

*Порівняльний аналіз
кристалохімічних структур
нітрату та гідрокарбонату
амонію з точки зору їх
реакційної здатності*

- Керівник: д.х.н. Коробов О.І.
 - Доповідач: Канюка
Максим Вікторович
-
-

Розклад нітратів

№ 1

- Першу групу складають нітрати лужних металів, котрі при нагріванні розкладаються на нітріти та кисень:
 - $2\text{KNO}_3 = 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$
 - Виключенням з цього є нітрат літію:
 - $4\text{LiNO}_3 = 2\text{Li}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- Другу групу складають більшість нітратів (від лужних металів до міді включно), що розкладаються на оксид металу, та кисень:
 - $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- Третю групу складають нітрати важких металів (AgNO_3 та $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$), що розкладаються до вільного металу, та кисню:
 - $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{Hg} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- Четверту “групу” складає нітрат амонію:
 - $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

Деякі властивості і особливості NH_4NO_3

№ 2

а)
Таблиця 1

Формула	Густина, г/см ³	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С
NH_4HF_4	1,51	124,6	розкладається 240
NH_4HSO_4	1,78	251	490
<u>NH_4NO_3</u>	<u>1,725</u>	<u>169,6</u>	<u>Розкладається > 210</u>
NH_4NCS	1,305	149,6	розкладається 170
NH_4Cl	1,5274	розкладається при возгонці	

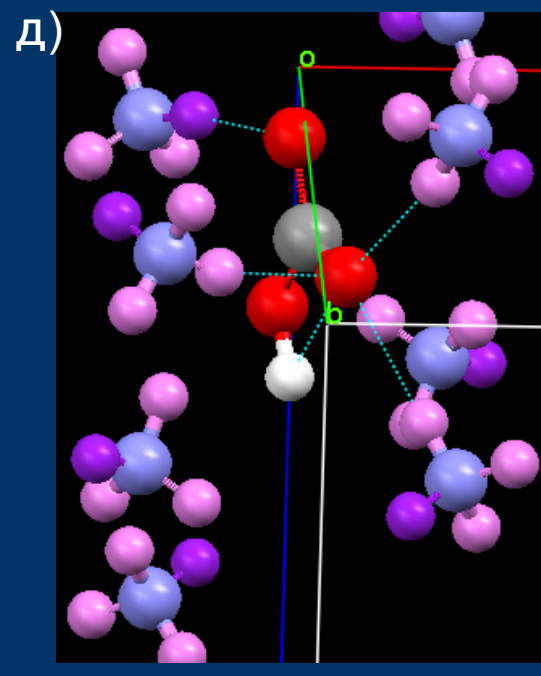
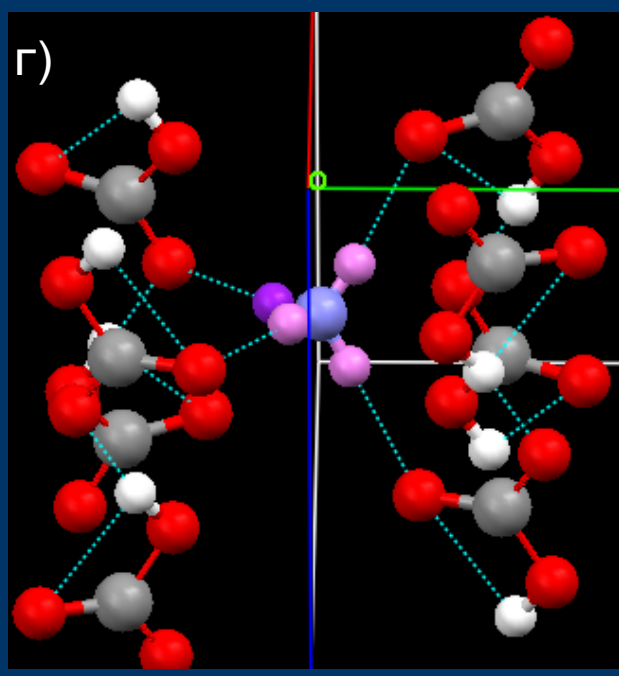
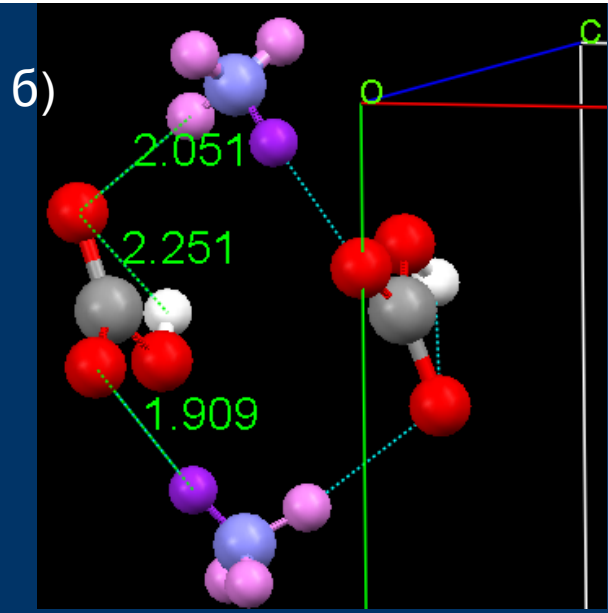
б)
Таблиця 2

Модифікація	Кристалічна гратка	Федерівська група	Межі існування, °С	Параметри гратки, нм		
				a	b	c
I	Кубічна	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	125,8 – 169,6	0,441	–	–
II	Тетрагональна	$\text{P}\bar{4}_2\text{1m}$	82,4 – 125,8	0,576	–	0,502
III	Ромбічна	Pnma	32,2 – 84,2	0,718	0,771	0,583
IV	Ромбічна	Pmmn	від 32,2 до –16,9	0,494	0,544	0,575
V	Тетрагональна	Pcsc	Нижче – 16,9	0,572	–	1,600

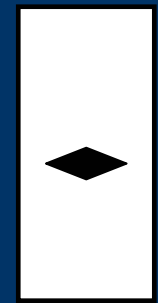
Будова NH_4HCO_3

а)

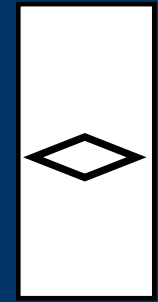
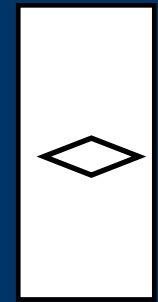
Довжини зв'язків, Å		
N – H	H – O	АТОМИ ВОЮНЮ
0.920	1.909	
0.850	2.049	
0.882	2.071	
0.882	2.051	



№ 3



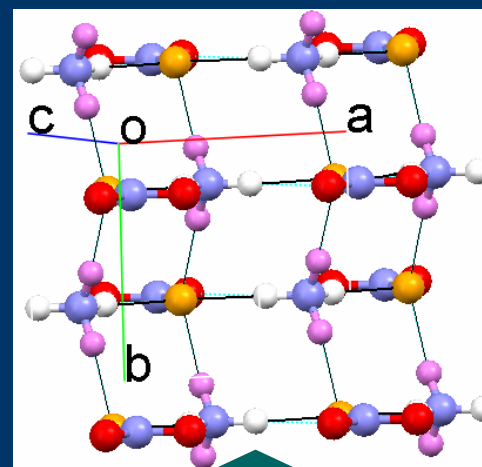
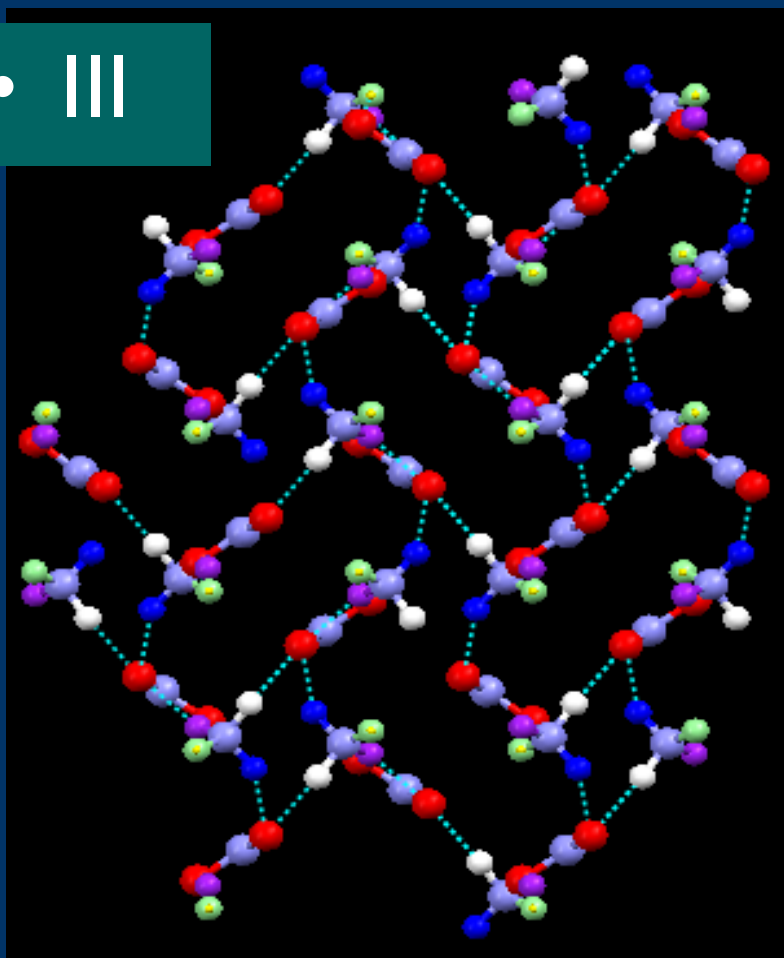
в)



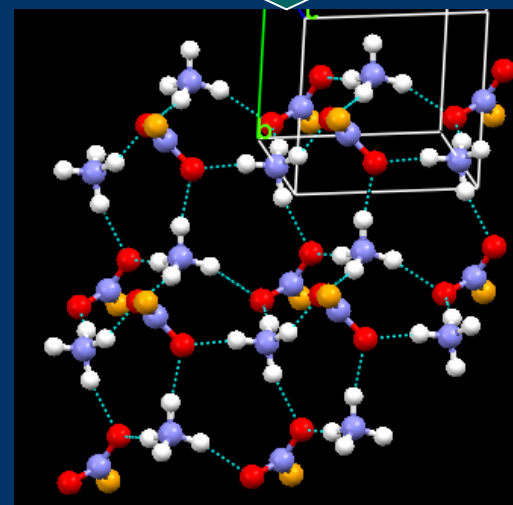
Трьохвимірні ґратки водневих зв'язків

№ 4

• III



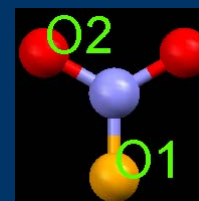
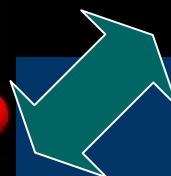
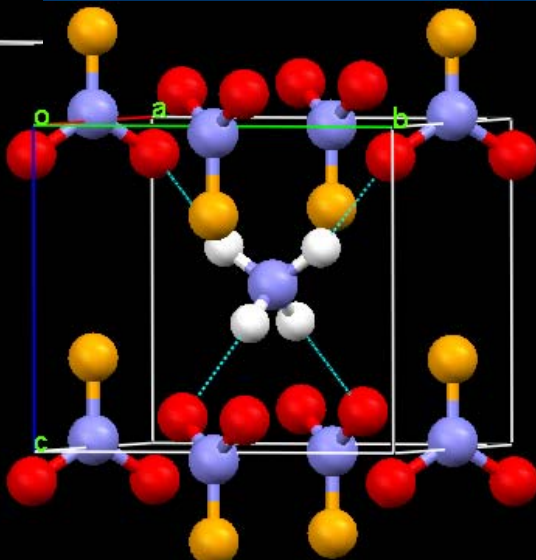
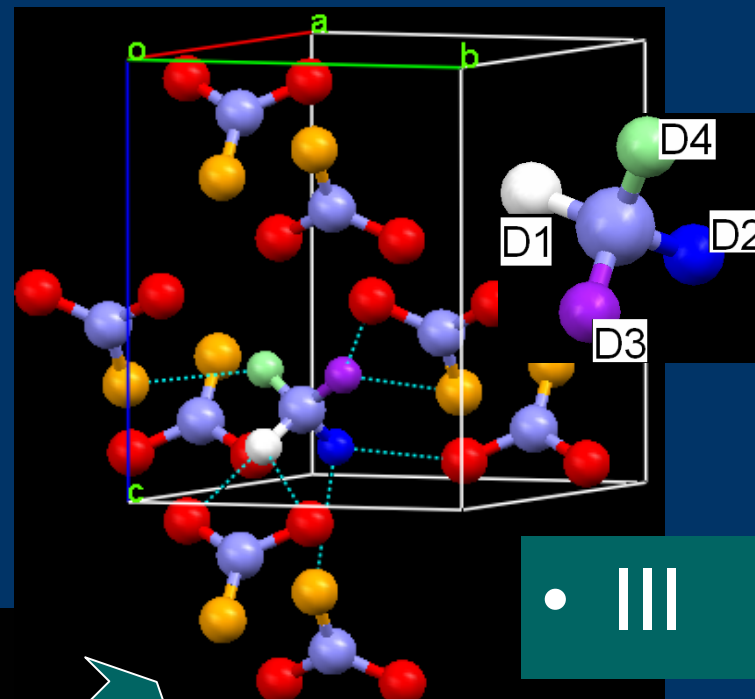
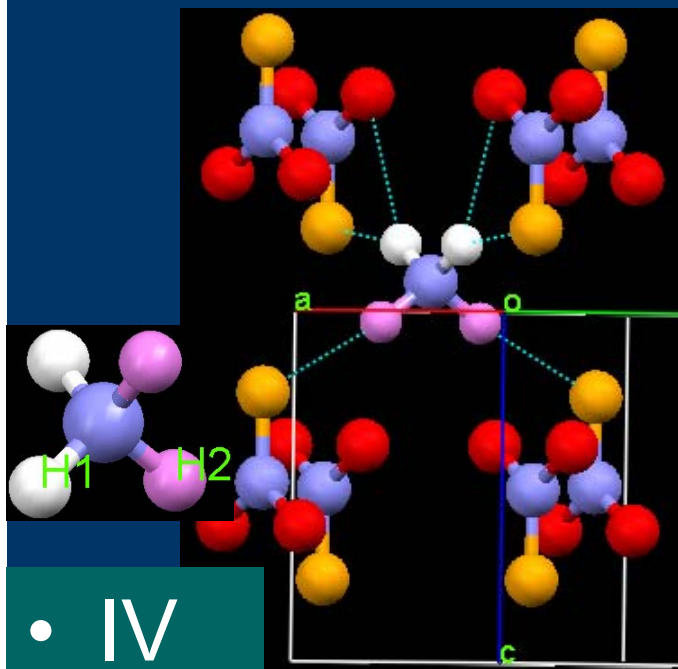
• IV



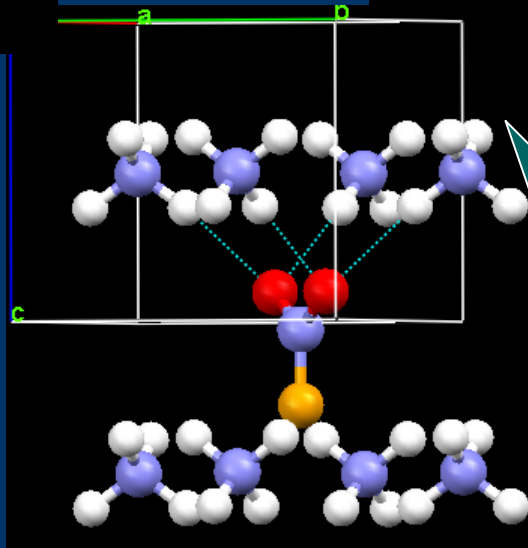
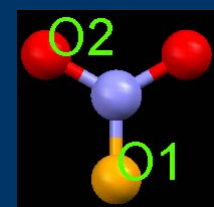
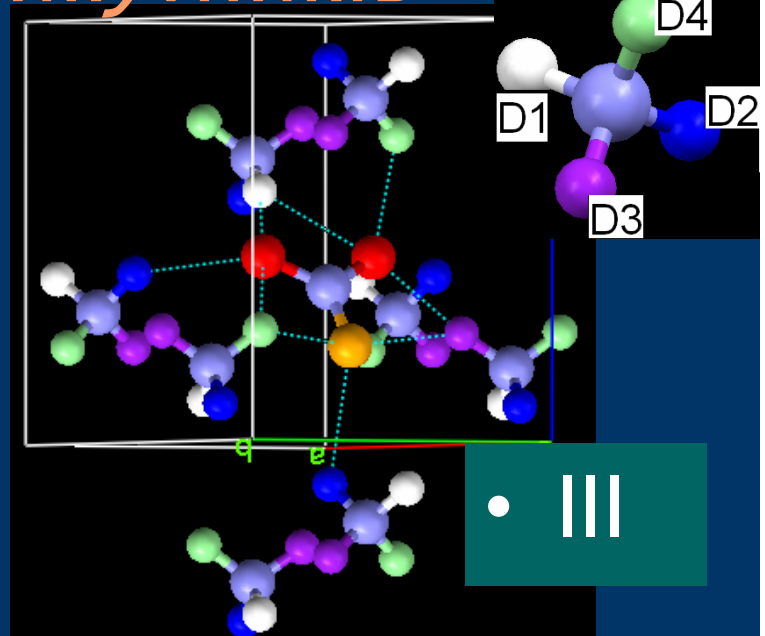
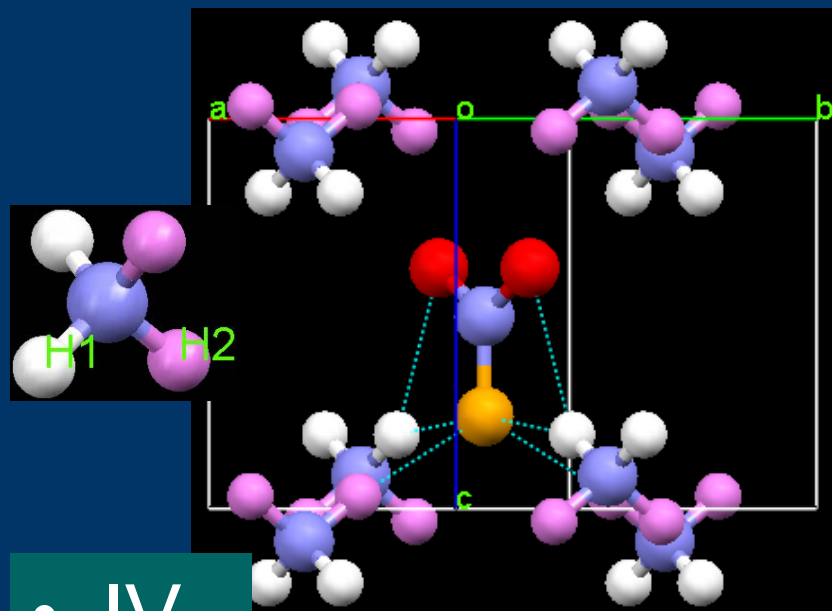
• II



Ближнє оточення ND_4 -тетраєдрів № 5

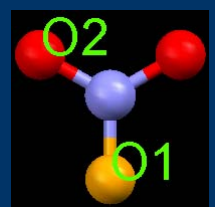
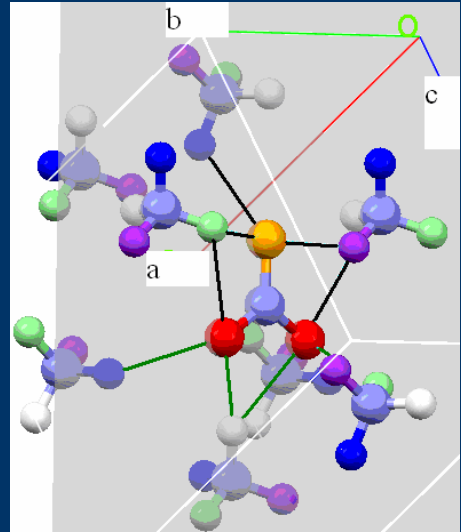
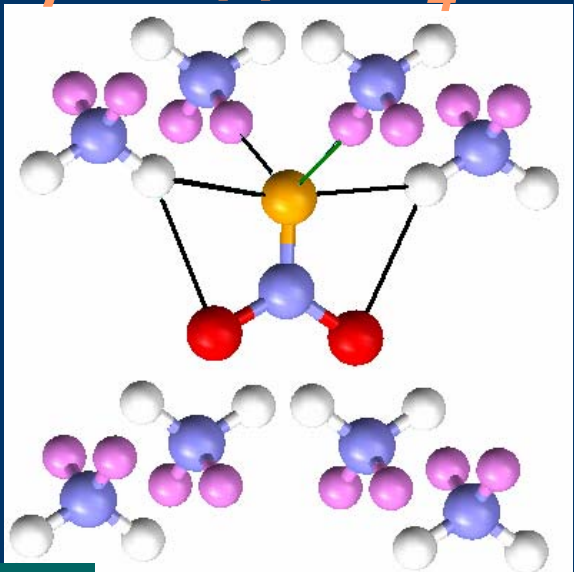


Ближнє оточення NO_3 -трикутників



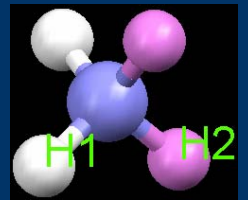
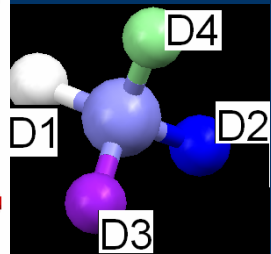
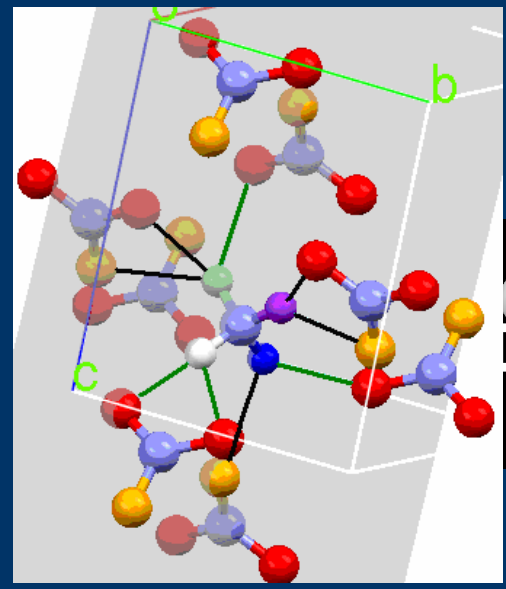
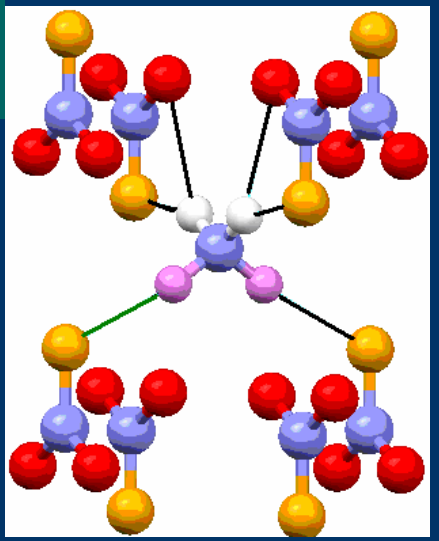
Модифікація	V	IV	III	II	I(8)	I(12)
	Довжини зв'язків, Å					
N(1) - H	1,062	0,978	1,044	0,988	0,958	0,995
	1,083		1,039			
	1,004	0,966	1,030			
	1,019		1,028			
N(2) - O(1)	1,263	1,259	1,237	1,239	1,261	1,218
N(3) - O(1)	1,265					
N(2) - O(2)	1,223	1,213	1,24	1,212	1,261	1,374
N(3) - O(2)	1,261					
	Кути, градуси					
H- N(1) - H	107,2	115,7	111,6	109,47	109,47	109,47
	107,9	107,9	108,95			
	109,2	107,9	108,7			
	108,9	107,9	108,4			
	111,3	107,9	109,7			
	112,4	114,2	110,6			
O(1) - N(2) - O(2)	116,9	119,3	120,2	120,8	111	120
O(1) - N(3) - O(1)	119,5					
O(2) - N(2) - O(2)	126,3	121,5	119,5	118,4		
O(2) - N(3) - O(2)	120,5					

Перехід ND_4NO_3 IV модифікації в III



• III

• IV



Порівняльна характеристика зв'язків, кутів IV та III модифікацій

Таблиця 4

№ 9

	Модифікація IV		Модифікація III	
	Довжини зв'язків, Å			
Спільні зв'язки	H(1) – O(1)	<u>2,090</u>	<u>2,101</u>	H(4) – O(1)
			2,264	H(3) – O(1)
	H(2) – O(1)	<u>2,173</u>	<u>2,043</u>	H(4) – O(2)
			2,425	H(3) – O(2)
H(1) – O(2)	<u>2,313</u>	<u>2,358</u>	H(2) – O(1)	
Особливі зв'язки	H(1) – O(2)	2,313	1,956	H(1) – O(2)
			2,271	H(2) – O(2)
			2,288	H(1) – O(2)'
			2,440	H(3) – O(2)'
Кути, градуси				
Спільні кути	N – H(1) – O(1)	<u>152,1</u>	<u>123,36</u>	N – H(4) – O(1)
			137,76	N – H(3) – O(1)
	N – H(1) – O(2)	<u>176,2</u>	<u>152,89</u>	N – H(4) – O(2)
			115,10	N – H(3) – O(2)
N – H(1) – O(2)	<u>150</u>	<u>138,00</u>	N – H(2) – O(1)	
Особливі кути	N – H(1) – O(2)	150	174,49	N – H(1) – O(2)
			141,36	N – H(2) – O(2)
			123,73	N – H(1) – O(2)'
			138,51	N – H(3) – O(2)'

Загальні закономірності

Модифікація	V	IV	III	II	I
1 Сітка водневих зв'язків	3D	2D	3D	2D	-
3 Наявність вісі симетрії 4 ^{го} порядку	так	так	НІ	так	так
4 Кількість різних атомів водню	4	2	4	1	1
5 Кількість різних атомів кисню усього, структурних	4,3	2,2	2,1	2,2	2,2

1. З використанням експериментальних даних рентгеноструктурного аналізу та нейтронографії *проаналізовано кристалохімічну структуру* п'яти кристалічних *модифікацій нітрату амонію*. На відміну від гідрокарбонату амонію, який був об'єктом дослідження бакалаврської роботи, *жодна* кристалічна *модифікація* нітрату амонію *не має виділеного протону*. У високотемпературних модифікаціях *протони попарно симетрично еквівалентні*.
2. При *аналізі* кристалохімічної структури *особливу увагу приділено водневим зв'язкам*. Докладно *простежено* їх *зміну при фазових переходах*. Фазові переходи відбуваються таким чином, що *симетрійна еквівалентність протонів не порушується*. Низькотемпературна кристалічна модифікація має дві взаємопроникаючі тривимірні сітки водневих зв'язків. Із зростанням температури частина з них руйнується. Модифікація IV має квазідвовимірні сітки, поєднані силами Ван дер Ваальса, модифікації III – тривимірну сітку, модифікація II – здвоєні ланцюги, в структурі I модифікації водневих зв'язків немає.
3. Із *зростанням температури* відбувається *значне разупорядкування кристалічної структури*; орієнтаційне разупорядкування має місце вже для структури IV. При переході від структури IV до структури I число ступенів свободи значно збільшується. Але структура залишається стабільною. Порівняння зі структурою гідрокарбонату амонію, в якій є виділений протон, ілюструє на конкретному прикладі *суттєвість симетрійних факторів в стабільності та реакційній здатності кристалічних речовин*.

V модифікація дейтерована недейтерована

