждение имеющихся в литературе сведений об одновременном протекании процессов плавления и химического превращения в условиях термоаналитического эксперимента.

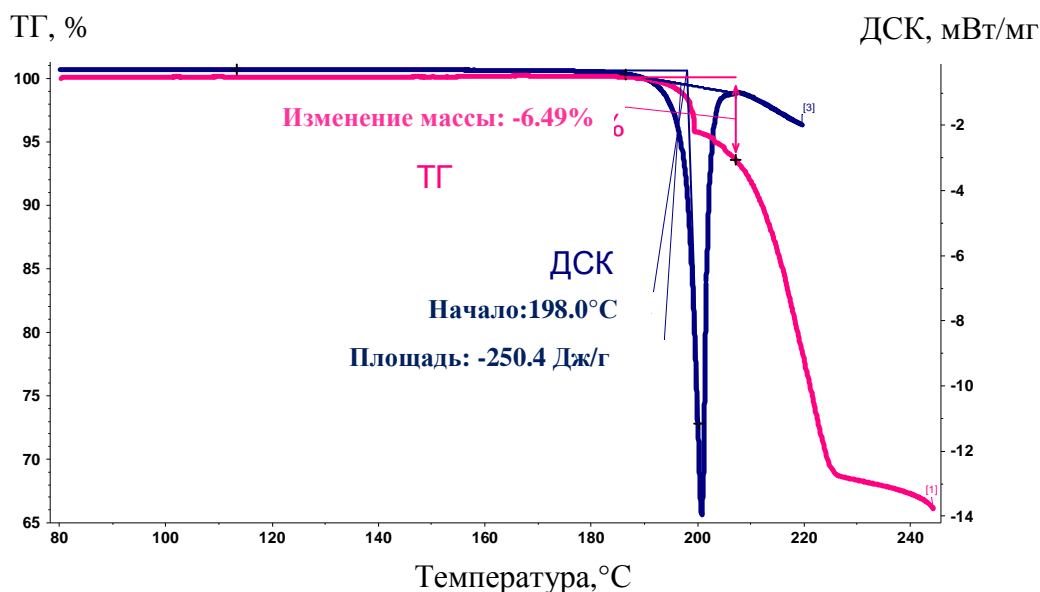


Рис. V.2-3. Результаты ДСК- и ТГ- исследования процесса термоллиза биурета. Скорость сканирования 10 К·мин⁻¹, атмосфера-искусственный воздух со скоростью подачи 40 мл·мин⁻¹

Ранее исследований по разделению вкладов от плавления и разложения биурета в величину теплового эффекта не проводилось. Для того, чтобы выяснить природу эндотермических процессов, происходящих с образцом чистого биурета при температуре около 463.2 К (190°C), нами было проведено термогравиметрическое исследование образцов с сопряженным анализом выделяющихся газов методом ИК-спектроскопии.

На Рис. V.2-4 представлена трехмерная поверхность интенсивности линий ИК-спектра газовой фазы в зависимости от температуры в ячейке. На стороне куба показана соответствующая кривая потери массы образца. Можно видеть, что одновременно с началом потери массы увеличиваются интенсивности спектральных линий составляющих газовой фазы (в особенности аммиака). При дальнейшем нагревании биурета до 517.2 К (244°C) газ обогащается диоксидом углерода (см. Рис. V.2-5). Соотнесение частот выполнено с использованием литературных данных [121], [122] (Табл. V.2-1).

Табл. V.2-1. Характеристические частоты ИК-спектра возможных продуктов распада биурета [122]

Молекула	Частота, см^{-1}	Молекула	Частота, см^{-1}
NH_3	3577, 3506, 1691, 1022	HNCO	3531, 2274, 1327
H_2O	3756, 3651, 1595	CO_2	2349, 1385, 667

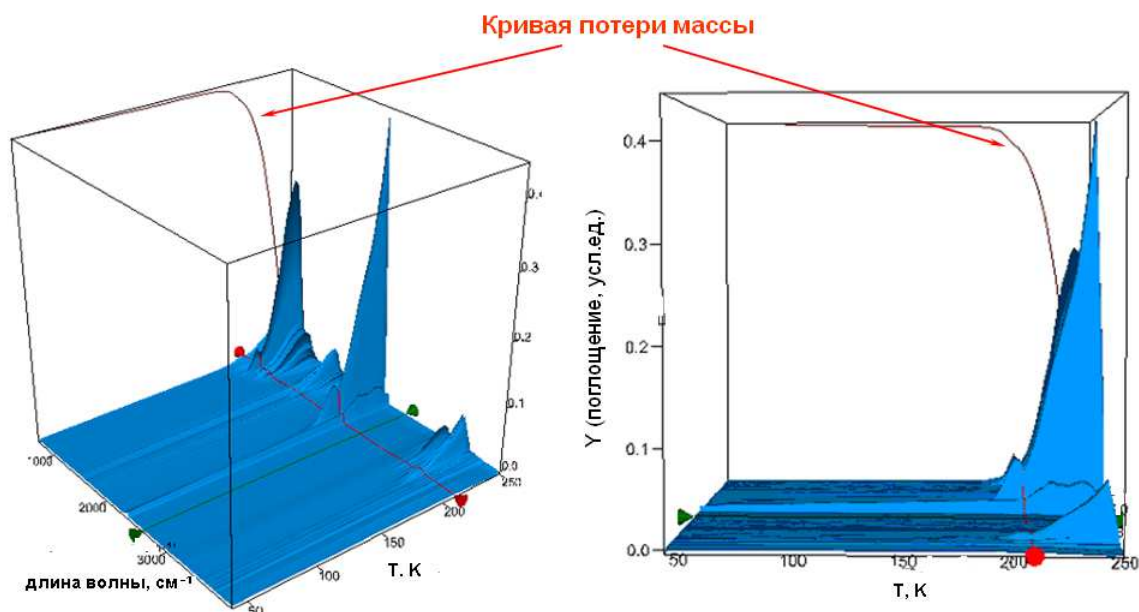


Рис. V.2-4. ИК-спектры поглощения и кривая потери массы образца биурета

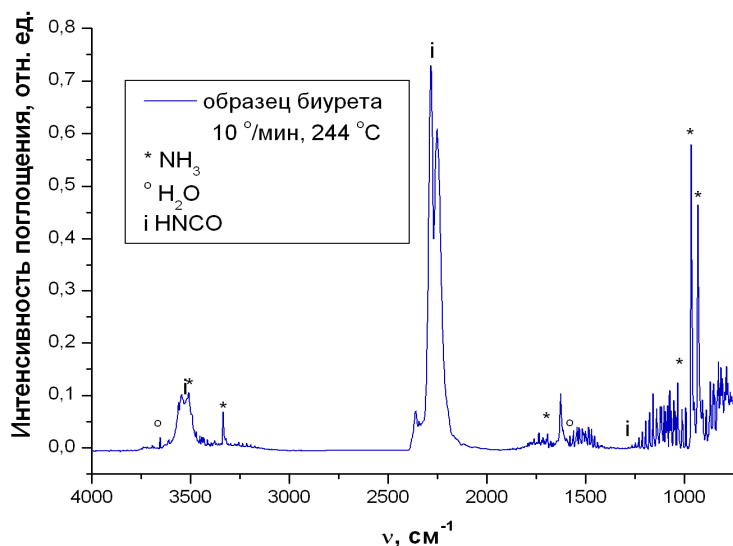


Рис. V.2-5. ИК-спектр поглощения газовой фазы при разложении биурета при температуре 517 K

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что до 443.2 K (170°C) в газовой фазе присутствуют следовые количества CO_2 и H_2O . Содержание CO_2 в газовой фа-

зе значительно увеличивается при температурах 473.2-483.2 К (200-210°C), а NH₃ – начиная с 463.2 К (190°C). Это свидетельствует о начале процесса разложения биурета, в том числе – с выделением аммиака, например, по реакциям:



Присутствие линий воды в спектре при 244°C возможно как за счет протекания химических реакций, так и из-за остаточных количеств влаги при недостаточной предварительной осушке рабочей камеры. Установить точный механизм реакции разложения затруднительно, так как образуется большое количество продуктов. Результаты анализа состава газовой фазы могут быть объяснены любым процессом из указанных выше. Поэтому оценить вклад химических реакций по известным значениям стандартных энтальпий образования участвующих в реакциях веществ не представляется возможным.

Для исключения теплового эффекта химической реакции из суммарного теплового эффекта, измеряемого методом ДСК, нами было проанализировано влияние скорости нагрева на измеряемый эффект. Чем меньше скорость сканирования, тем более существенным становится вклад химической реакции. Были проведены ДСК эксперименты при различных скоростях нагревания - от 0.5 до 20 К·мин⁻¹. Первичные результаты эксперимента приведены на Рис. V.2-6.

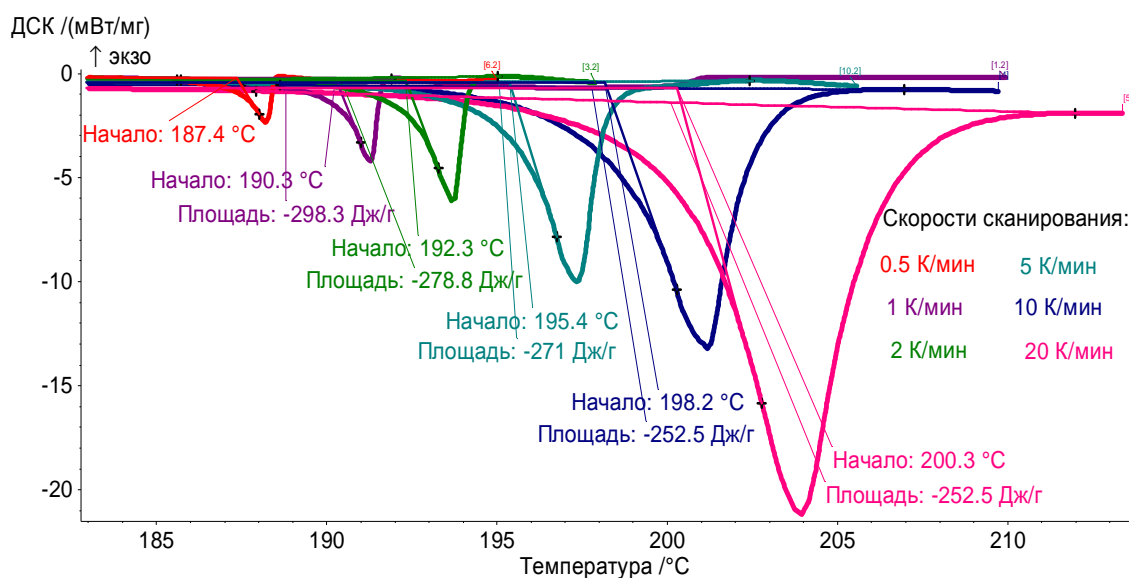


Рис. V.2-6. Результаты ДСК-исследования процесса термоллиза биурета при разных скоростях нагревания

Как видно из Рис. V.2-6, температура «эффекта» монотонно убывает с уменьшением скорости съемки, а теплота – увеличивается (кривые на рисунке изображены в разном масштабе для удобства восприятия их на одном графике). Параллельно проведены ТГ-эксперименты при различных скоростях сканирования, результаты которых представлены в Табл. V.2-2. Обнаружено, что потери массы при увеличении скорости сканирования уменьшаются, а значит, уменьшается и вклад разложения в суммарный тепловой эффект.

Табл. V.2-2. Результаты ДСК- и ТГ- анализа на разных скоростях сканирования

Скорость сканирования, К·мин ⁻¹	ДСК T_{onset}		ТГ T_{onset}		потеря массы, %
	°С	К	°С	К	
1	190.3	463.45	185.2	458.35	8.5
5	195.4	468.55	191.3	464.45	7.7
10	198.2	471.35	191.6	464.75	6.4
20	200.3	473.45	192.4	465.55	5.6

Величина измеряемого на ДСК эффекта, вообще говоря, зависит от скорости сканирования; для оценки вносимой при этом неопределенности был поставлен контрольный эксперимент на образце InBi с известной температурой и энтальпией плавления. Оказалось, что относительная погрешность определения теплового эффекта при разных скоростях сканирования составляет не более 2.3% (Рис. V.2-7). Различие же в тепловых эффектах, наблюдаемых при нагревании с разной скоростью образца биурета, значительно превышает это значение и составляет 8 %; на основании чего был сделан вывод о статистической значимости полученных зависимостей $Q(v)$.

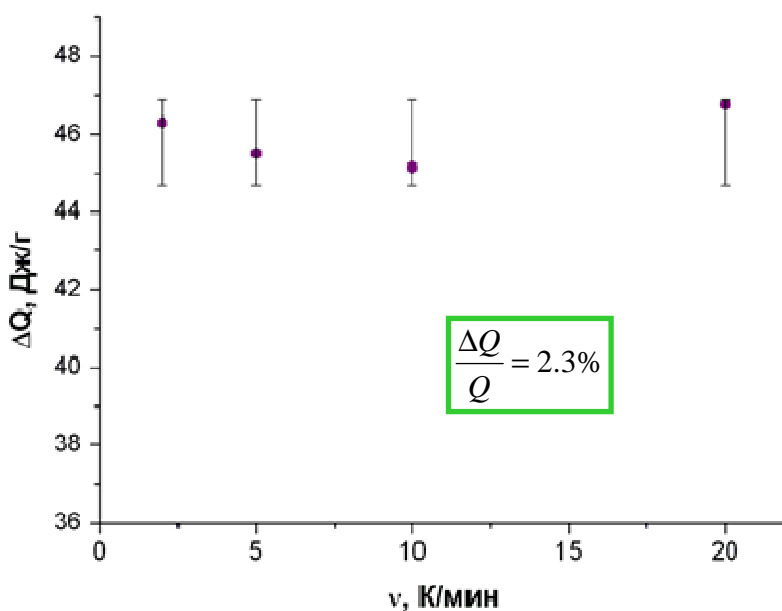


Рис. V.2-7. Относительная погрешность определения теплоты плавления InBi при измерениях на разных скоростях сканирования

При изучении влияния скорости сканирования на тепловой эффект реакции обращает на себя внимание тот факт, что вместе с изменением теплоты процесса изменяется и температура наблюдаемого эффекта. В отсутствие каких-либо побочных процессов при

увеличении скорости сканирования ширина пика должна увеличиваться, но температура начала процесса оставаться неизменной (температура плавления не зависит от скорости нагрева). Наблюдаемое понижение температуры может быть объяснено криоскопическим эффектом. Согласно ДСК- и ТГ-данным, при обычных условиях съемки биурет начинает разлагаться до плавления (Табл. V.2-2). Образовавшиеся конденсированные продукты разложения выступают в качестве примеси, смеси которых с $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$ плавятся при более низкой температуре по сравнению с чистым биуретом. С увеличением скорости сканирования доля продуктов разложения уменьшается, чем и объясняется все меньшее различие в температурах наблюдаемого эффекта и плавления чистого биурета. В пределе разложение не происходит, весь тепловой эффект соответствует теплоте плавления при истинной температуре фазового превращения. В отличие от фазового перехода, химическая реакция протекает не при фиксированной температуре, а в некотором интервале температур; эффекты на ДСК- и ТГ-кривых, связанные с химическими превращениями, определяются не термодинамикой, а кинетикой процесса.

С учетом вышесказанного были построены зависимости температуры и величины наблюдаемого теплового эффекта от скорости сканирования. Результаты измерений температур и тепловых эффектов превращений при разных скоростях нагрева представлены на Рис. V.2-8 в координатах $T = f(v)$, $\Delta H = f(v)$, где v – скорость сканирования.

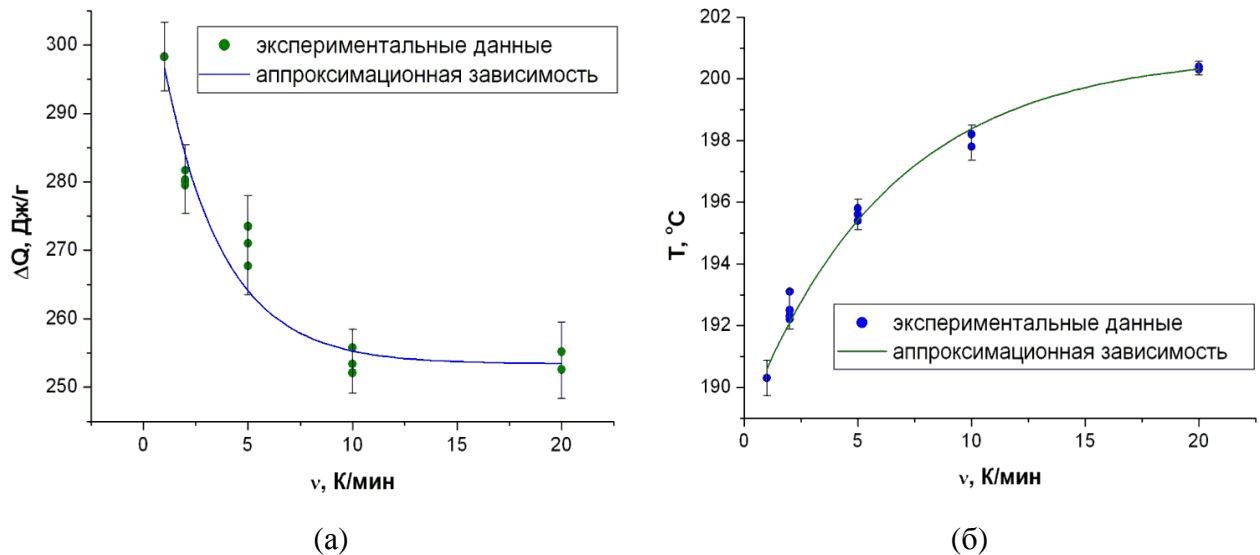


Рис. V.2-8. Зависимость (а) тепловых эффектов и (б) температур превращения биурета от скорости нагревания образца.

Можно заметить, что при увеличении v наблюдается рост температуры (с выходом на предельное значение) и уменьшение измеряемого теплового эффекта. При аппрокси-

мация полученных наборов точек функциями вида $y = A + B \cdot \exp\left(-\frac{V}{C}\right)$ найдены следующие значения параметров: $A = 253.4$, $B = 61.1$, $C = 2.9$ для теплового эффекта и $y_0 = 200.8$, $B = -12.0$, $C = 6.3$ для температуры превращения. Для проверки корректности предложенных зависимостей был проведен контрольный эксперимент со скоростью съемки $30 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$. Полученное значение $T_{onset} = 473.7 \text{ К}$ (200.5°C) оказалось в хорошем согласии с построенной аппроксимационной зависимостью. Таким образом, значение энтальпии плавления биурета в предельном случае бесконечно большой скорости нагревания (когда реакция разложения полностью «заморожена»), составляет $\Delta_m H = (253.4 \pm 4.4) \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$, или $(26.1 \pm 0.5) \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а температура плавления $T_m = (474.0 \pm 0.4) \text{ К}$ или $(200.8 \pm 0.4)^\circ\text{C}$.

V.2.2. Фазовые равновесия в бинарных подсистемах

В литературе нам удалось найти всего по одной работе с результатами изучения фазовых равновесий в бинарных подсистемах $\text{Ur} - \text{Виu}$ [71] и $\text{W} - \text{Виu}$ [72]. По существующей классификации ИЮПАК, данные, полученные одним методом в одном авторском коллективе являются предварительными. В этой связи одной из целей настоящего исследования стала проверка воспроизводимости имеющихся сведений и их уточнение. Полученный набор данных совместно с представленной в литературе информацией о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах фаз был использован для построения термодинамических моделей бинарных систем вода – биурет, вода – мочевины и мочевины - биурет.

Параметры стабильности компонентов рассчитывали по уравнению (IV.2-8). Ввиду того, что рассматривался относительно узкий диапазон температур, считали, что $\Delta_m C_p = \text{const}$. Для описания температурной зависимости параметра стабильности каждого компонента использованы сведения о температуре плавления индивидуальных веществ (T_m), энтальпии плавления при температуре T_m , т.е. $\Delta_m H(T_m)$, а также изменении теплоемкости при плавлении $\Delta_m C_p$. Их значения перечислены в Табл. V.2-3.

Табл. V.2-3. Параметры стабильности жидкости относительно твердой фазы воды, мочевины и биурета

Компонент	$T_m, \text{К}$	$\Delta_m H(T_m), \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta_m C_p, \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
H_2O	273.16 ± 0.01	6010 ± 4	38.21 ± 0.05
Ur	485.85 ± 0.5	14644 ± 500	33.95 ± 8
Виu	473.8 ± 0.4	26100 ± 500	55.98 ± 13

Параметры стабильности воды взяты из справочника [123]. Значения T_m и $\Delta_m H(T_m)$ для биурета получены в настоящей работе. Значения T_m и $\Delta_m H(T_m)$ для мочевины получены как среднее значение при совместной обработке литературных данных и измеренных нами. Экспериментальные значения теплоемкости твердой мочевины в интервале температур 240-400 К, приведенные в работах [46-48], описаны усеченным полиномом ($C_p(T) = a + b \cdot T^{-0.5}$, где $b < 0$) [124]:

$$C_p^{Ur,s}(T) = (253.65 \pm 4) - (2763.3 \pm 67) T^{-0.5}, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \quad (\text{V.2-1})$$

Теплоемкость жидкой мочевины вблизи точки плавления рассчитана в работе [48], как среднее из 7-и экспериментальных точек:

$$C_p^{Ur,l} = (145.2 \pm 7), \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \quad (\text{V.2-2})$$

Для расчета теплоемкости твердого биурета использовали данные работы [47]:

$$C_p^{Biu,s}(T) = (27.04 \pm 1) + (0.3483 \pm 0.0030) T, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \quad (\text{V.2-3})$$

Оценку изменения теплоемкости биурета проводили в предположении близости его структуры с мочевиной. В таком случае можно считать, что отношение теплоемкостей кристаллической и жидкой фазы биурета и мочевины одинаково при температуре плавления.

$$\frac{C_p^{Biu,l}(T_m)}{C_p^{Biu,s}(T_m)} = \frac{C_p^{Ur,l}(T_m)}{C_p^{Ur,s}(T_m)} \Leftrightarrow \Delta_m C_p^{Biu} = \Delta_m C_p^{Ur} \frac{C_p^{Biu,s}(T_m)}{C_p^{Ur,s}(T_m)} = C_p^{Biu,s}(T_m) \left(\frac{C_p^{Ur,l}(T_m)}{C_p^{Ur,s}(T_m)} - 1 \right) \quad (\text{V.2-4})$$

Система $(\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$: эксперимент и расчет

При выборе составов смесей для термоаналитических опытов мы руководствовались, в первую очередь, литературными данными. В работе [71] предложено два варианта диаграммы, один из них, по нашему мнению, должен отвечать наличию метастабильного эвтектического равновесия мочевины (тв) – биурет (тв) – расплав. Поэтому особое внимание в настоящей работе уделено изучению области составов вблизи эвтектики. Всего исследовано семь образцов с содержанием биурета: 1.9, 4.69, 10.22, 29.73, 33.79, 44.5 и 59.48 масс.%. Для каждого состава проводили 2-3 независимых эксперимента, температуру перехода находили как среднее арифметическое. Показано, что температура кривых солидуса воспроизводится с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$, температура кривой ликвидуса – с точностью $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Первым этапом экспериментального изучения был подбор оптимальных условий съемки образцов для разрешения близко лежащих пиков на ДСК-кривых¹. Пробные эксперименты проведены на образце с содержанием 29.73 масс.% биурета; результаты ДСК-

¹ Вблизи эвтектического состава температуры солидуса и ликвидуса различаются незначительно

измерений представлены на Рис. V.2-9. При скорости нагревания $1 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$ наблюдался один пик, при сканировании со скоростью 5 и $10 \text{ К}\cdot\text{мин}^{-1}$ появлялся дополнительный эффект. По-видимому, при медленном нагревании биурет и мочевина успевают прореагировать с образованием соединения в двойной системе, при большей скорости сканирования соединение не образуется. Таким образом, в одном случае фиксируется устойчивое равновесие, во втором – метастабильная эвтектика. Проведенные нами расчеты фазовых равновесий подтвердили выдвинутую гипотезу (см. далее расчет фазовой диаграммы).

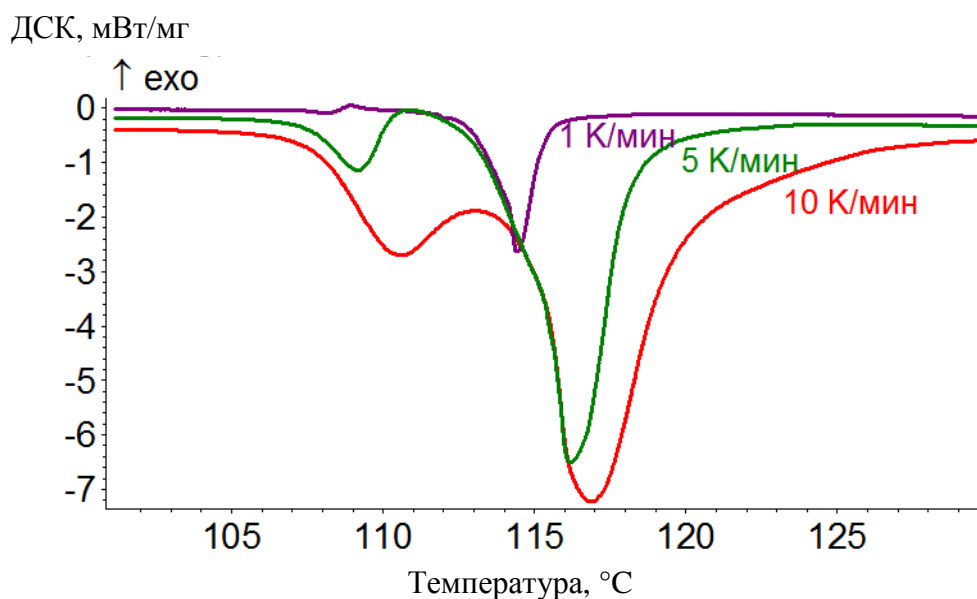
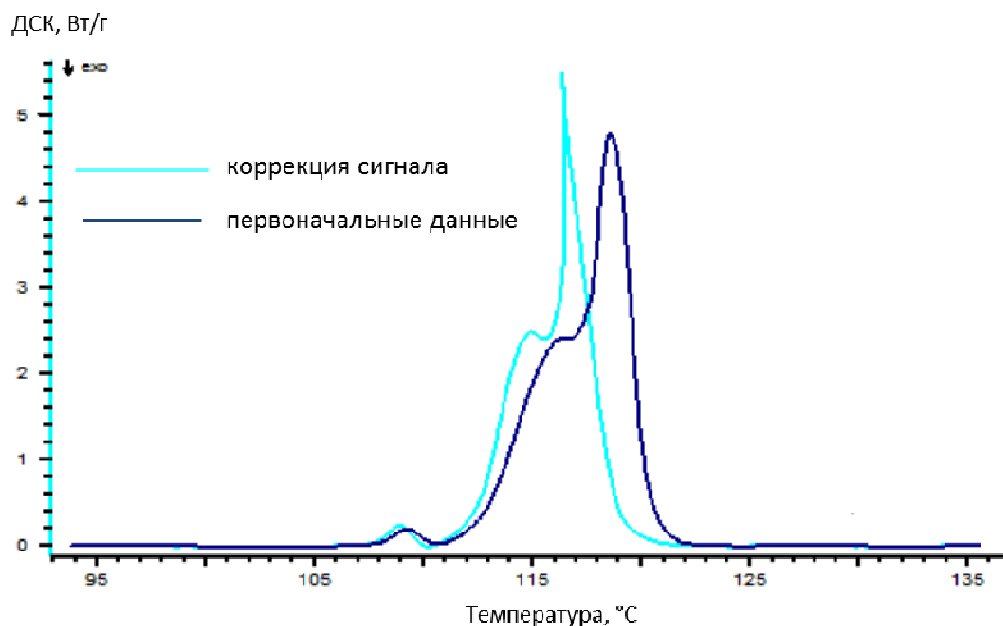


Рис. V.2-9. ДСК-кривые смеси биурета с мочевиной (29.73 масс. % $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$) при различных скоростях сканирования

Для более точного определения температур фазовых переходов выполнена коррекция пиков по температуре (процедура описана в разделе III.2). На Рис. V.2-10 представлены ДСК-кривые смеси $\text{ViU} - \text{Ur}$ состава 44.5% по биурету до (темно-синяя линия) и после (голубая линия) коррекции. Откорректированные пики точнее отражают картину происходящих с веществом процессов, а полученные значения температуры характеризуют именно температуру образца. Результаты проведенных экспериментов обобщены в Табл. V.2-4.

Образец состава 10.22 масс. % ViU хранился в герметично закрытой емкости и был переснят спустя 20 дней в тех же условиях, что и прежде. Как видно из Рис. V.2-11 вид кривой ДСК изменился, первый пик стал едва заметен. Этот факт подтверждает гипотезу о метастабильности низкоплавкой эвтектики. Образцы чистых биурета и мочевины неоднократно перепроверялись в течение 3 месяцев на ДСК, при этом никаких изменений на их термограммах выявлено не было.



2-10. Коррекция ДСК по температуре на примере смеси мочевины 5% – биурет (44.5%)

Табл. V.2-4. Результаты изучения фазовой диаграммы системы Ur-Biu методом ДСК

№ образца	w масс. % Biu	w масс. % Ur	T, К (t, °C)	T, К (t, °C)	T, К (t, °C)
1	1.9	98.1	378.7 (108.5)	386.1 (112.9)	407.1 (133.9)
2	4.69	95.31	380.1 (106.9)	385.5 (112.3)	404.0 (130.8)
3	10.22	89.78	381.0 (107.8)	386.2 (113.0)	400.4 (127.2)
4	29.73	70.27	380.6 (107.4)		388.0 (114.8)
5	33.79	66.21	381.1 (107.9)	386.1 (112.9)	387.8 (114.6)
6	44.5	55.5	380.6 (107.4)	385.4 (112.2)	389.8 (116.6)
7	59.48	40.52	380.9 (107.7)	386.2 (113.0)	389.9 (116.7)

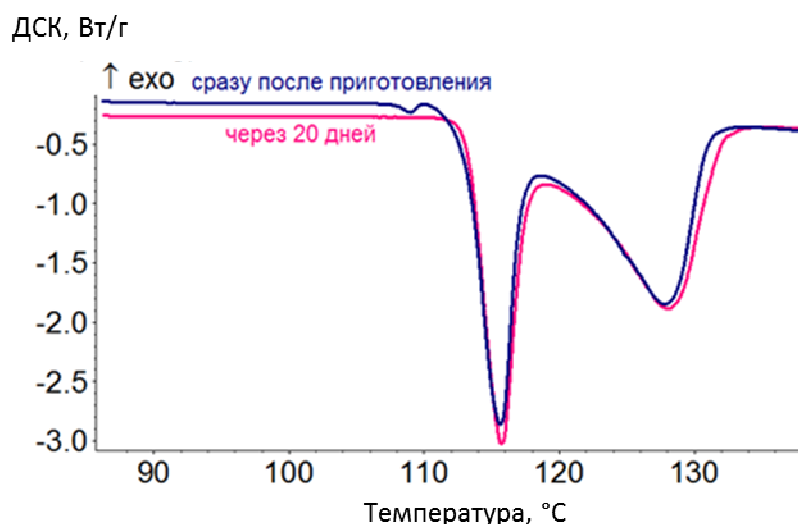


Рис. V.2-11. ДСК-кривая смеси с содержанием биурета 10.22 масс. % после 20 дней выдерживания в закрытом сосуде

Еще один интересный результат, полученный нами в ходе термоаналитических исследований, относится к составу стехиометрической фазы в системе Ur-Biu. Кривая ДСК образца состава 59.48 масс. (46 мол.) % биурета приведена на Рис. V.2-12. Если бы состав точечной фазы отвечал 1:2, как это предполагают авторы [71], то на кривой ДСК должно

было наблюдаться два эффекта вместо трех. Полученные нами результаты свидетельствуют об образовании двойного соединения иного состава, возможно, эквимольного (63.19 масс.% или 50 мол.% мочевины). Учитывая эти данные и тот факт, что в базе данных порошковых дифрактограмм JCPDS отсутствует информация о фазе состава $2(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$, но есть данные для $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$ [3, карточка 47-1948], можно сделать вывод, что мочевина и биурет образуют соединение именно эквимольного состава. К сожалению, выделить его в чистом виде нам не удалось.

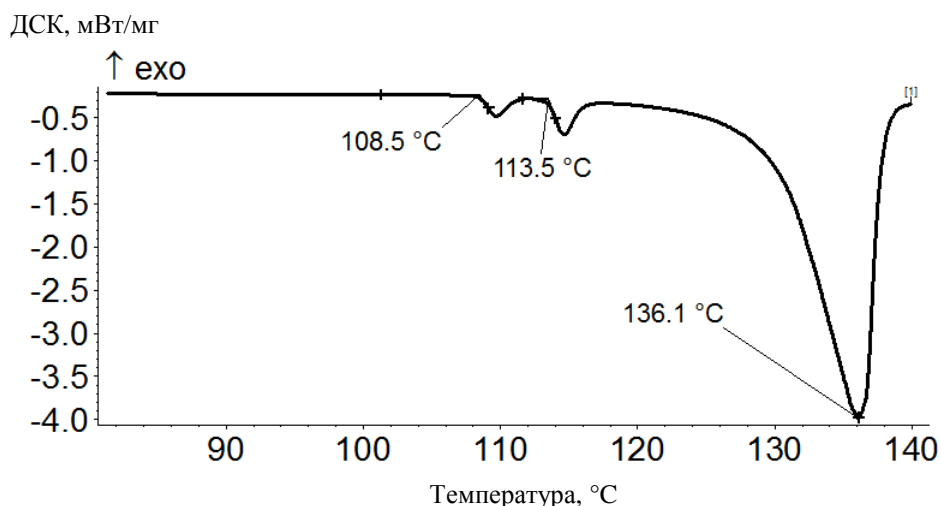


Рис. V.2-12. ДСК-кривая смеси с содержанием биурета 59.48 масс. %

Полученные нами сведения о координатах фазовых кривых совместно с представленными в литературе были использованы при термодинамическом моделировании системы $\text{Ur}(\text{A}) - \text{Uiu}(\text{B})$. При построении моделей фаз учитывали, что компоненты взаимно нерастворимы в твердом состоянии и образуют не расслаивающийся расплав. Показано, что экспериментальные данные удовлетворительно описываются моделью регулярных растворов. Параметры A_{AB} и A_{BA} уравнения IV.2-4 для расчета избыточной энергии Гиббса оказались равными $-(372.3 \pm 170)$ и $-(372.3 \pm 170)$ Дж·моль⁻¹, соответственно.

Стоит отметить, что не все экспериментальные данные использованы при расчете этих параметров. Мы не учитывали результаты работы [71] при температурах выше 410 К из-за процессов разложения биурета и мочевины (см. главу V.2-1, [115]).

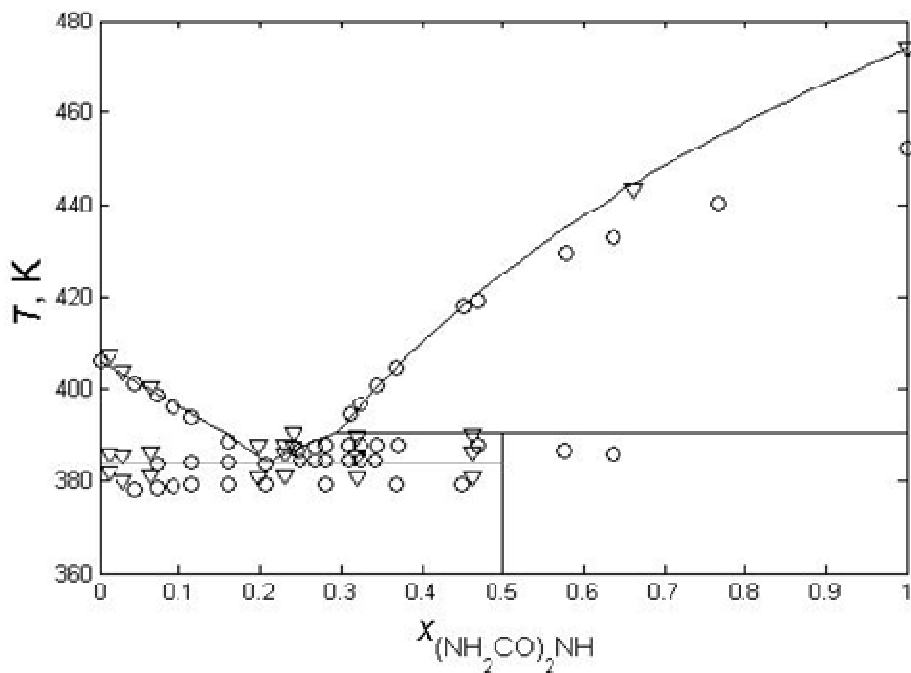
Условия перитектического распада эквимольного соединения, приведенные в работе [115], воспроизводились в пределах погрешностей эксперимента при следующей температурной зависимости энергии Гиббса его образования из твердых и жидких компонентов (Дж·моль⁻¹):

$$\Delta_f G^0 (0.5[(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH} \cdot (\text{NH}_2)_2\text{CO}]) = -(5.852 \pm 10) \cdot 10^3 + (14.214 \pm 30)T .$$

Судить о достоверности полученных результатов сложно, так как в литературе отсутствуют данные о термодинамических свойствах $(\text{NH}_2)_2\text{CO} \cdot (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$, но следует отметить, что энтальпийный и энтропийный члены имеют физически разумные значения. В качестве примера на Рис. V.2-13 изображены рассчитанные диаграммы с нанесенными на них экспериментальными точками, полученными в настоящей работе и в работе [71]. Верхний рисунок соответствует метастабильной фазовой диаграмме (без стехиометрической фазы), нижний иллюстрирует устойчивые равновесия. Координаты особых точек приведены в Табл. V.2-5. Оба варианта модели хорошо описывают экспериментальные данные вблизи чистой воды и хуже – при $x > 0.5$. При этом расчет демонстрирует лучшее согласие с результатами ДСК-измерений, выполненных в настоящей работе. По-видимому, эти данные можно считать более корректными по сравнению с [71].

Табл. V.2-5. Координаты особых точек системы $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$

Название точки	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	x (Biu)
Эвтектика	110.9	384.1	0.2095
Перитектика	117.1	390.3	0.2937
метастабильная эвтектика	106.5	379.7	0.2469



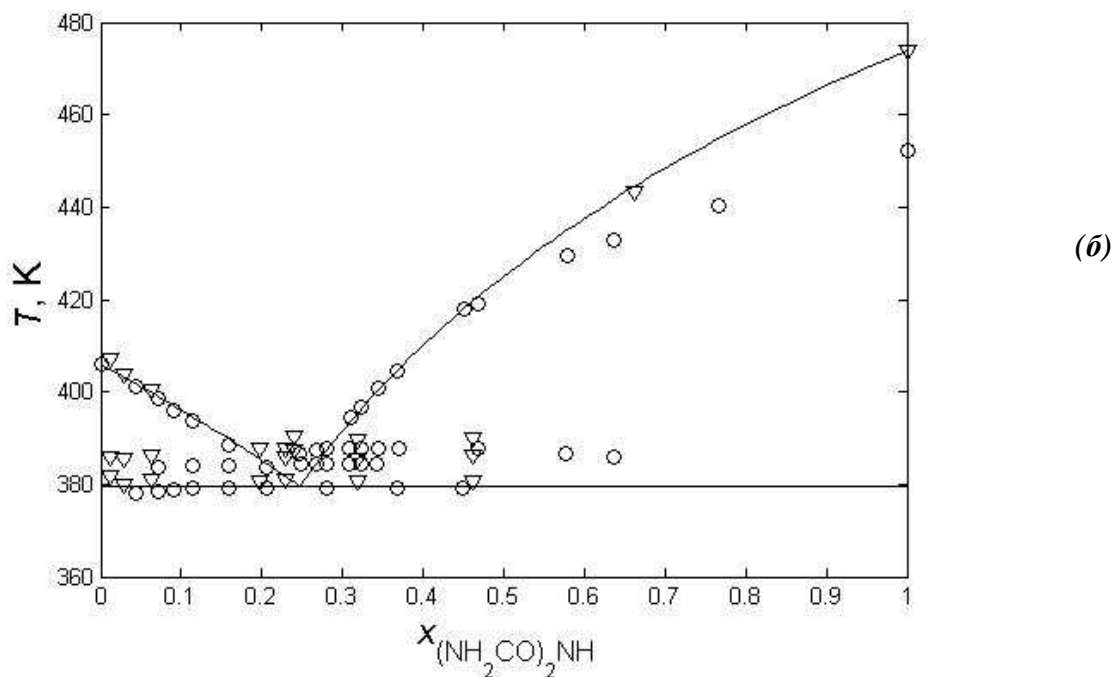


Рис. V.2-13. Фазовая диаграмма системы $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ - $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$: (а) метастабильные равновесия, (б) устойчивые равновесия. Сплошная линия-результат расчета, символы-эксперимент: \circ - данные работы [71], ∇ - результаты настоящей работы

Система H_2O – $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$: эксперимент и расчет

Для изучения кривых ликвидуса и солидуса было приготовлено 6 смесей с содержанием биурета от 7 до 35 масс.%. Из-за плохой растворимости биурета в воде (согласно [72], при 25°C это приблизительно 5 г в 100 г воды), образцы готовили нестандартным способом: во взвешенную ячейку помещали навеску биурета, затем добавляли воду, после чего проводили эксперимент ДСК. Измерения выполняли по следующей схеме: нагревание смеси до температуры растворения биурета (ориентируясь на данные [72]) в ячейке калориметра, термостатирование в течение 10-15 минут, охлаждение до -15 - 30°C и повторное нагревание до 100°C . Чтобы избежать потери воды в ходе эксперимента, подавляющее большинство измерений осуществляли в завальцованных ячейках без отверстия. Этот вариант имеет два основных недостатка: сложность приготовления смесей заданного состава и изменение давления в случае использования завальцованной ячейки. По нашим оценкам, суммарное давление внутри ячейки при 373 К не превышает 2.25 атм. Двукратное увеличение давления в системе практически не оказывает влияния на температуру плавления, ее изменение укладывается в приборную погрешность измерения T_m . Для каждого состава проводили по 2-3 измерения, температуру фазового перехода находили как среднее арифметическое.

При изучении кристаллизации водных растворов методом ДСК в ходе опытов возможно образование метастабильных состояний, поэтому при постановке эксперимента особое внимание следует уделять доказательству равновесности получаемых данных. В первую очередь было исследовано влияние термической истории образца системы W-Biu на характеристики пиков, соответствующих эвтектическому плавлению и ликвидусу системы. Для этого использована специальная схема проведения эксперимента. Образец в герметично закрытой ячейке помещали в калориметр. Ячейку нагревали до температуры 70-85°C, затем выдерживали при этой температуре в течение 10 мин, после чего охлаждали с контролируемой скоростью (5, 10, 20 К·мин⁻¹) до температуры -35°C и нагревали с одной и той же скоростью 5 К·мин⁻¹ до 85°C. Между экспериментами ячейку с образцом из калориметра не вынимали. В результате было показано, что форма и положение пиков не зависят от условий его кристаллизации, что свидетельствует о том, что в указанных выше условиях съемки образуется одна и та же стабильная модификация твердой фазы. В Табл. V.2-6 собраны данные по температурам солидуса и ликвидуса в зависимости от «термической истории» на примере образца с содержанием биурета 34.61 масс. %.

Табл. V.2-6. Влияние «термической истории» образца на температуру кривых солидуса ликвидуса на примере образца с содержанием биурета 34.61 масс. %

Номер образца	Скорость охлаждения, К·мин ⁻¹	Температура солидуса, °С(К)	Температура ликвидуса, °С(К)
1	произвольная (не программируемая)	-0.7 (272.5)	83.5 (356.7)
2	5	-0.8 (272.4)	83.8 (357.0)
3	10	-0.8 (272.4)	83.3 (356.5)
4	20	-0.9 (272.3)	83.8 (357.0)

Результаты ДСК по всем исследуемым составам представлены в Табл. V.2-7 и на Рис. V.2-14 (на врезке изображены увеличенные фрагменты кривых при 40 – 85°C). При термическом анализе смесей, обедненных биуретом, хорошо воспроизводилась температура солидуса. Пики, соответствующие ликвидусу, получались размытыми, что объясняется природой происходящих процессов и способом их регистрации. Когда в системе появляются первые капли жидкости, на графике зависимости dH/dT от T наблюдается лишь небольшой скачок, в результате на ДСК-кривой регистрируется четкий пик солидуса. При полном исчезновении кристаллов и образовании жидкой фазы эффект более растянут по температуре, в связи с чем и пик ликвидуса тоже менее выражен.

Табл. V.2-7. Результаты изучения фазовой диаграммы системы вода - биурет методом ДСК

№ образца	w масс. % биурета	w масс. % воды	солидус		Ликвидус	
			t, °C	T, К	t, °C	T, К
1	24.79	75.21	—	—	95.1	368.3
2	7.57	92.43	-0.3	272.9	42.6	315.8
3	19.56	80.44	-0.5	272.7	68.6	341.8
4	24.11	75.89	-0.4	272.8	75.2	348.4
5	34.61	65.39	-0.7	272.5	83.5	356.7

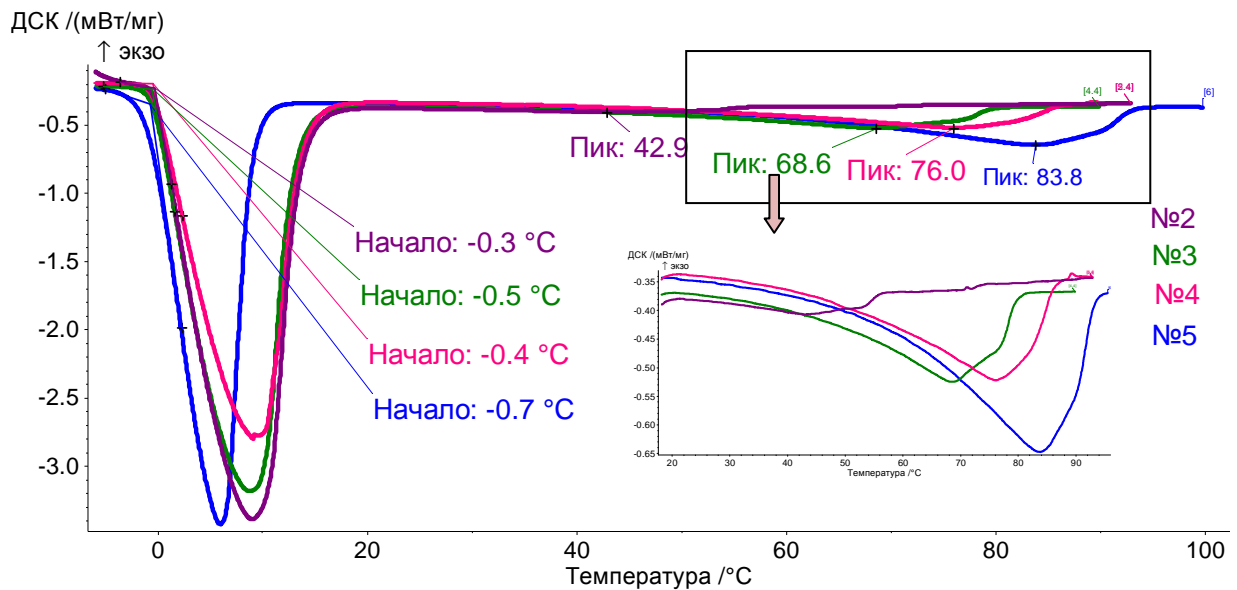


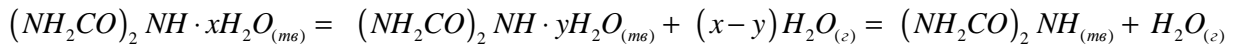
Рис. V.2-14. ДСК-кривые смесей биурет – вода различного состава

Видно, что из общей монотонной зависимости явно выпадает 1-й образец (составы 1 и 4 практически одинаковые, а температура ликвидуса отличается на 20 К). Образец 1, снимался в открытой ячейке, по-видимому, термостатирование его при 353.2 К/80°C сопровождалось испарением части воды, в результате чего состав смеси сместился в область диаграммы, обогащенную биуретом. Этот результат свидетельствует о необходимости использования завальцованных ячеек для проведения количественных измерений.

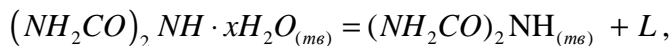
Единственным соединением, которое образуется в системе W – Вiи, является кристаллогидрат $(\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. Результаты настоящего исследования подтвердили incongruentный характер его плавления. Так как по литературным данным нет единого мнения по поводу состава этого соединения, нами было проведено дополнительное изучение формулы гидрата и его термической устойчивости.

Методика приготовления образца кристаллогидрата биурета описана в экспериментальной части. Был исследован термораспад соединения в ячейках с отверстием, заваль-

цованных и под давлением 50 бар ($5 \cdot 10^6$ Па); термоаналитические кривые представлены на Рис. V.2-15. Согласно полученным результатам, образец претерпевает несколько стадий превращения, сопровождающихся тепловыми эффектами. При съемке образца в открытой ячейке (Рис. V.2-15 а,б) наблюдалось четыре пика: первый при температуре 81°C , два неразрешимых пика в области $T_{\text{onset}} = 112 - 121^\circ\text{C}$ и последний – при 200°C . Судя по тому, что на ДСК-кривой отсутствует аномалия, соответствующая точке ликвидуса, процесс распада кристаллогидрата в таких условиях съемки может быть записан как:

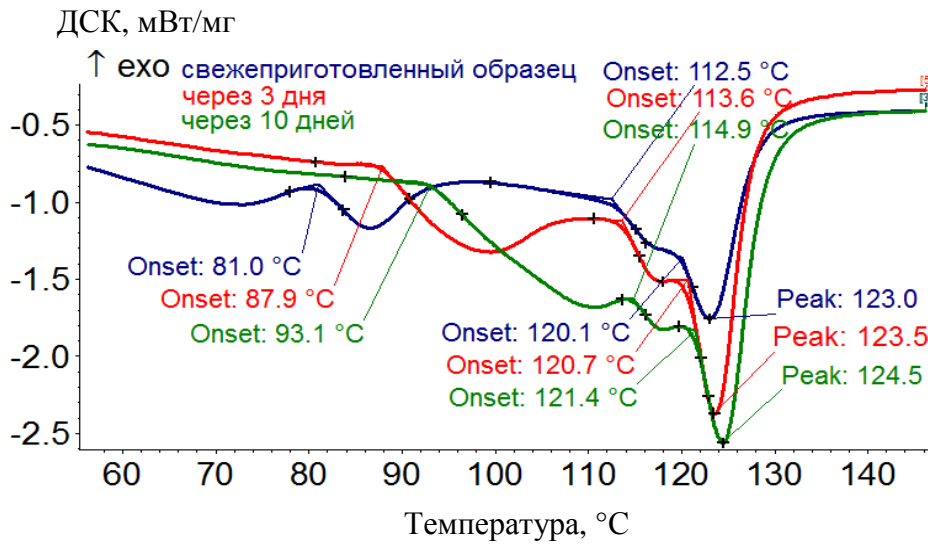


Основанием для ступенчатого отщепления воды у кристаллогидрата можно считать результаты термогравиметрии, представленные на Рис. V.2-16; на кривой ДТГ видны явно выраженные аномалии в районе 81°C и 120°C . Непосредственно использовать эти результаты для построения фазовой диаграммы нельзя, для этой цели использовали данные, полученные под давлением. При избыточном давлении аномалия в области $80-90^\circ\text{C}$ исчезает, а два пика при $110-120^\circ\text{C}$ превращаются в один. При этом T_{onset} смещается в область более высоких температур при повышении общего давления в ячейке. Вторая аномалия на ДСК-кривых (Рис. V.2-15в) имеет форму, характерную для ликвидуса, температуру минимуму пика можно считать температурой ликвидуса ($168^\circ\text{C}/441.2\text{ K}$). В этих условиях реакция распада кристаллогидрата может быть записана как:

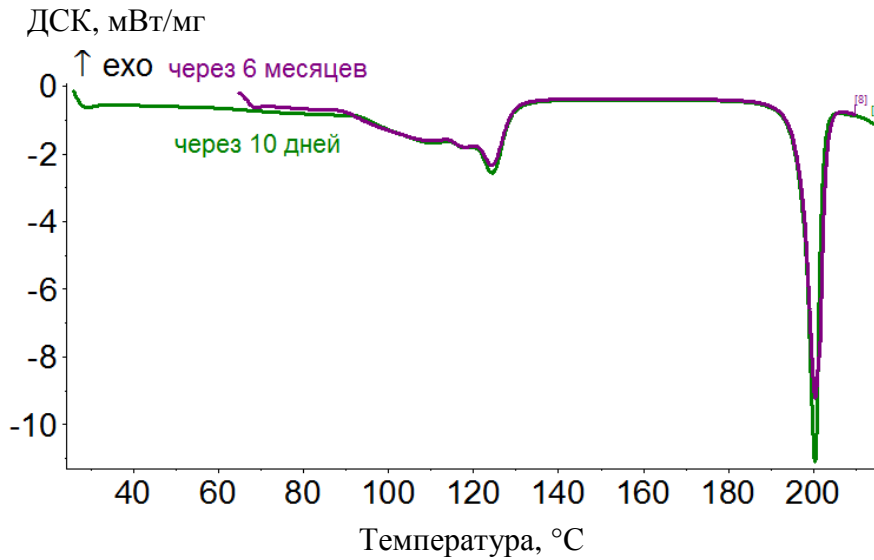


что соответствует фазовому превращению при давлении в системе, равном суммарному равновесному давлению над гетерогенной смесью (фактически, система под поршнем). По-видимому, частично это превращение имеет место и в первом случае, в результате чего и проявляется аномалия вблизи 121°C .

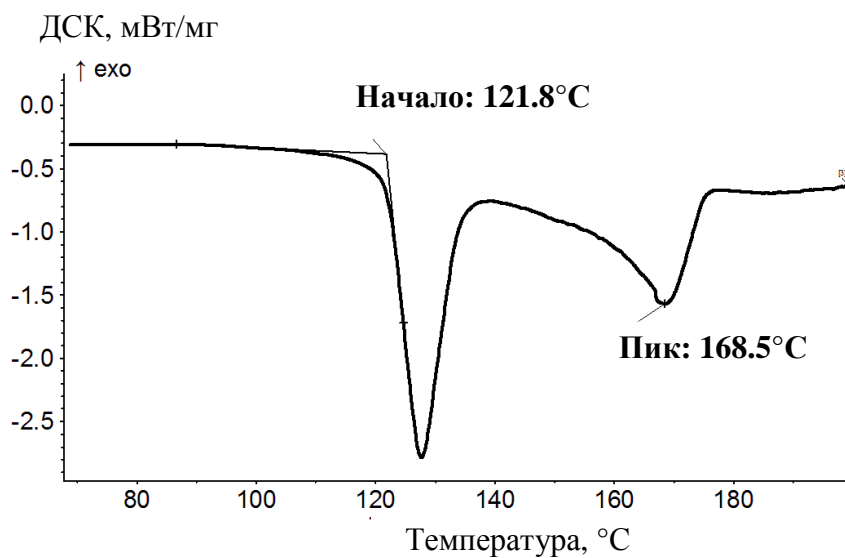
Чтобы проверить устойчивость полученного нами соединения при хранении на воздухе, были проведены повторные съемки одного из образцов через 3, 10 и 13 дней. За этот период внешние характеристики образца не изменились, кристаллогидрат по-прежнему представлял собой рассыпчатый порошок белого цвета. Однако термическое поведение претерпело изменения. Как видно на Рис. V.2-15 а, первая аномалия сместилась в область более высоких температур (начало при $93^\circ\text{C}/366.2\text{ K}$). Также изменились и кривые ТГ-анализа, представленные на Рис. V.2-16 а. Согласно полученным данным, свежеприготовленному образцу может быть приписана формула $\text{C}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а выдержанному в течение 10 дней - $\text{C}_2\text{N}_3\text{O}_2\text{H}_5 \cdot 0.7\text{H}_2\text{O}$. Контрольные измерения спустя 3 дня и 6 месяцев подтвердили последнее значение.



(а) свежеприготовленного (синяя кривая) и выдержанного на воздухе в течение 3 и 10 дней (красная и зеленая кривые, соответственно), съемка в ячейке с отверстием



(б) контрольные измерения образца, выдержанного на воздухе в течение 10 дней и 6 месяцев (зеленая и фиолетовая кривые, соответственно), съемка в ячейке с отверстием



(в) при давлении 50 бар

Рис. V.2-15. Кривые ДСК образца гидрата биурета

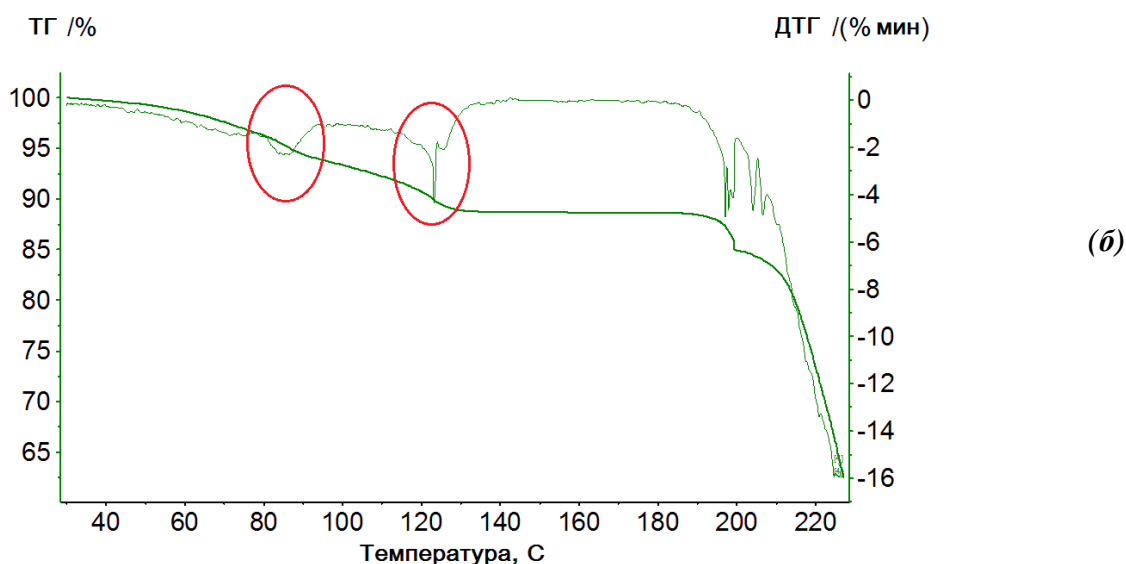
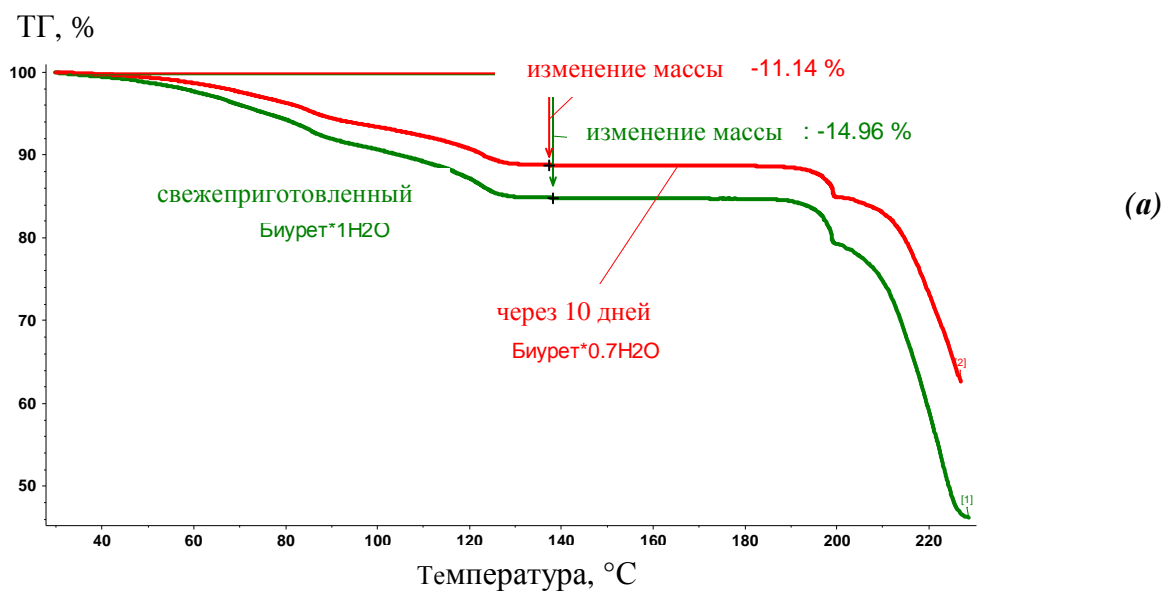


Рис. V.2-16. Кривые ТГ-анализа образцов кристаллогидрата биурета: (а) свежеприготовленного и выдержанного в течение 10 дней и (б) ДТГ образца

Для уточнения состава гидрата биурета был проведен его С-Н-Н-элементный анализ на двух независимых сериях образцов; результаты представлены в Табл. V.2-8. Исходя из средних значений содержания элементов, гидрату биурета может быть приписана формула $C_2N_3O_2H_5 \cdot (0.70 \pm 0.05) H_2O$.

Табл. V.2-8. Результаты элементного анализа гидрата биурета

Биу-0.7W	%C	%H	%N
определение 1	20.78	5.67	36.12
определение 2	20.53	5.46	36.10
Среднее	20.655	5.565	36.11

Таким образом, по результатам гравиметрического и элементного анализа можно сделать вывод, что в формуле кристаллогидрата соотношение биурета и воды соответствует 10:7.

Результаты термоаналитических исследований совместно с литературными данными были использованы для построения термодинамических моделей фаз бинарной системы вода - биурет. Фазовая диаграмма системы рассчитана в предположении отсутствия взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. Удовлетворительное описание кривых фазовой диаграммы $W(A) - \text{Ви}(B)$ достигли с использованием одного параметра в уравнении IV.2-4, т.е. $A_{BA} = A_{AB} = (466.4 \pm 200) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Так как в литературе отсутствуют какие-либо сведения о температурной зависимости энергии Гиббса образования кристаллогидрата, его свойства оценивали из условий равновесия по методу касательной, описанному ранее. Температурная зависимость энергии Гиббса образования гидрата биурета из жидкой воды и твердого биурета, оцененная в настоящей работе, записывается следующим образом:

$$\Delta_f G^0 \left(\frac{1}{1.7} [(NH_2CO)_2NH \cdot 0.7H_2O] \right) = -(10.895 \pm 2) \cdot 10^3 + (26.794 \pm 3)T, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

Фазовая диаграмма с нанесенными экспериментальными точками представлена на Рис. V.2-17, координаты особых точек собраны в Табл. V.2-9.

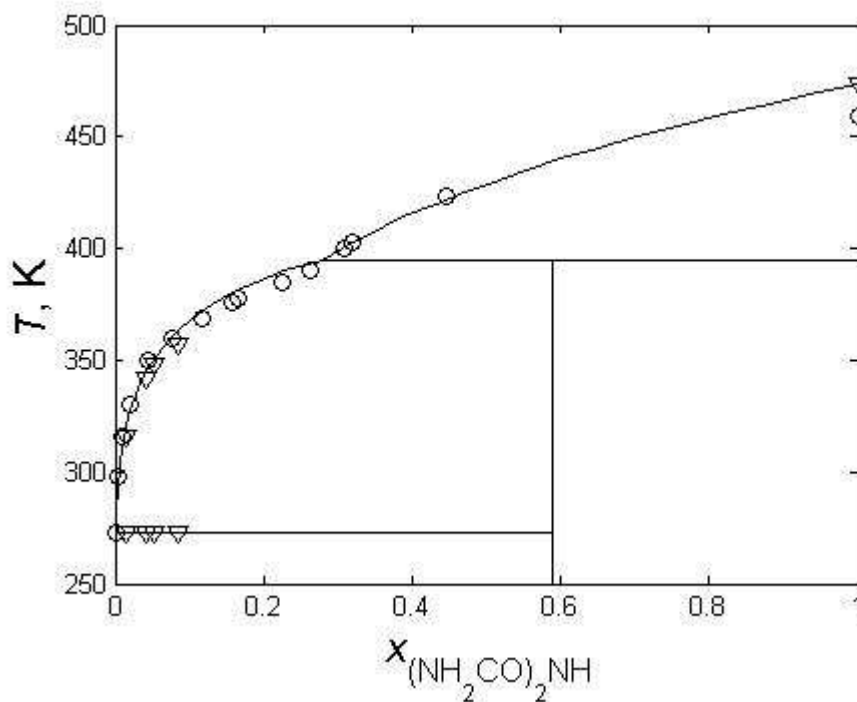


Рис. V.2-17. Фазовая диаграмма системы W-Ви. Сплошная линия-результат расчета, символы-эксперимент: o - данные работы [72], ∇- данные настоящей работы

Табл. V.2-9. Координаты особых точек системы W-Biu

Название точки	t, °C	T, K	x (Biu)
эвтектика	-0.1	273.1	0.0009
перитектика	121.8	395.0	0.2300

Система H₂O – (NH₂)₂CO: эксперимент и расчет

Для изучения кривых ликвидуса и солидуса были приготовлено 8 смесей с содержанием мочевины от 3 до 47 масс. %. Образцы готовили растворением навески мочевины в бидистиллированной воде. Чтобы обеспечить равновесные условия съемки, использовали скорость нагревания 1 К·мин⁻¹, брали небольшую навеску образца, равномерно распределенную по дну ячейки. Перед съемкой образца в тех же условиях снимали базовую линию. Полученные результаты представлены в Табл. V.2-10.

На кривых ДСК пики линии ликвидуса разрешались только при небольшом содержании мочевины (до 20 масс.%). Для разрешения пика ликвидуса в смесях, богатых мочевиной, варьировали скорость нагревания (Рис. V.2-18). К сожалению, положительных результатов добиться не удалось. Только при скорости сканирования выше 20 К·мин⁻¹ начал проявляться второй пик, однако его форма не позволяла получить количественные характеристики фазового превращения.

Табл. V.2-10. Результаты изучения фазовой диаграммы системы мочевина – вода методом ДСК

№образца	w масс. % мочевины	w масс. % воды	солидус		Ликвидус	
			t, °C	T, K	t, °C	T, K
1	3.14	96.86	-12.4	260.8	-0.3	272.9
2	7.38	92.62	-12.5	260.7	-3.0	270.2
3	14.49	85.51	-12.1	261.1	-4.8	268.4
4	20	80	-12.1	261.1	Не разрешен	Не разрешен
5	31.4	68.6	-11.9	261.3	Не разрешен	Не разрешен
6	43.24	56.76	-12.2	261.0	Не разрешен	Не разрешен
7	44.87	55.13	-12.0	261.2	Не разрешен	Не разрешен
8	46.77	53.23	-12.0	261.2	Не разрешен	Не разрешен

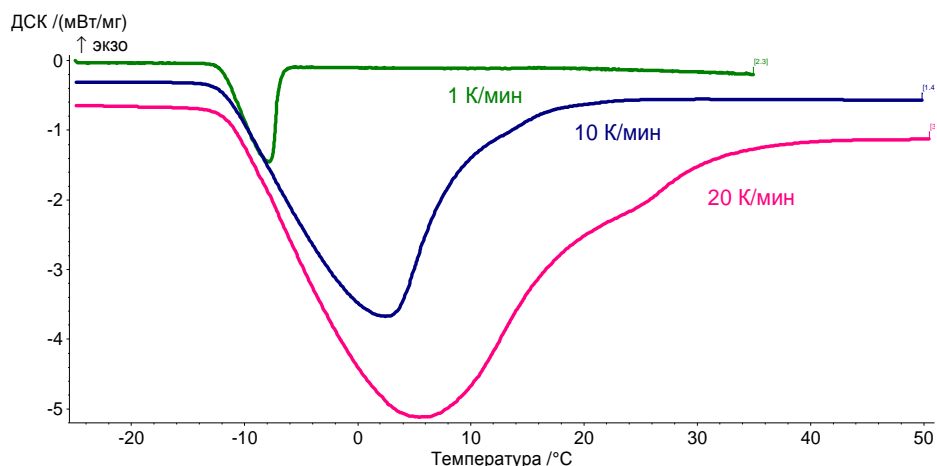


Рис. V.2-18. ДСК-кривые растворов мочевины с содержанием $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 46.77 масс. % при разных скоростях нагрева

Результаты выполненной нами работы подтвердили состав и температуру эвтектической точки; левая часть кривой ликвидуса получена впервые.

Как и в случае двух предыдущих систем, результаты термоаналитических исследований совместно с литературными данными [76-81] были использованы при построении термодинамических моделей фаз системы вода – мочевина. Большинство авторов считают, что раствор мочевины близок к идеальному. Другого мнения придерживаются авторы работы [79], однако в более позднем исследовании [63] утверждается, что растворы с содержанием мочевины $x > 0.6$ демонстрируют идеальное поведение. Наши попытки смоделировать растворимость мочевины в предположении $\Delta G^{ex} = 0$ привели к удовлетворительному описанию кривой ликвидуса в широком интервале концентраций, но к заниженному значению температуры эвтектики. Так как солидус системы определялся на основании данных ДСК с относительной низкой погрешностью, для описания фазовых равновесий в системе W(A) – Ur(B) использовали более сложную двухпараметрическую модель Маргулеса:

$$A_{AB} = -(390.4 \pm 200), A_{BA} = (647.6 \pm 63) \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Рассчитанный состав эвтектики:

$$x[(\text{NH}_2)_2\text{CO}] = 0.124 \text{ и } t = -12.5^\circ\text{C} / 260.7 \text{ K}$$

согласуется с данными работ [125] и [126]

$$x((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 0.127 \text{ и } t = -11.5^\circ\text{C} / 261.7 \text{ K},$$

$$x((\text{NH}_2)_2\text{CO}) = 0.124 \text{ и } t = -12.1^\circ\text{C} / 261.1 \text{ K}.$$

Рассчитанная фазовая диаграмма системы вода – мочевина изображена на Рис. V.2-19.

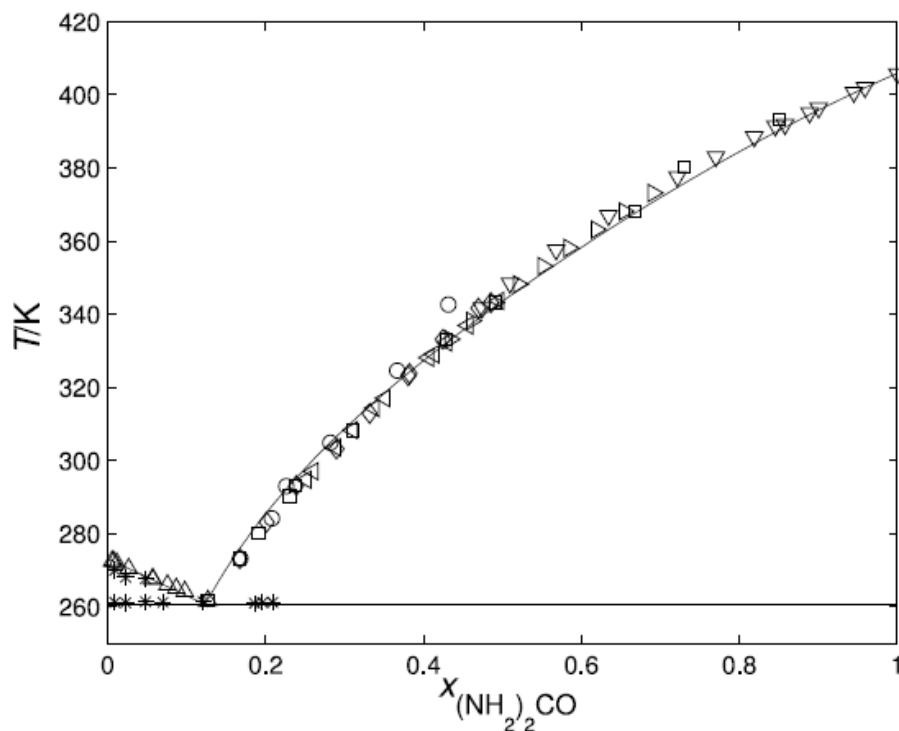


Рис. V.2-19. Фазовая диаграмма системы $W - Ur$, символы – эксперимент, сплошные линии – результаты расчета в предположении субрегулярного поведения жидкости

V.2.3. Фазовые равновесия в системе $H_2O - (NH_2)_2CO - (H_2NCO)_2NH$

Построение модели и расчет фазовых равновесий

Фазовые равновесия в тройной системе рассчитаны на основании моделей точечных бинарных фаз и трехкомпонентной жидкости, свойства которой получены проецированием свойств бинарных растворов с использованием методов Муггиани и Редлиха-Кистера (см. раздел II.4-2). Оба способа продемонстрировали практически одинаковые результаты, дальнейшее рассмотрение будем вести на примере метода Муггиани. Поверхность ликвидуса тройной системы рассчитана в программном комплексе TernAPI [127]. В качестве примера на Рис. V.2-20 представлены результаты расчета в предположении отсутствия смешанных соединений. В данном случае реализуются три двойные эвтектики и одна тройная. Если учитывать образование двух соединений состава $Ur \cdot Biu$ и $Biu \cdot 0.7W$, то реализуется дополнительная перитектика. Координаты особых точек трехкомпонентной системы представлены в Табл. V.2-11.

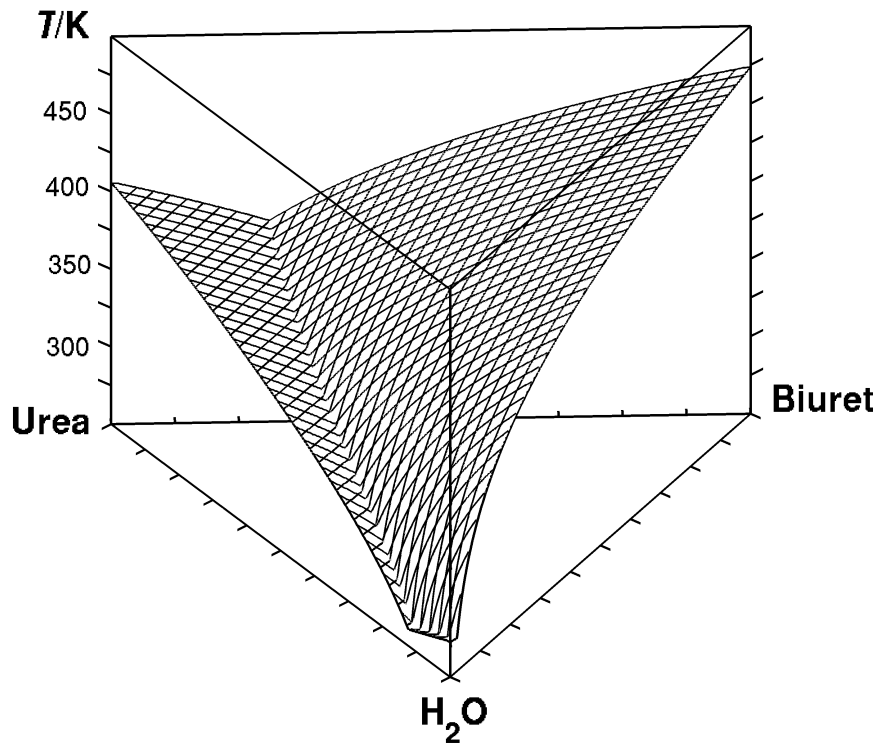


Рис. V.2-20. Поверхность ликвидуса системы W – Ur – Biu, рассчитанная в предположении отсутствия стехиометрических фаз

Табл. V.2-11. Рассчитанные координаты особых точек трехкомпонентной системы

Особая точка	T/K	x_{Biu}	x_W
эвтектика	260.6	0.0004	0.8760
эвтектика*	259.1	0.0170	0.8616

* -в предположении отсутствия бинарных соединений

Результаты расчета изотермических сечений представлены на Рис. V.2-21 – V.2-23. Рис. V.2-21 иллюстрирует преобразование фазовых равновесий в интервале температур от 268.15 К до 353.15 К. В данном случае при расчете учитывались обе стехиометрические фазы. Результаты расчета могут быть использованы непосредственно при выборе условий очистки мочевины от биурета.

Вторая группа графиков на Рис. V.2-22 демонстрирует изменение фазовых границ при температуре 373.2 К в условиях, когда одно или оба соединения не образуются, например, из-за кинетических затруднений. В данном случае мы имеем дело с метастабильными равновесиями. Диаграммы такого типа важны для понимания процессов кристаллизации в тройной системе, так как при быстром охлаждении в первую очередь кристаллизуются именно метастабильные фазы.

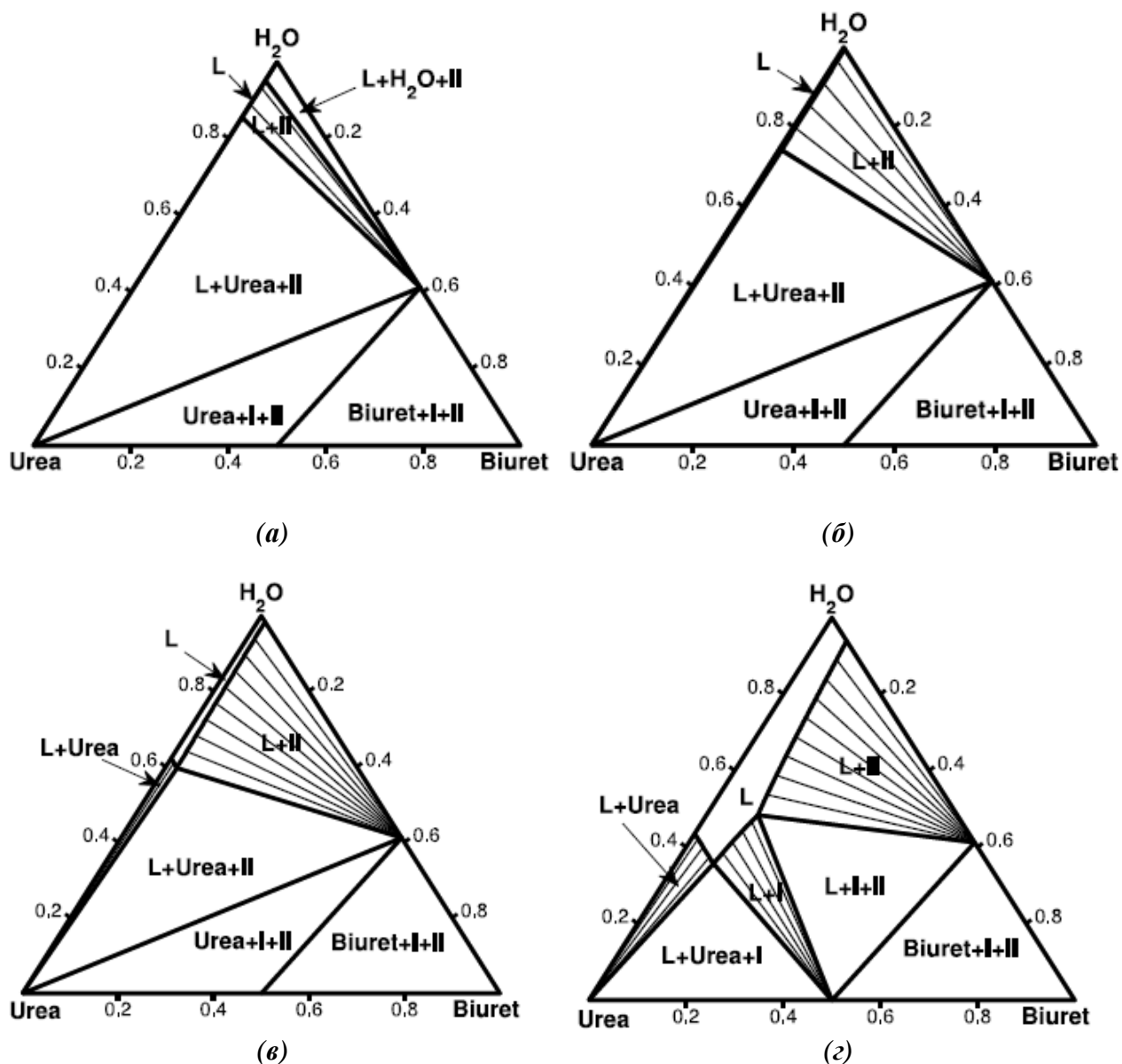


Рис. V.2-21. Изменение вида изотермических сечений фазовых диаграмм в трехкомпонентной системе W-Ur-Biu с ростом температуры: (а) 268.15 К, (б) 298.15 К, (в) 323.15 К, (г) 353.15 К. Обозначения: I - соединение Ur·Biu, II - соединение Biu·0.7H₂O, тонкие линии - коноды, толстые линии - границы фаз

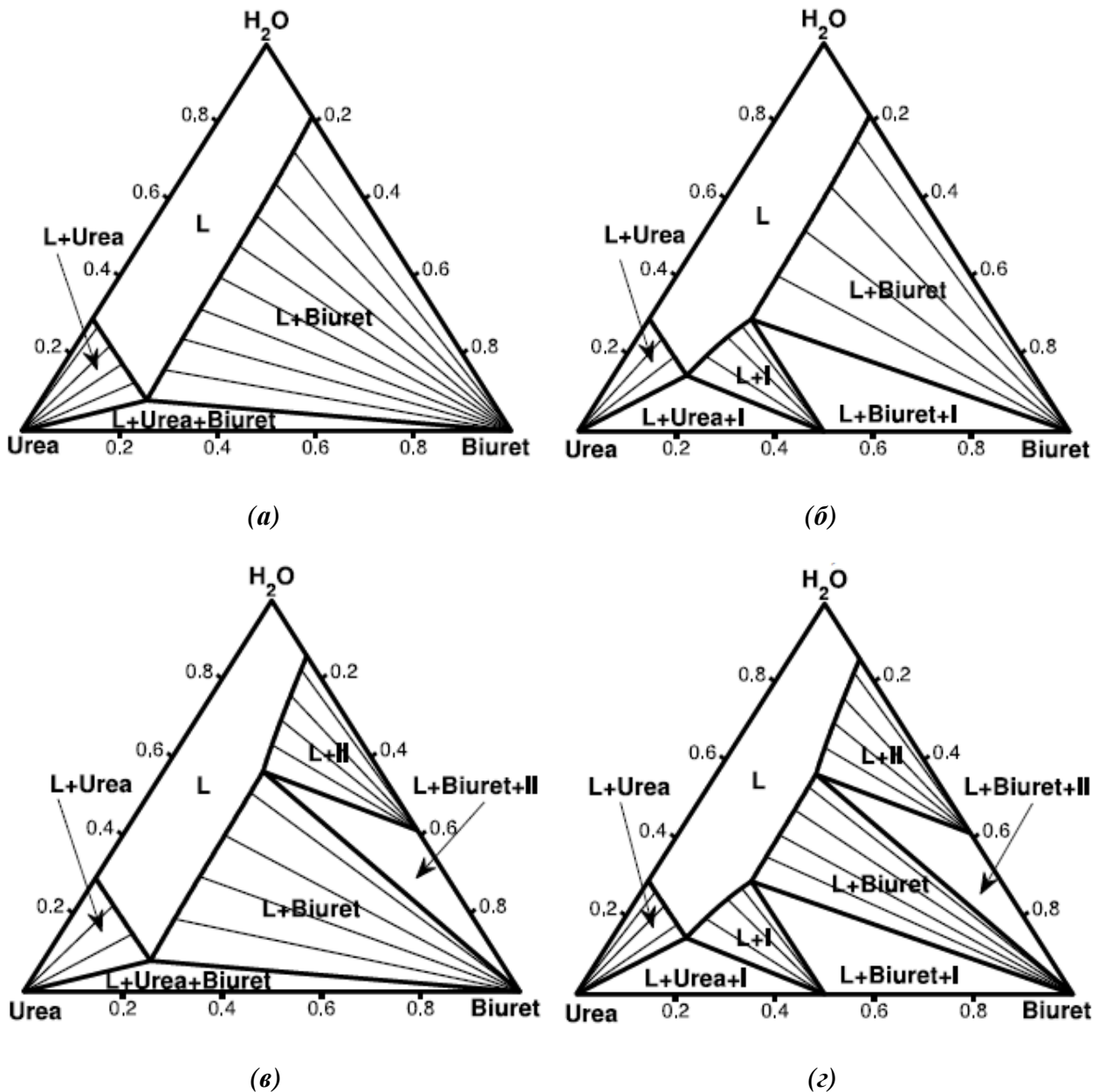


Рис. V.2-22. Изотермические сечения фазовой диаграммы $W-Ur-Biu$ при температуре 373.15 К: (а) без образования соединений, (б) с образованием только соединения I, (в) с образованием только соединения II, (г) с образованием двух соединений I и II. Обозначения: I - соединение $Ur \cdot Biu$, II - соединение $Biu \cdot 0.7H_2O$, тонкие линии-коноды, толстые линии - границы фаз

Нами была найдена всего одна работа с экспериментальными данными по трехкомпонентной системе [85]. Для удобства сравнения результаты расчета настоящей работы сопоставлены с этими данными на Рис. V.2-23 (диаграммы построены в массовых долях, а не мольных, в отличие от предыдущего рисунка). Стоит отметить, что в работе [85] исходили из эквимольного состава кристаллогидрата биурета. Однако при низких температурах результат расчета хорошо согласуется с литературными данными. Причиной отличия при 323.2 К может быть как отсутствие температурной зависимости бинарных параметров взаимодействия (т.е. неадекватность предлагаемой модели), так и некоррект-

ность экспериментальных данных. Последнее, к сожалению, вполне вероятно, так как первоисточник экспериментальных данных недоступен, точки перенесены с рисунка из монографии Кучерявого [85], оценить качество эксперимента невозможно.

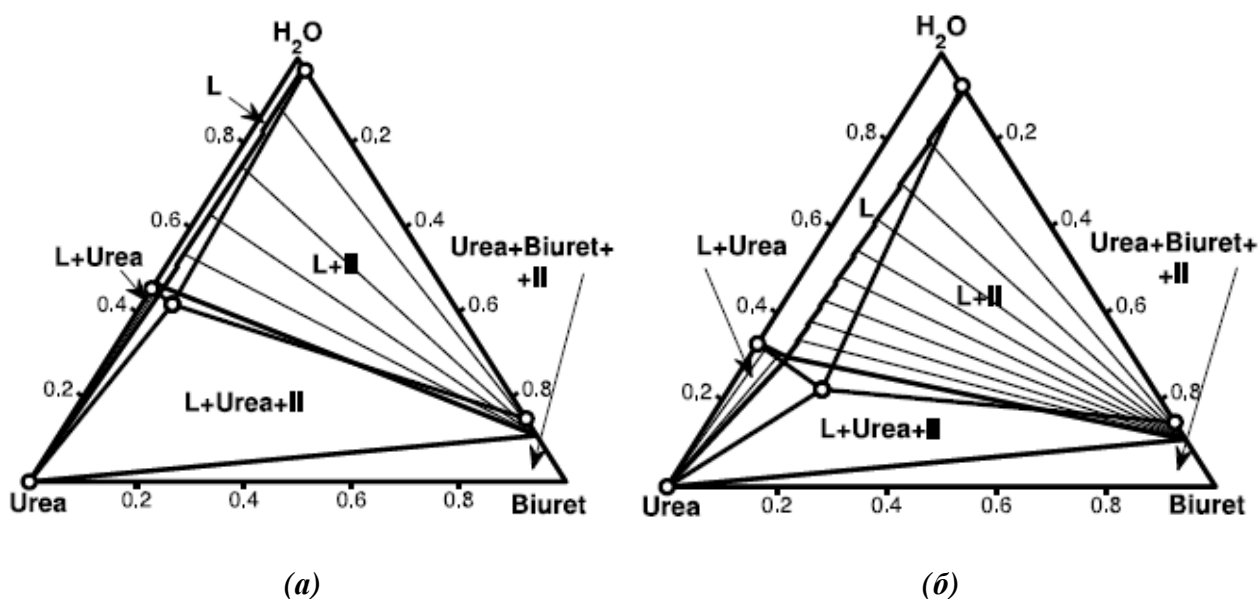


Рис. V.2-23. Изотермические сечения фазовой диаграммы W – Ur – Biu при температурах: (а) 298.2 К, (б) 323.152 К. Обозначения: сплошные линии-результат расчета настоящей работы, сплошные линии с выколотыми точками на концах-результат работы [85]. I - соединение Ur-Biu, II - соединение Biu-0.7H₂O

Проверка корректности модели

Сравнение с литературными данными

Одним из способов проверки корректности термодинамической модели является воспроизведение данных, которые не были использованы при определении параметров модели. Так, в настоящей работе, при расчете параметров модели Маргулеса учитывали только сведения о растворимости мочевины. Тем не менее, с помощью этих параметров адекватно воспроизводятся значения активности воды при температурах 273.2 К [83] и 323.1 К [82] (см. Рис. V.2-24).

Экспериментальные данные о термодинамических свойствах водных растворов биурета или расплава мочевины и биурета отсутствуют, поэтому единственная возможность проверить корректность соответствующих бинарных параметров взаимодействия – оценить адекватность описания тройных растворов на их основе. Для этого в настоящей работе были поставлены дополнительные измерения давления насыщенного пара над водными растворами мочевины и биурета. Полученные значения активности воды сравнивались затем с рассчитанными по модели.

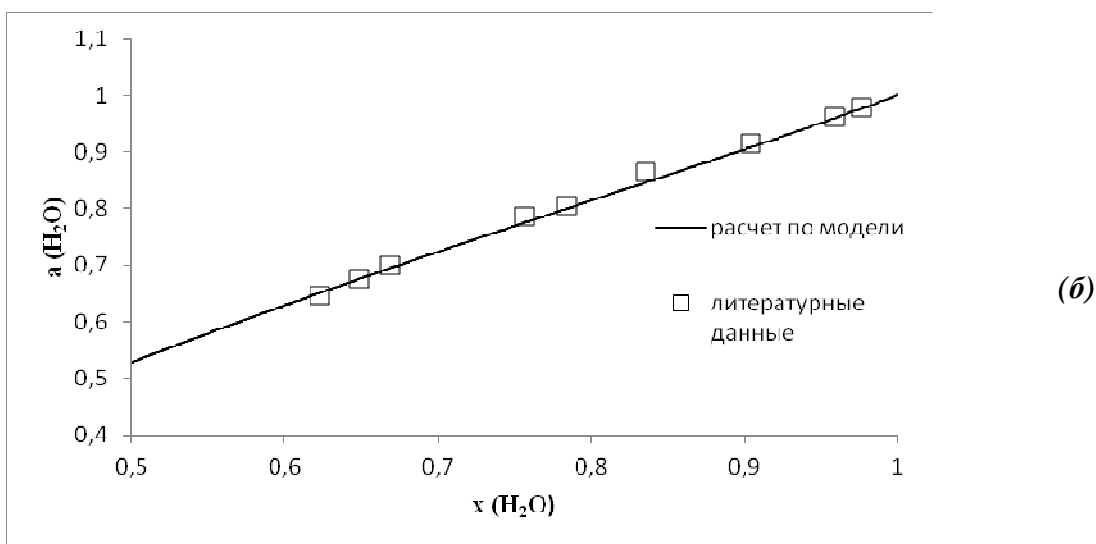
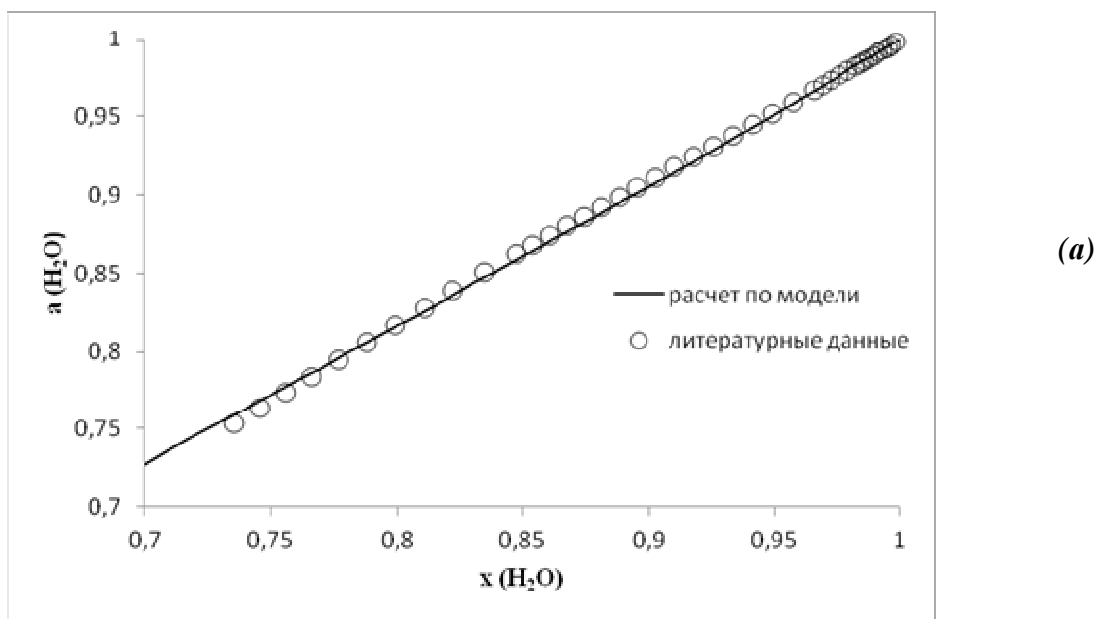


Рис. V.2-24. Сравнение рассчитанных зависимостей активности воды от мольной доли с литературными данными: (а) при температуре 298.2 К [83], (б) при температуре 323.1 К [82]

Измерения давления насыщенного пара над растворами

Измерения давления насыщенного пара воды над тройными растворами проводили при температурах 298.2, 308.2 К и разным содержании растворов. Так как область существования жидкой фазы в системе W – Ur-Bi_u очень узкая, то для исследования были взяты всего 3 точки, одна из которых отвечает системе W – Bi_u. Результаты эксперимента приведены в Табл. V.2-12.

Для точек 1, 2, 3 рассчитаны значения активностей воды из модели раствора W – Ur – Bi_u, предложенной в настоящей работе. Оказалось, что расчетные данные согласуются с экспериментальными в пределах погрешности эксперимента по давлению пара (для температуры 298.2 К – 0.5%, для температуры 308.2 – 1%), что позволяет сделать вывод о

хорошей прогнозирующей способности предлагаемой модели тройного раствора. С учетом этого границы фазовых полей при 323.2 К, рекомендуемые в работе [85], скорее всего, ошибочны.

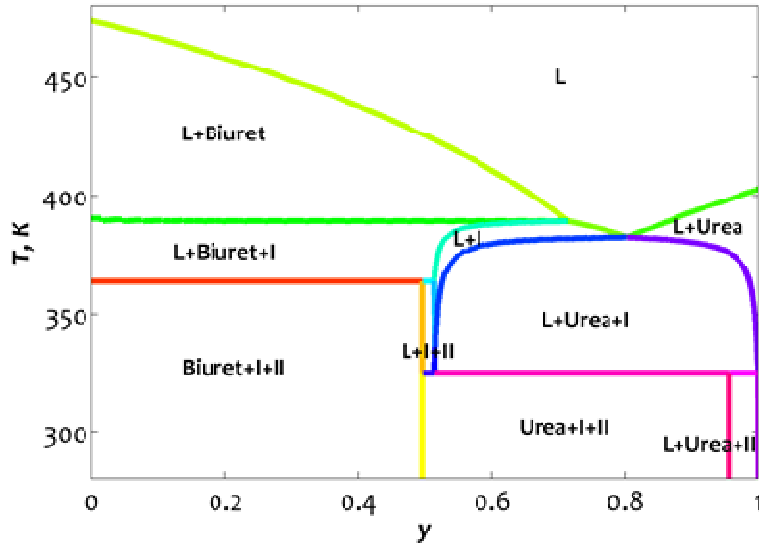
Табл. V.2-12. Результаты измерений давления парв воды над раствором W – Ur – Biu при температурах 298.2 К и 308.2 К

Номер	$x(\text{H}_2\text{O})$	$x(\text{Biu})$	$P_{298.15}$, кПа	$a_{298.15}(\text{H}_2\text{O})$	$P_{308.15}$, кПа	$a_{308.15}(\text{H}_2\text{O})$
1	0.996	0.004	3.162	0.998	5.584	0.992
2	0.970	0.003	3.087	0.974	5.492	0.976
3	0.936	0.003	2.966	0.936	5.299	0.942

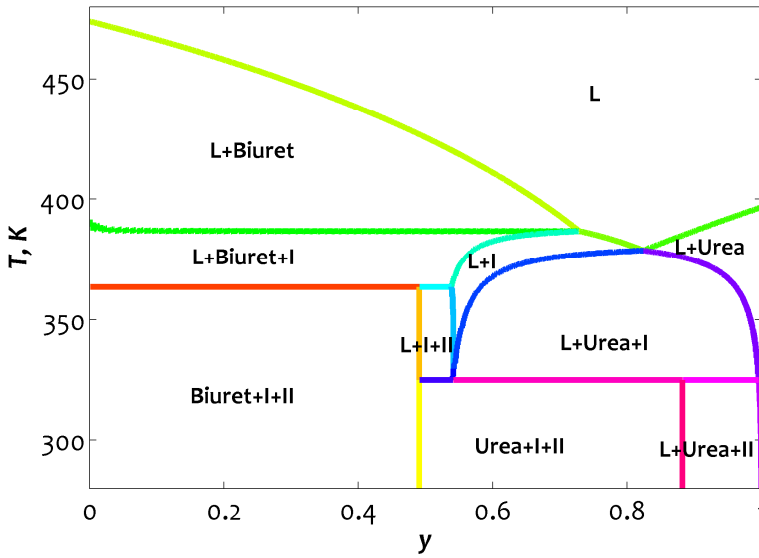
Таким образом, рекомендуемые модели фаз трехкомпонентной системы W-Ur-Biu адекватно описывают как литературные данные, так и результаты экспериментов, проведенных в настоящей работе. Это позволяет сделать вывод, что модель обладает хорошей прогнозирующей способностью и может быть использована при расчете фазовых равновесий в системах большей размерности.

V.2.4. Возможность практического использования результатов исследований системы $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_2\text{CO})_2\text{NH}$

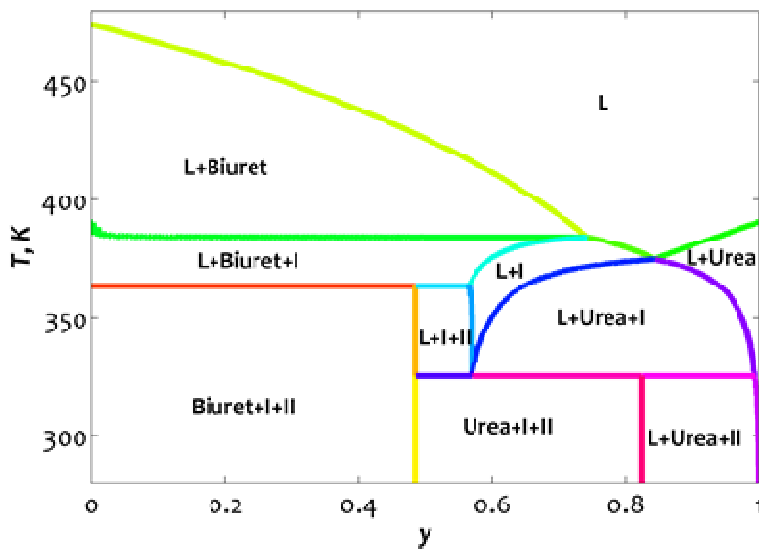
С точки зрения практического использования результатов исследования системы вода – мочевины – биурет непосредственный интерес представляют, например, условия получения мочевины из расплава с пониженным (фиксированным предельным) содержанием биурета. Для решения этой задачи технологи строят пути кристаллизации смесей заданного состава, для чего, в свою очередь, необходимо знать профиль поверхности ликвидуса системы. Рассчитанная нами поверхность ликвидуса изображена на Рис. V.2-20; на Рис. V.2-25 представлены политермические сечения диаграммы состояний тройной системы с соотношением W:Ur = 1:99, 3:97 и 5:95 (в масс.%). В отличие от рассчитанной поверхности ликвидуса (Рис. V.2-20), при построении политермических сечений учтена возможность образования стехиометрических соединений.



(a)



(б)



(в)

Рис. V.2-25. Политермические сечения фазовой диаграммы $W - Ur - Bui$ с соотношением $W:Ur$ (а) 1:99, (б) 1:97, (в) 1:95. Обозначения: I - соединение $Ur \cdot Bui$, II - соединение $Bui \cdot 0.7H_2O$

V.3. Система $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Основными задачами при изучении тройной системы вода – мочеви́на – сульфат аммония были:

- 1) измерение давления насыщенного пара в системе W – Ur – AS при температурах 25 (298.2 K) и 35°C (308.2 K);
- 2) построение термодинамической модели трехкомпонентного раствора на основе параметров моделей бинарных фаз.

V.3.1. Результаты измерения давления пара над растворами при температурах 25 и 35°C (298.2 и 308.2 K)

На основании литературных данных работ [90, 91] были подобраны составы растворов W – Ur – AS для исследования методом давления пара. Всего приготовлено и исследовано 12 растворов, с соотношениями $x(\text{Ur})/x(\text{AS})$ 0.7, 2.2 и 6.6 (для каждого сечения по 4 точки). Результаты эксперимента представлены в Табл. V.3-1.

Табл. V.3-1. Результаты измерения давления пара воды над раствором W – Ur – AS при температурах 25 и 35°C (298.2 и 308.2 K)

$x(\text{Ur})$	$x(\text{H}_2\text{O})$	25°C (298.2 K)		35°C (308.2 K)	
		P , кПа	$a(\text{H}_2\text{O})$	P , кПа	$a(\text{H}_2\text{O})$
0.0035	0.9950	3.041	0.960	5.415	0.963
0.0036	0.9947	2.990	0.944	5.299	0.942
0.0060	0.9912	2.883	0.910	5.152	0.916
0.0300	0.9564	2.231	0.704	3.982	0.708
0.0019	0.9955	2.950	0.931	5.267	0.936
0.0021	0.9951	2.843	0.897	5.058	0.899
0.0073	0.9826	2.663	0.840	4.736	0.842
0.0080	0.9812	2.545	0.803	4.519	0.803
0.0057	0.9935	2.966	0.936	5.289	0.940
0.0064	0.9927	2.853	0.901	5.079	0.903
0.0222	0.9744	2.671	0.843	4.768	0.848
0.0242	0.9721	2.598	0.820	4.594	0.817

V.3.2. Построение термодинамической модели и расчет фазовых равновесий

Построение термодинамической модели системы W – Ur – AS проводилось с помощью специальных программ, написанных сотрудниками лаборатории химической термодинамики в среде MatLab.

Для описания избыточной энергии Гиббса жидкой фазы была выбрана модель Питцера-Симонсона-Клегга [39] для растворов асимметричных электролитов (раздел II.1, стр. 25). Основными преимуществами данной модели по сравнению со многими другими являются: 1) возможность работать с системами, содержащими помимо воды другие неэлектролиты; 2) запись уравнений модели в шкале мольных долей, а не моляльностей, что значительно упрощает расчет растворимости соли; 3) использование сочетания зарекомендовавшего себя подхода Дебая-Хюккеля для описания растворов электролитов и достаточно простых и гибких полиномиальных уравнений для описания взаимодействий молекул неэлектролитов.

Для расчета активности неэлектролита использовали уравнение (II.1-3), расчет коэффициентов активностей ионов проводили с помощью уравнений (II.1-4, II.1-5). Параметры взаимодействия W – AS брали из работы [37, Табл. II.1-5]. Параметры W – Ur пересчитывались из найденных ранее в настоящей работе параметров модели Маргулеса. Для определения параметров взаимодействия Ur – AS использовали экспериментальные данные по давлению насыщенного пара воды в тройной системе W – Ur – AS (см. Табл. V.3-1). Численные значения параметров находили при минимизации целевой функции:

$$\sigma = \sum_i (a_i^{\text{exp}} - a_i^{\text{calc}})^2,$$

где a_i^{exp} и a_i^{calc} экспериментальные и рассчитанные значения активности воды в тройном растворе. Для адекватного описания экспериментальных данных оказалось достаточно двух параметров (см. Табл. V.3-2).

Табл. V.3-2. Параметры взаимодействия Ur(1) – AS (2)

W ₁₂	-3.702±0.7
U ₁₂	7.453±2
V ₁₂	0

О качестве описания результатов измерений давления насыщенного пара воды можно судить по Рис. V.3-1, на котором символами обозначены экспериментальные данные, сплошными линиям – расчет по модели Питцера-Симонсона-Клегга.

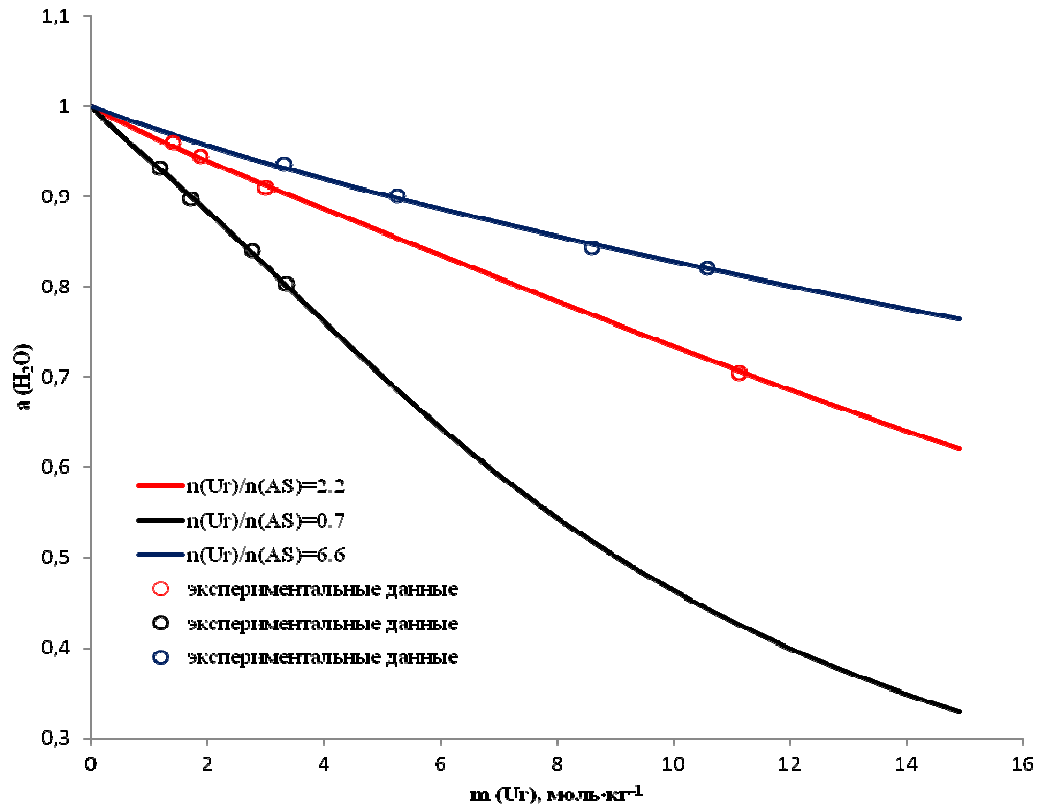


Рис. V.3-1. Зависимость активности воды от моляльности мочевины в системе W – Ur – AS при температуре 298.2 К. Линиями обозначены результаты расчета, символами – экспериментальные данные

VI. Основные результаты

- ✓ Экспериментально изучены свойства **пяти индивидуальных веществ**:
 - впервые оценена температура и энтальпия плавления биурета;
 - впервые получены монокристаллы смешанных солей нитрата-сульфата аммония ($2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$); методом PCA уточнены пространственные группы и параметры кристаллических ячеек; методом ДСК определены температуры и энтальпии плавления смешанных солей; оценены энтальпии их образования;
 - определен истинный состав кристаллогидрата биурета и условия его термической устойчивости;
 - показано, что основными факторами, влияющими на экспериментально наблюдаемые характеристики фазовых переходов в нитрате аммония, являются условия подготовки проб (их осушка, плавление, прессование в таблетку); на основе представительного массива экспериментальных данных уточнены параметры фазовых переходов нитрата аммония.
- ✓ Экспериментально изучены фазовые равновесия **в четырех бинарных системах**:
 - в системе мочевины – биурет определены условия образования метастабильной эвтектики; уточнены координаты солидуса и ликвидуса; показано, что стехиометрическая фаза имеет эквимольный состав;
 - в системе вода – биурет впервые изучены парожидкостные равновесия, методом давления пара получены данные о термодинамических активностях воды; уточнены координаты солидуса и ликвидуса;
 - уточнена фазовая диаграмма системы вода – мочевины в области разбавленных растворов;
 - получены дополнительные данные о границах области твердых растворов в системе нитрат аммония – сульфат аммония, построен фрагмент фазовой диаграммы.
- ✓ Построены термодинамические модели фаз систем мочевины – биурет, вода – биурет и вода – мочевины, рассчитаны бинарные фазовые диаграммы.
- ✓ Методом давления пара впервые получены данные о термодинамических активностях воды **в двух тройных системах** $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$, проведено термодинамическое моделирование свойств конденсированных фаз. Для системы $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ рассчитаны изо- и политермические сечения фазовых диаграмм.

VII. Выводы

- Биурет плавится и разлагается при близких температурах; предложенный способ обработки экспериментальных данных ДСК позволяет разделить вклады этих двух процессов и определить параметры плавления $(\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$;
- термодинамические свойства тройных растворов систем $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $\text{H}_2\text{O} - (\text{NH}_2)_2\text{CO} - (\text{H}_2\text{NCO})_2\text{NH}$ адекватно описываются на основе термодинамических моделей бинарных подсистем, рекомендуемые значения параметров бинарных взаимодействий могут быть использованы для прогноза свойств фаз в системах большей размерности;
- результаты структурного анализа смешанных солей $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ представляют интерес для количественного определения фазового состава смесей, содержащих нитрат и сульфат аммония;
- предложенный термоаналитический метод оценки содержания несвязанного NH_4NO_3 может быть использован для экспрессного фазового анализа удобрений, содержащих различные соли аммония.

VIII. Список литературы

- [1] Behn U. The polymorphic transition of NH_4NO_3 // Proc. R. Soc. London, Ser. A. 1909. V. 80. P. 444 – 457.
- [2] Bridgman. Effects of pressure on nitrates // Proc. Am. Acad. Arts Sci. 1916. V. 51. P. 581 – 618.
- [3] База данных PDF-2. International center for diffraction data, Newton Square, USA. 1998.
- [4] Stephenson C.C., Bentz D.R., Stevenson D.A. The heat capacity of ammonium nitrate from 15 to 315°C // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 2191 – 2164.
- [5] Early R.G., Lowry T.M. The properties of ammonium nitrate. Part III // J. Chem. Soc. 1919. V. 115. P. 963 – 969.
- [6] Hendricks S.B., Posnjak E., Kracek F.C. Molecular rotation in the solid state. The variation of the crystal structure of ammonium nitrate with temperature // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 2766 – 2786.
- [7] Cohen E., Helderman W.D. Metastability of the elements and chemical compounds in consequence of enantiotropy or monotropy // J. Phys. Chem. 1924. V. 113. P. 145 – 156.
- [8] Griffith E.J. Phase transition of the ammonium nitrate-magnesium nitrate system // J. Chem. Eng. Data. 1963. V. 8. P. 22 – 25.
- [9] Watson E.S., O'Neill M.G., Justin J., Brenner N. A differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis // Anal. Chem. 1964. V. 36. P. 1233 – 1238.
- [10] Sowell R.R., Karnowsky M.M., Walters L.C. The transitions in phases II-III-IV in high purity ammonium nitrate // J. Therm. Anal. 1971. V. 3. P. 119 – 129.
- [11] Juopperi O.A. The two-step character of the II-IV transition in ND_4NO_3 // Thermochem. Acta. 1974. V. 9. P. 353 – 357.
- [12] Mauras H. Kinetic study of the direct and inverse allotropic transformations of ammonium nitrate // C. R. Seances Acad. Sci., Ser. C. 1973. V. 276. № 3. P. 285 – 288.
- [13] Tang H.C., Torrie B.H. Raman study of the NH_4NO_3 and ND_4NO_3 250 – 420 K // J. Phys. Chem. Solids. 1977. V. 38. P. 125 – 138.
- [14] Жаваронков Н.М., Оленевский В.М. Справочник азотчика. Производство азотной кислоты. Производство азотных удобрений. Материалы, компрессоры и газгольдеры. М.: Химия. 1987. С. 142 – 143.
- [15] Theoret A., Sandorfy C. Infrared spectra and crystalline phase transitions of ammonium nitrate // Can. J. Chem. 1964. V. 42. P. 57 – 62.

- [16] Nagatani M., Seiyama T. Heat capacities and thermodynamic properties of ammonium nitrate crystal: phase transition between stable and metastable phases // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1967. V. 40. P. 1833 – 1844.
- [17] Дубинский Я. Автоматизация химических производств. М.: НИИТЕХИМ. 1971. С. 34 – 38.
- [18] Jona E., Sramko T., Nagy D. Thermal properties of ammonium nitrate I. Study of the reproducibility of DTA curves in relation to modification transformation // *J. Therm. Anal.* 1983. V. 27. P. 37 – 42.
- [19] Rausulic G., Milanovic Lj., Jovanovic S. Influence of the frequent rhombic-monoclinic crystal transformation and of the moisture content on ammonium nitrate crystal transformation energies // *J. Therm. Anal.* 1988. V. 34. P. 1195 – 1205.
- [20] Kestila E., Valkonen J. Effect of the crystallization on the phase transitions IV-III and IV-II of ammonium nitrate // *Thermochim. Acta.* 1993. V. 214. P. 305 – 314.
- [21] Dellen I.A DSC study of the phase transitions of ammonium nitrate // *Thermochim. Acta.* 1982. V. 55. P. 181 – 191.
- [22] Vargeese A.A., Satyawati S.J., Krishnamurthy V.N. Effect of method of crystallization on the IV–III and IV–II polymorphic transitions of ammonium nitrate // *Journal of Hazardous Materials.* 2009. V. 161. P. 373 – 379.
- [23] Erdey L., Gal S., Liptay G. Thermoanalytical properties of analytical-grade reagents. Ammonium salts // *Talanta.* 1964. V. 11. P. 913 – 940.
- [24] Scott W.D. Vapor pressure of ammonium sulfates // *Atmos. Environ.* 1978. V. 13. P. 307 – 317.
- [25] Thege I.K. DSC investigations of the thermal behavior of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$ // *Thermochim. Acta.* 1983. V. 60. P. 149 – 159.
- [26] Kiyoura R. Mechanism, Kinetics, and Equilibrium of Thermal Decomposition of Ammonium Sulfate // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 1970. V. 9. № 4. P. 489 – 494.
- [27] Олевский В.М. Технология аммиачной селитры. М.: Химия. 1978. С. 10 – 16.
- [28] Соколов В.А. Равновесие и комплексообразование в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ // *Изв. АН СССР. Отд. естеств. и матем. наук.* 1938. С. 124 – 135.
- [29] Smith J.P., Lehr J.R., and Frazier A.W. Characterization of fertilizer materials, crystallographic properties of the ammonium nitrate-sulfates $3\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ // *J. Agric. Food Chem.* 1962. V. 10. № 1. P. 77 – 78.
- [30] Coates R.V., Woodard G.D. X-ray powder diffraction data for solid solutions and double salts occurring in granular compound fertilisers // *J. Sci. Food Agric.* 1963 V. 14. P. 398 – 404.

- [31] Никонова И.Н., Бергман А.Г. Политерма обратимовзаимной системы из сульфатов и нитратов калия и аммония // Журн. прикл. химии. 1942. Т. 15. № 6. С. 437 – 446.
- [32] Freeth F.A. The deduction of the type of a two-component system by means of the additions of a third component // J. Phys. Chem. 1925. V. 29. № 5. P. 497-507.
- [33] Janecke E., Eisskee W., Brigl R. Uber das System $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ // J. Inorg. Gen. Chem. 1927. V. 160. № 1. P. 171 – 186.
- [34] Dzuempey A. Systems salts of fertilizer ammonium nitrate // J. Ind. Chem. 1970. V. 73. № 12. P. 2614 – 2618.
- [35] Kweeder J.A., Iwamoto N. E. // Composition comprising ammonium nitrate double salts. Patent US 0199357 Al. 2007.
- [36] Beyer K.D, Bothe J.R., Burrmann L. Experimental Determination of the $\text{NH}_4\text{NO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ Phase Diagram // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 479 – 494.
- [37] Clegg S.L., Ho S.S., Chan C.K., Brimblecombe P. Thermodynamic properties of aqueous $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ to high supersaturation as a function of temperature // J. Chem. Eng. Data. 1995. V. 40. P. 1079 – 1090.
- [38] Clegg S.L., Pitzer K.S., Brimblecombe P. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: generalized equations for symmetrical electrolytes // J. Phys. Chem. 1992. V.96. P. 3513 – 3520.
- [39] Clegg S.L., Pitzer K.S., Brimblecombe P. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions. 2. Mixtures including unsymmetrical electrolytes // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 9470 – 9479.
- [40] Pitzer K.S, Simonson J.M. Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic systems: theory and equations // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 3005 – 3009.
- [41] Linke W.F. Solubilities of inorganic and metal-organic compounds // J. Am. Chem. Soc. 1965. V. 2. P. 755.
- [42] Fellner P., Horsak I., Kostenska. I. Thermodynamic analysis and calculation of the ternary phase diagram of the system water-urea-ammonium nitrate // Chem. Pap. 1988. V. 42. № 6. P. 721 – 730.
- [43] Clegg S.L., Brimblecombe P. Thermodynamic model of the system $\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ at tropospheric temperatures // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 2137 – 2154.
- [44] Bothe J.R., Beyer K. D. Experimental Determination of the $\text{NH}_4\text{NO}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ Phase Diagram // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 12106 – 12117.
- [45] Коган В.Б., Огородников С.К., Кафаров В.В. Справочник по растворимости: тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами. 1969. Л.: Наука. Т. 3. № 2. С. 156 – 158.

- [46] Ruehrwein R.A., Huffman H.M. Thermal data. The Heat Capacity, Entropy and Free Energy of Urea // *J. Am. Chem. Soc.* 1946. V. 68. № 9. P. 1759 – 1761.
- [47] Козыро А.А., Далидович С.В., Красулин А.П. Теплоемкость, энтальпия плавления и термодинамические свойства мочевины // *Журн. прикл. химии.* 1986. Т. 59. № 7. С. 1456 – 1459.
- [48] Gambino M., Bros J.-P. Capacite calorifique de l'uree et de quelques melanges eutectiques a base d'uree entre 30 et 140°C // *Thermochim. Acta.* 1988. V. 127. P. 223 – 236.
- [49] Andersson O., Matsuo T., Suga H., Ferloni P. Low-Temperature Heat Capacity of Urea // *Int. J. Thermophys.* 1993. V. 14. № 1. P. 149 – 158.
- [50] Kabo G.J., Kozyro A.A, Diky V.V, Simirsky V.V. Additivity of thermodynamic properties of organic compounds in crystalline state. Heat capacities and enthalpies of phase transition of alkyl derivatives of urea in crystalline state // *J. Chem. Eng. Data.* 1995. V. 40. P. 371 – 393.
- [51] Ferloni P., Gatta D., G. Heat capacities of urea, N-methylurea, N-ethylurea, N-(n)propylurea, and N-(n)butylurea in the range 200 to 360 K. // *Thermochim. Acta.* 1995. V. 266. P. 203 – 212.
- [52] Schmidt V.A., Becker F. Die Bildungswarme von Nitrocellulofen, Nitroglycerin und anderen widuigen Beltandteilen von Treibmitteln // *Z. Gesamte Schiess- Sprengstoffwes.* 1933. V. 33. P. 280 – 282.
- [53] Huffman H.M. Thermal Data. XII. The Heats of Combustion of Urea and Guanidine Carbonate and their Standard Free Energies of Formation // *J. Am. Chem. Soc.* 1940. V. 62. № 5. P. 1009 – 1011.
- [54] Кабо Г.Я., Мирошниченко Е.А., Френкель М.Л., Козыро А.А., Смирский В.В., Термохимия алкилпроизводных карбамида // *Изв. АН СССР, Сер. Хим.* 1990. Т. 4. С. 750 – 755.
- [55] Langer H.G., Brady T.P. Thermal reactions by automated mass spectrometric thermal analysis // *Thermochim. Acta.* 1973. V. 5. P. 391 – 402.
- [56] Khattab F.I., Ragehy N.A., Ahmad A. K. Thermal analysis of urea, fatty acids, and their adducts // *Thermochim. Acta.* 1984. V. 73. P. 47 – 66.
- [57] Stradella L., Argentero M. A study of the thermal decomposition of urea, of related compounds and thiourea using DSC and TG-EGA // *Thermochim. Acta.* 1993. V. 219. P. 315 – 323.
- [58] Chen J.P., Isa K. Thermal decomposition of urea and urea derivatives by simultaneous TG/(DTA)/MS // *J. Mass Spectrom. Soc. Jpn.* 1998. V. 46. № 4. P. 299 – 303.

- [59] Schaber P.M., Colson J., Higgins S. Thermal decomposition (pyrolysis) of urea in an open reaction vessel // *Thermochim. Acta*. 2004. V. 424. P. 131 – 142.
- [60] Siemion P. Solid State Reactions of Potato Starch with Urea and Biuret // *J. Polym. Environ.* 2004. V. 12. № 4. P. 247 – 255.
- [61] Bros J.P., Gambino M. Heats of fusion and heat capacity of urea-based mixtures // *Calorim. Anal. Therm.* 1983. V. 14. P. 92 – 95.
- [62] Gatta D.G., Ferro D., Barone G., Piacente V. Vapour pressures and sublimation enthalpies of urea and some of its derivatives // *J. Chem. Thermodynamics*. 1987. V.19. № 9. P. 915 – 923.
- [63] Miller F.W.Jr., Dittmar H.R. The solubility of urea in water. The heat of fusion of urea // *J. Am. Chem. Soc.* 1934. V. 56. № 4. P. 848 – 849.
- [64] Zordan T.A., Hurkot D.G., Peterson M., Hepler, L.G. Enthalpies and entropies of melting from differential scanning calorimetry and freezing point depressions: urea, methylurea, 1,1-dimethylurea, 1,3-dimethylurea, tetramethylurea, and thiourea // *Thermochim. Acta*. 1972. V.5. № 1. P. 21 – 24.
- [65] Vogel L., Schuberth H. Some physicochemical data of urea near the melting point // *Chem. Tech. (Leipzig, Ger.)*. 1980. V. 32. P. 143 – 144.
- [66] Ozawa T. Thermoanalytical investigation of latent heat thermal energy storage materials // *Thermochim. Acta*. 1985. V. 92. P. 27 – 38.
- [67] Luff B.B., Reed R.B. Low-temperature heat capacity and entropy of oxalic acid and of biuret // *J. Chem. Eng. Data*. 1962. V. 27. P. 290 – 292.
- [68] Simirsky V.V., Kabo G.J., Frenkel M.L. Additivity of the enthalpies of formation of urea derivatives in the crystalline state // *J. Chem. Thermodynamics*. 1987. V. 19. № 11. P. 1121 – 1127.
- [69] Козыро А.А., Френкель М.Л., Красулин А.П. Термодинамические свойства биурета в различных агрегатных состояниях // *Журн. физ. химии*. 1988. Т. 62. № 7. С. 1753 – 1756.
- [70] Carp O. Considerations on the thermal decomposition of urea // *Rev. Roum. Chim.* 2001. V. 46. № 7. P. 735 – 740.
- [71] Rollet A.P., Cohen-Adad R., Hackspill M.L. Action de la chaleur sur les mélanges durée et de biuret // *Academie des Science*. 1949. V. 18. P. 199 – 201.
- [72] Rollet A.P., Cohen-Adad R. Le systeme eau-biuret // *Academie des Sciences*. 1951. V. 232. P.2214 – 2216.
- [73] Ostrogovich G., Cipau R. Uber das verhalten des wasserfreien biurets bei hohen drucken und uber sienen kristalldimorphismus // *Tetrahedron*. 1969. V. 25. P. 3123 – 3129.

- [74] Aida K. Infra-red absorption spectra and structure of biuret-hydrogen peroxide complexes // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1962. V. 25. № 2. P. 165 – 170.
- [75] Toyozo U., Katsunosuke M., Yutaka S. Infrared spectra of biuret-hydrate and its deuterated compound // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1969. V. 42. P. 1539 – 1545.
- [76] Speyers C.L. Solubilities of some carbon compounds and densities of their solutions // *Am. J. Sci.* 1902. V. 14. № 4. P. 293 – 302.
- [77] Seidell W. *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*. Second edition. N.Y.: D. Van Nostrand Co. 1919. P. 55 – 58.
- [78] Pinck L.A., Kelly M.A. The solubility of urea in water // *J. Am. Chem. Soc.* 1925. V. 47. № 8. P. 2170-2172.
- [79] Shnidman L., Sunier A. A. The solubility of urea in water // *J. Phys. Chem.* 1932. V. 36. № 4. P. 1232 – 1240.
- [80] Kakinuma H. Communication to the editor: the solubility of urea in water // *J. Phys. Chem.* 1941. V. 45. № 6. P. 1045 – 1046.
- [81] Frejacques M. Les base theoriques de la synthese industrielle de l'uree (Theoretical basis of the industrial synthesis of urea) // *Chim. et Ind.* 1948. V. 60. № 1. P. 22 – 35.
- [82] Perman E.P. Vapour pressure and heat of dilution of aqueous solutions // *Trans. Faraday Soc.* 1926. V. 22. P. 1 – 19.
- [83] Scatchard G., Hamer W.J., Wood S.E. Isotonic solutions. I. The chemical potential of water in aqueous solutions of sodium chloride, potassium chloride, sulfuric acid, sucrose, urea and glucerol at 25°C // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. V. 60. P. 3061 – 3070.
- [84] De Malde // *M. Chimie ind.* 1956. V. 38. P. 571 (цит. по [85]).
- [85] Кучерявый В.И., Лебедев В.В. Синтез и применения карбамида. Л.: Химия. 1970. С. 160 – 164.
- [86] Barone G., Cacace P. Castronuovo G., Elia V. Excess enthalpies of aqueous solutions of biuret at 25 °C. Interaction with urea // *Can. J. Chem.* 1981. V. 59. P. 1257 – 1260.
- [87] Hicks G.S., Stinson J.M. Pilot-plant production of urea-ammonium sulfate // *Ind. Eng. Chem.* 1975. V. 14. № 3. P. 269 – 275.
- [88] Бергман А.Г., Таштемиров Р. Политерма растворимости тройной системы сульфат аммония – мочевины – вода // *Журн. прикл. химии.* 1967. Т. 40. № 9. С. 2064 – 2068.
- [89] Дзубан А.В., Косова Д.А., Субботина Е.С. Фазовые диаграммы систем $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-\text{HCOOK}$ и $(\text{NH}_2)_2\text{CO}-(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Эксперимент и расчет // VII Всероссийская конференция молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013», Санкт-Петербург, 2 – 5 апреля 2013. Сборник тезисов докладов «Физическая химия». С. 131 – 132.

- [90] Щенкин Я.С., Давыдов Ю.И., Дорфман Е.Я. Система $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 15°C // Журн. неорг. хим. 1986. Т. 31. № 12. С. 3211 – 3212.
- [91] Носков М.Н., Мазунин С.А. Фазовые равновесия в тройных системах $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ // Современные проблемы науки и образования. 2012. V. 41. P. 1 – 8.
- [92] Аносов В.Я. Озерова М.И. Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука. 1978. С. 80 – 83.
- [93] Воронин Г.Ф. Основы термодинамики. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1987. С. 165 – 188.
- [94] Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ «Академкнига». 2003. С. 265 – 281.
- [95] Kohler F. Estimation of the thermodynamic data for a ternary system from the corresponding binary systems // Monatsh. Chem. 1960. V. 91. № 4. P. 738 – 740.
- [96] Алешин В.А., Дунаева К.М., Жиров А.И. Практикум по неорганической химии. М.: Издательский центр «Академия». 2004. С. 56 – 58.
- [97] STOE WinXPow, Version 1.09. STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2000.
- [98] Larson A.C., Von Dreele R.B. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR. 2000. 748 p.
- [99] Toby B.H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. J. Appl. Cryst. 2001. V. 34. 210 p.
- [100] Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J. Differential scanning calorimetry. Second edition. N.Y.: «Springer». 2003. 198 p.
- [101] Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия. Лаборатория хим. термодинамики, хим. факультет МГУ. Методическое пособие. 2009. Электронный источник <http://td.chem.msu.ru/uploads/files/courses/special/expmethods/dsc-metod.pdf>
- [102] Zhao J.-C. Methods for Phase Diagram Determination. Elsevier Science. 2007. 520 p.
- [103] Kovalenko N.A., Pustovgar E.A., Uspenskaya I.A. The Water-18-crown-6 system: experimental investigation and thermodynamic modeling // J. Chem. Eng. Data. V. 58. № 1. P. 159 – 166.
- [104] Еремин В.В., Каргов С.И., Успенская И.А. Основы физической химии 1. М.: «Бином». 2013. С. 68 – 75.
- [105] Baker L.E., Pierce A. C., Luks K. D. Gibbs energy analysis of phase equilibria // J. Soc. Pet. Eng. 1982. V. 22. № 5. P. 731 – 742.
- [106] Воронин Г.Ф., Пентин И.В. Распад твердых растворов теллуридов кадмия, ртути и цинка // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 10. P. 1771 – 1777.

- [107] Бабкина Т.С., Головина Н.Б., Богачев А.Г., Успенская И.А., Оленев А.В., Шевельков А.В. Кристаллическая структура и физико-химические свойства смешанных солей нитрата и сульфата аммония // Изв. РАН Сер. хим. 2012. Т. 1. 33 – 38.
- [108] Головина Н.Б., Бабкина Т.С. Фазовые равновесия в системе $\text{NH}_4\text{NO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ // XVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2010». Секция «Химия», подсекция «Физическая химия-2». Электронный ресурс ISBN 978-5-317-03197-8.
- [109] Корнеева А.С., Бабкина Т.С. Термическая устойчивость смешанных солей нитрата и сульфата аммония при различной влажности воздуха // XVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2011». Секция «Химия», подсекция «Физическая химия». Электронный ресурс ISBN 978-5-317-03634-8.
- [110] Babkina T.S., Kovalenko N.A. Phase transitions of ammonium nitrate at different pressures // XVIII International conference on Chemical Thermodynamics in Russia «RCCT-2011». Samara, 2011. Book of abstracts. V. I. P. 33.
- [111] Oxley J.C., Smith J.L., Rogers E., Ming Yu. Ammonium nitrate: thermal stability and explosivity modifiers // *Thermochim. Acta*. 2002. V. 384. P. 23 – 45.
- [112] Gunawan R., Zhang D. Thermal stability and kinetics of decomposition of ammonium nitrate in the presence of pyrite // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 165. P. 751 – 758.
- [113] Sheldrick G.M. A short history of SHELX // *Acta Crystallogr., Sect. A*. 2008. V. 64. № 1. P. 112 – 122.
- [114] Kiiski H. Properties of Ammonium Nitrate based fertilisers. Dissertation for the degree of doctor philosophiae. University of Helsinki. Helsinki, 2009.
- [115] Babkina T.S., Kuznetsov A.V. Phase equilibria in binary subsystems of urea – biuret – water system // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. V. 101. № 1. P. 33 – 40.
- [116] Voskov A.L., Babkina T.S., Kuznetsov A.V., Uspenskaya I.A. Phase equilibria in the Urea – Biuret – Water system // *J. Chem. Eng. Data*. 2012. V. 57. № 11. P. 3225 – 3232.
- [117] Kuznetsov A.V., Babkina T.S., Kutsev S.V. Thermodynamic properties, phase equilibrium and diagram modeling of Urea – Biuret – Water system // 20-th International Conference on Chemical Thermodynamics «ICCT-2008». Warsaw, 2008. Book of abstracts. P. 274.
- [118] Бабкина Т.С., Кузнецов А.В. Определение температуры и энтальпии плавления биурета // XVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2009». Секция «Химия», подсекция «Физическая химия». Москва, 2009. Электронный ресурс ISBN 978-5-317-02774-2.

- [119] Babkina T.S., Kuznetsov A.V. Phase diagram of Urea – Biuret – Water system // XVII International conference on Chemical Thermodynamics in Russia «RCCT 2009». Казань, 2009. Book of abstracts. V. II. P. 193.
- [120] Бабкина Т.С., Кузнецов А.В., Мирошниченко Е.А., Пашенко Л.Л. Термохимические свойства гидрата биурета // XXV международная Чугаевская конференция по координационной химии. Суздаль, 2011. Тезисы докладов. С. 198.
- [121] Преч Е., Бюльман Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений таблицы спектральных данных. М.: Мир. 2006. С. 251.
- [122] NIST. Journal of Physical and Chemical Reference Data (JANAF). 1998.
- [123] Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. (Под ред. В.П. Глушко). М.: «Наука». 1978. Т.1. С. 117 – 120.
- [124] Berman R.G., Brown T. H. Heat capacity of minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$: representation, estimation, and high temperature extrapolation // Contrib. Mineral. Petrol. 1985. V. 89. P. 168 – 183.
- [125] Chadwell H.M., Politi F.W. The freezing points of concentrated aqueous solutions of Urea, urethan, and acetamide // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. № 6. P. 1291 – 1293.
- [126] Jaenecke E. Über das System H_2O , CO_2 and NH_3 // Z. Elektrochem. 1930. V. 35. P. 716 – 727.
- [127] Восков А.Л., Воронин Г.Ф. Универсальный метод расчета изобарно-изотермических сечений фазовых диаграмм тройных систем // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 4. С. 605 – 613.

IX. Приложение

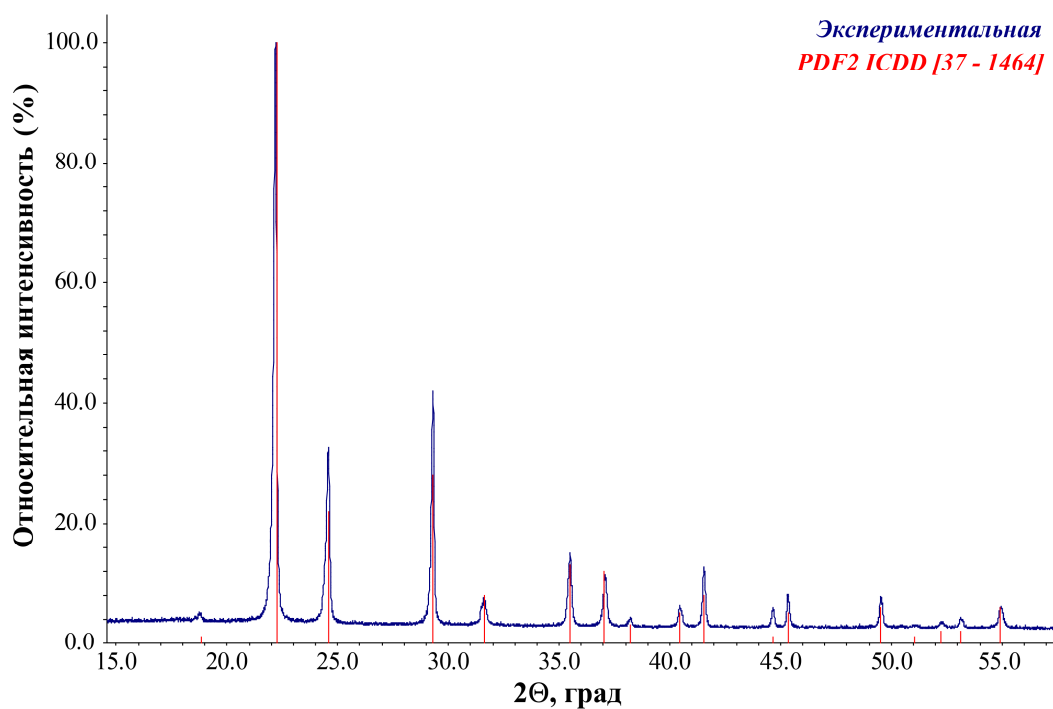


Рис. IX-1. Рентгенограмма порошка очищенной мочевины (синий цвет – экспериментальные данные, красный – данные PDF2–ICDD [37 – 1464]).

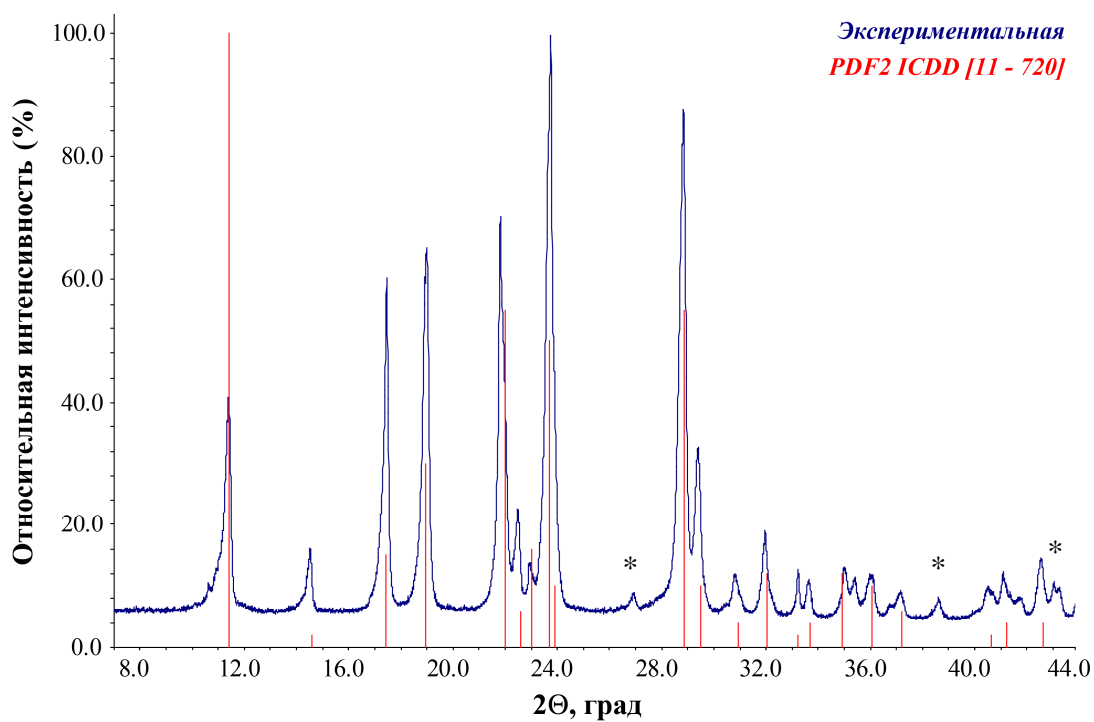


Рис. IX-2. Рентгенограмма порошка очищенного биурета (синий цвет – экспериментальные данные, красный - данные PDF2–ICDD [11 – 720], * - данные PDF2–ICDD [38-1614]).

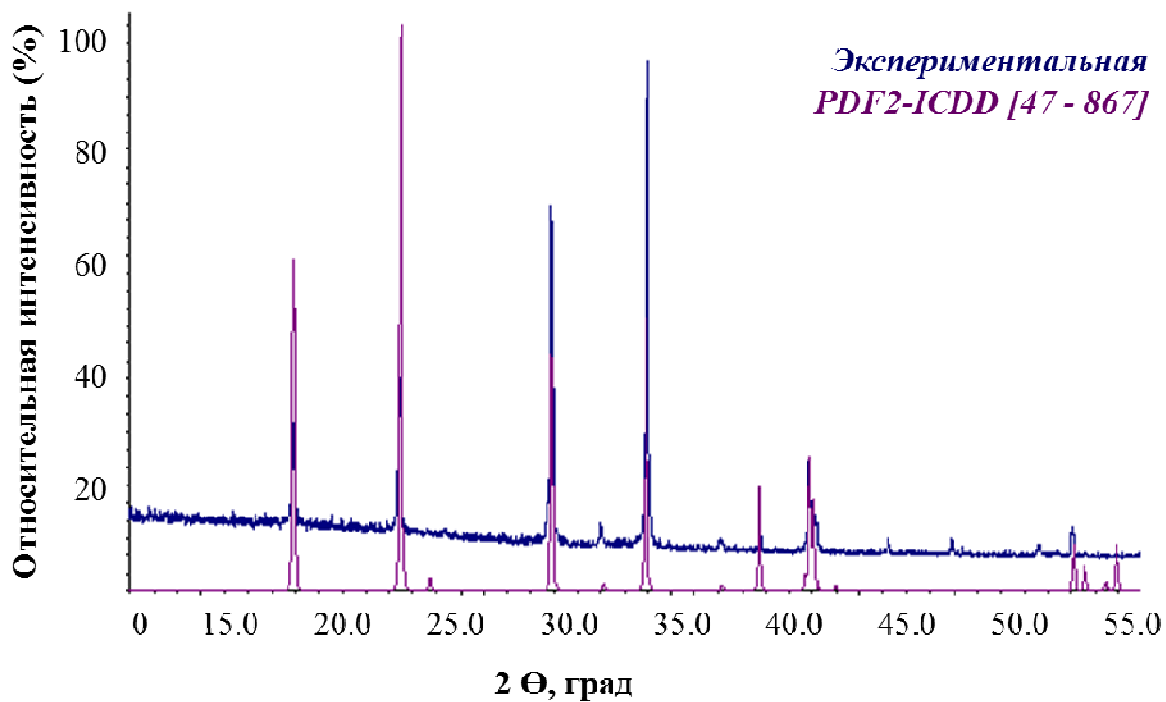


Рис. IX-3. Рентгенограмма порошка очищенного нитрата аммония (синий цвет – экспериментальные данные, фиолетовый – данные PDF2-ICDD [47-867]).

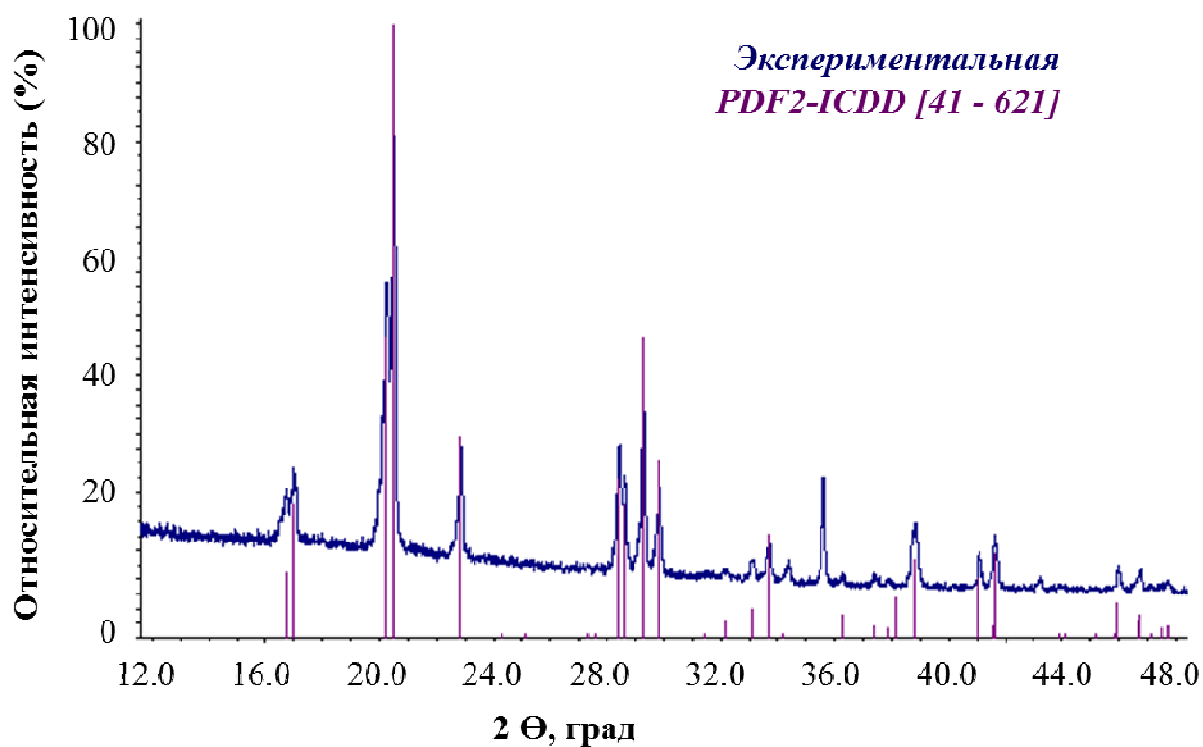


Рис. V.3-1. Рентгенограмма порошка очищенного сульфата аммония (синий цвет – экспериментальные данные, фиолетовый – данные PDF2-ICDD [41-621]).

Табл. V.3-1. Данные съемки и уточнения кристаллических структур
 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ (I) и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ (II).

Формула	$\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{S}$ (I)	$\text{H}_{20}\text{N}_8\text{O}_{13}\text{S}$ (II)
Молекулярная масса	292.25	362.22
Пространственная группа	$P2_1/c$	$P2_1$
$a/\text{Å}$	10.315(2)	9.969(2)
$b/\text{Å}$	11.399(2)	5.939(1)
$c/\text{Å}$	10.239(2)	12.430(3)
$\beta/\text{град}$	105.99(3)	92.80(3)
$V/\text{Å}^3$	1157.3(4)	735.1(3)
Z	4	2
$d_{\text{выч}}/\text{Г} \cdot \text{см}^{-3}$	1.677	1.637
$\mu/\text{мм}^{-1}$	0.337	0.304
Область сканирования	2.05 – 30.00	2.05 – 34.96
$\theta/\text{град}$		
Собрано отражений	3571	3614
Данные / параметры	3380 ($R_{\text{int}} = 0.0911$) / 155	3469 ($R_{\text{int}} = 0.0428$) / 201
R_1 ($I \geq 2\sigma(I)$)	0.0631	0.0848
wR_2 (по всем отражениям)	0.1941	0.2612
Добротность по F^2	1.017	1.119
$\Delta\rho_{\text{xyz}}/e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.609 и -0.436	0.932 и -0.735

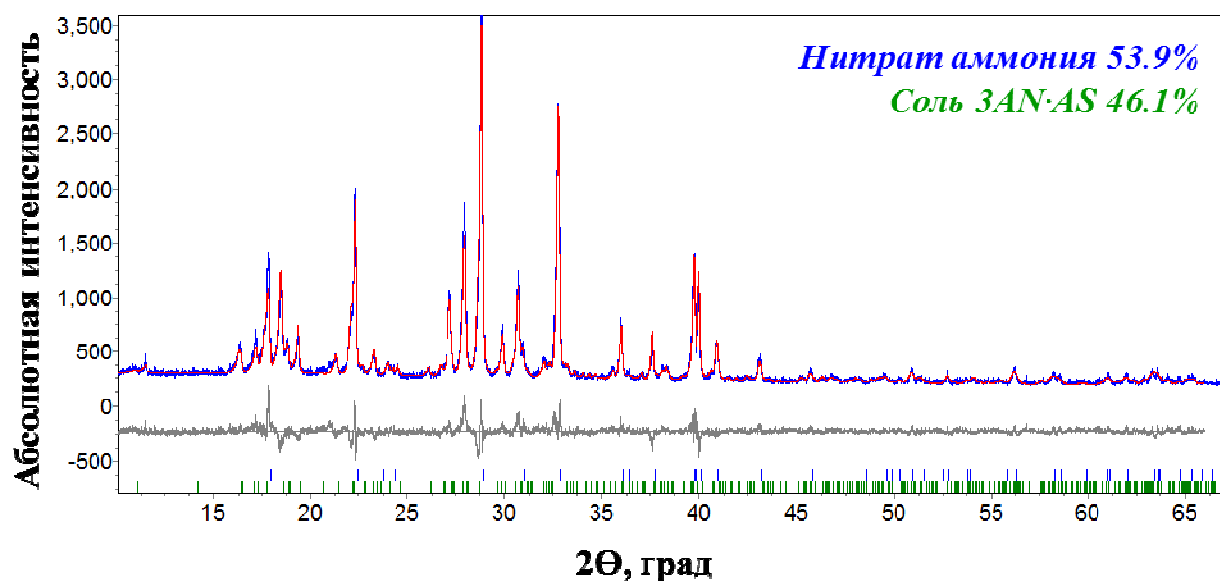


Рис. V.3-2. Экспериментальная и расчетная рентгенограмма смеси II. Красная кривая – экспериментальная диффрактограмма, серая – отклонение расчетных от экспериментальных значений.

Пояснение к Рис. V.3-2. Количественный рентгенофазовый анализ проводили при помощи программы GSAS, как внутреннюю процедуру расчётов полного профиля. Структурные модели брали из базы данных ICSD и полученные в ходе PCA. Во время расчётов структурные данные не уточняли. В процессе оптимизации варьировались шкальные факторы, профильные параметры (полуширины и фон), текстурные параметры и параметры решеток индивидуальных фаз. Результаты разработанной нами методики определения состава удобрения можно сравнить с классическими методиками элементного анализа, проведенных в лаборатории «ЭКОЗОНД».

Согласно результатам РФА, удобрение маркировки «II», полученное на ЗМУ «Азот», г. Березники, представляет собой смесь 53.9 масс.% NH_4NO_3 и 46.1 масс.% смешанной соли $2\text{AN}\cdot\text{AS}$, другие фазы отсутствуют. Такой фазовый состав соответствует 83.6 масс.% AN и 16.4 масс. % AS. Заявленный химический состав ASN – 81.5 масс.% AN и 18.5% - AS, расхождение в 2.1%.

Графически результаты по профилю РФА (рассчитанному и экспериментальному) для удобрения «II» содержатся на Рис. IX-5.

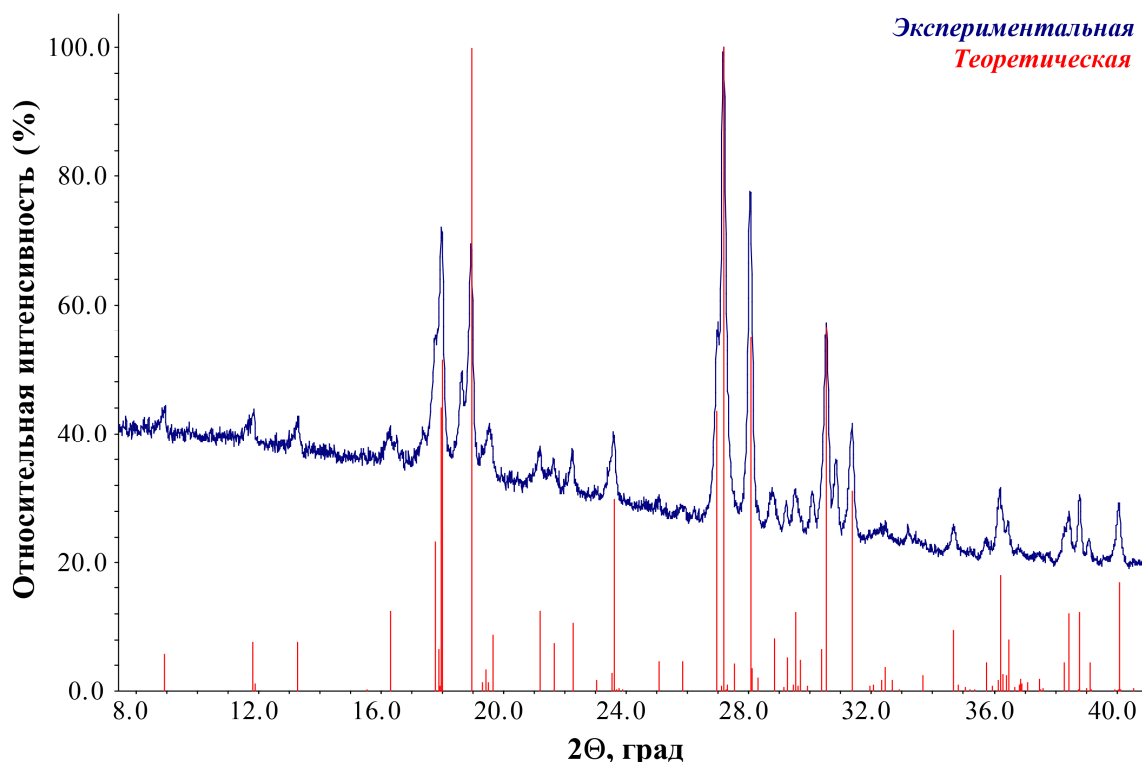


Рис. V.3-3. Рентгенограмма порошка очищенной соли $2\text{AN}\cdot\text{AS}$ (синий цвет – экспериментальные данные, красный – теоретически рассчитанные на основании PCA данных настоящей работы).