

05:08

## Акустические аномалии в персульфате аммония

© В.Н. Беломестных, Е.П. Теслева

Юргинский технологический институт Томского политехнического университета,  
652050 Юрга, Кемеровская область, Россия  
e-mail: yuti@ytpu.kuzbass.net

(Поступило в Редакцию 26 июля 2005 г.)

Обнаружены акустические аномалии в персульфате аммония в температурном интервале (395–409) К. Они свидетельствуют о последовательности двух структурных перестроек в данном веществе, предшествующих его термическому разложению до пиросульфата аммония.

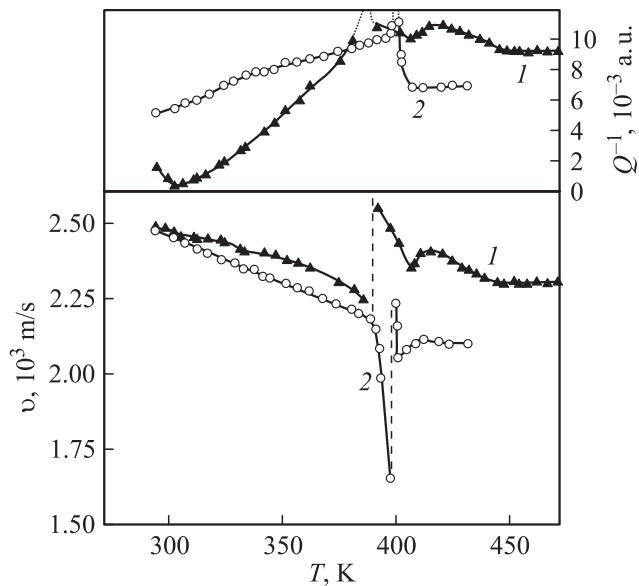
PACS: 43.90.+v

Многие неорганические соли аммония демонстрируют развитый полиморфизм, связанный с пространственной переориентацией либо только тетраэдрических катионов  $\text{NH}_4^+$  в случае простого состава их анионной подрешетки (анионы типа галогенидов —  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), либо усложненный вариант переходов порядок–беспорядок с дополнительным ориентационным разупорядочением сложных анионов (азиды —  $\text{N}_3^-$ , нитраты —  $\text{NO}_3^-$ , перхлораты —  $\text{ClO}_4^-$ , фторбериллаты —  $\text{BeF}_4^{2-}$  и др.). Не являются исключением в этом плане и сульфатные кристаллы аммония, в части из которых уже установлены температуры полиморфных превращений  $T_c$ :  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  — 223,  $\text{NH}_4\text{SO}_4$  — 270 и 154,  $\text{NaNH}_4\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — 101 и 92 К при атмосферном давлении [1]. Для персульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  сведения о возможном полиморфизме отсутствуют. Вместе с тем анализ термохимических исследований данного вещества показывает, что термическое разложение  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  до пиросульфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$  возможно только при определенных условиях — изотермическом режиме нагрева при температурах  $T \geq 440$  К (при  $T = 443$  К инкубационный период реакции составляет 22 min), толщине слоя образца  $\sim 1$ –4 mm [2]. Учитывая это обстоятельство, можно было предположить, что твердофазные превращения в персульфате аммония взаимосвязаны эффектом Хедвалла, когда химическая реакция становится принципиально возможной (или существенно увеличивается ее скорость) благодаря временной нестабильности решетки в состоянии полиморфного превращения [3]. Таким образом предполагается, что в  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  возможна структурная перестройка при температурах порядка 400 К. Экспериментальной проверке этого предположения и посвящена настоящая работа.

Диагностику структурного состояния решетки персульфата аммония при повышенных температурах ( $T \geq 296$  К) осуществляли акустическим (ультразвуковым) методом, способным, как известно, регистрировать фазовые превращения любой природы. Конкретно, был использован имеющийся в нашем распоряжении резонансный метод двухсоставного пьезоэлектрического вибратора, хорошо зарекомендовавший себя в ранее проведенных исследованиях полиморфных свойств ряда

ионно-молекулярных кристаллов [4]. Эксперименты выполнялись с образцами  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , полученными способом вакуумного прессования препарата квалификации „хч“ дисперсностью  $50 \mu\text{m}$  до плотности  $1.98 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Продольные волны в образце возбуждали с помощью радиотехнического кварцевого резонатора на частоте  $\sim 100$  kHz. Испытуемые образцы персульфата представляли собой стержни прямоугольного сечения размером  $3 \times 3 \text{ mm}^2$ , длина которых подбиралась равной длине полуволнового вибратора на используемой частоте. Нагрев образцов осуществляли в трубчатой печи на воздухе. Скорость нагрева варьировалась от 1 до  $0.1^\circ/\text{min}$ . Температуру печи контролировали с помощью термометра, температура образца определялась термопарой с абсолютной погрешностью  $\pm 0.1$  К. Относительная погрешность измерения резонансной частоты образца составляла 0.1%. Детали методики составного вибратора с расчетными формулами для скорости звука и коэффициента внутреннего трения подробно описаны в монографиях [5,6].

Температурные изменения скорости распространения продольных упругих волн  $v$  („в стержне“) и коэффициента внутреннего трения  $Q^{-1}$  образцов персульфата в интервале 296–475 К представлены на рисунке. Здесь кривые 1 соответствуют исходным („неотожженным“) образцам  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , а кривые 2 — образцам персульфата, предварительно выдержанным в течение 0.5 часа при температуре 370 К для уменьшения следов влаги („отожженным“ образцам). Как следует из приведенной температурной зависимости, функции  $v(T)$  и  $Q^{-1}(T)$  для обоих вариантов образцов исследованного вещества содержат качественно повторяющиеся по виду и интенсивности акустические аномалии. Для исходных образцов мощные „разрывного“ вида скачок скорости звука и „бесконечный“ максимум коэффициента внутреннего трения регистрируются вблизи  $T_{c1} = 395$  К. Менее выраженный по интенсивности („мягкий“) минимум скорости звука наблюдается в случае этого варианта образцов при  $T_{c2} = 409$  К. В отоженных образцах персульфата аммония „портрет“ акустических аномалий сохраняется, однако  $T_{c1}$  возрастает до 400 К, а  $T_{c2}$ , наоборот, уменьшается до 404 К. Мы склонны приписать подобные вариации  $T_c$ , в основном, изменению количества влаги в



Температурные изменения скорости звука и коэффициента внутреннего трения в исходных (кривая 1) и предварительно отожженных (кривая 2) образцах персульфата аммония.

образцах, которая, как известно [1], может существенно сдвигать точки полиморфных превращений.

Акустические аномалии, приведенные на рисунке, и другие виды, одним из авторов неоднократно наблюдались при изучении ориентационных переходов типа порядок–беспорядок в кристаллах неорганических азидов, нитратов, нитритов, хлоратов, перхлоратов, в том числе в нитрате и перхлорате аммония [4]. Было показано, что регистрируемые акустические аномалии однозначно свидетельствуют о структурных изменениях в решетках кристаллов. Следовательно, напрашивается такая вероятная интерпретация полученных результатов: упорядоченная моноклиная (при стандартных условиях) модификация кристалла  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  вблизи 400 К через промежуточную фазу II переходит в упорядоченную фазу I, в которой и стартует термолиз. Исходя из полученных видов акустических аномалий и с учетом нашей „акустической“ квалификации фазовых переходов в твердых телах следует [4,6], что при нагревании кристаллов  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  от комнатных температур вначале происходит „резкий“ фазовый переход первого рода вблизи  $\sim 400$  К, а затем „мягкий“ („непрерывный“) фазовый переход  $\lambda$ -типа в окрестности  $\sim 404$  К. Следы влаги в образцах персульфата аммония разнонаправленно сдвигают указанные температурные точки превращений и расширяют область существования промежуточной фазы. Вид аномальной части кривой температурной зависимости скорости распространения продольной волны  $v(T)$  в окрестности  $T_{c2}$  для  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  напоминает вид аномальной части температурной зависимости адиабатического модуля продольной упругости  $c_{11}(T)$  для монокристалла  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при  $\lambda$ -переходе типа порядок–беспорядок при  $T_c \cong 241.9$  К, связанный с взаимной ориентацией тетраэдрических ионов аммония в

решетке типа CsCl [7]. При этом Гарланд и Ренард на основе сжимаемой модели Изинга показали, что такая модель в непосредственной окрестности критической точки неустойчива и должна испытывать переход первого рода.

В заключение отметим следующее обстоятельство. Полученный в настоящей работе вид акустических аномалий в персульфате аммония, состоящий из последовательного дублета сингулярностей  $v(T)$  и  $Q^{-1}(T)$ , наблюдался нами ранее в другом химически нестабильном кристалле аммония — перхлорате аммония  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  — при структурном переходе из ромбической в кубическую модификацию в окрестности  $T_c \cong 511.2$  К [8]. Для последнего известны результаты исследований полиморфного превращения поляризационно-оптическим методом [9]. Они сводятся к тому, что при фазовом переходе в кристаллах перхлората аммония наблюдается смена кинетико-морфологического типа структурного превращения: при более высоких температурах идет превращение мартенситного типа, тогда как при температурах вблизи точки перехода растут обычные зародыши кубической фазы. Вследствие идентичности видов акустических аномалий для двух обсуждаемых соединений аммония можно предположить, что переход в химически нестабильную фазу  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  также связан с изменением кинетико-морфологического типа полиморфного превращения в его решетке. Однако прежде желательно изучить решетки кристалла персульфата аммония в окрестности 400 К прямыми структурными методами.

## Список литературы

- [1] Парсонидж Н., Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах / Пер. с англ. под ред. Г.Н. Жижина. Ч. 1. М.: Мир, 1982. 434 с.
- [2] Болдырев В.В., Ворсина И.А., Гришаква Т.Е. и др. // ДАН СССР. 1989. Т. 306. № 3. С. 647–649.
- [3] Мейер К. Физико-химическая кристаллография / Пер. с нем. под ред. Е.Д. Щукина и Б.Д. Сумма. М.: Металлургия, 1972. 480 с.
- [4] Беломестных В.Н. Физико-химическая акустика кристаллов. Томск: Изд. ТРОЦа, 1998. 183 с.
- [5] Никаноров С.П., Кардашев Б.Г. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: Наука, 1985. 250 с.
- [6] Беломестных В.Н., Похолков Ю.П., Ульянов В.Л. и др. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. Томск: STT, 2001. 226 с.
- [7] Физическая акустика / Под ред. У. Мэзона и Р. Терстона. Т. VII. Принципы и методы. М.: Мир, 1974. 429 с.
- [8] Беломестных В.Н., Теслева Е.П. // Изв. вузов. Физика. 2002. № 11. Деп. в ВИНТИ 25.07.2002. № 1401 — В 2602.
- [9] Иванов Е.Ю., Болдырев В.В. // ДАН СССР. 1979. Т. 248. № 4. С. 862–865.