

AMMONIUMNITRAATIN KIDEFAASITRANSITIOT

Lisensiaattityö  
Mauno Harju  
Jyväskylän yliopisto  
Kemian laitos  
1990





# Crystal phase transitions of ammonium nitrate

*Abstract of the thesis for the Degree of Licentiate of Philosophy*

HARJU, MAUNO

University of Jyväskylä, Department of Chemistry,  
Kyllikinkatu 1-3, SF-40100 JYVÄSKYLÄ, FINLAND

The text is divided into literature review and experimental part. **The literature review** deals with general chemistry and especially with the seven *crystal structures* of ammonium nitrate. The structures and *transitions* between them are presented emphasis laying on *the dynamical disorder* of the structures. The effect of *moisture* is reviewed on the basis of contradictions in the literature, most important being the effect of water on the appearance of phase transition  $IV \rightleftharpoons III$ . It is easy to see that the content of water is not the ruling parameter, although water clearly has a role in the path selection. The role has not been clarified in the literature.

Except moisture *the thermal history* of a sample is known to effect on the appearance of phase transition  $IV \rightleftharpoons III$ . Some authors have the opinion that thermal treatments effect the degree of disorder of phases IV and II. The most ordered samples would pass phase III while heating or cooling, so that transitions  $IV \rightleftharpoons II$  would take place instead of  $IV \rightleftharpoons III$ . Evidences for these structural parameters are collected with NMR relaxation time measurements and with diffraction methods. Vibrational spectroscopy measurements give a reason to suppose that disorder is connected with the strength of heteroionic coupling.

Except the structures and the transitions the text deals with *thermodynamic and kinetic* studies. Especially the kinetic factors seems to be important when one thinks about the technical applications of ammonium nitrate in solid state. With suitable additives it is most clearly possible to prepare products that doesn't go through the phase transitions that break the fertilizer granules.

In the **experimental part** of the work there are presented the use of *differential scanning calorimetry DSC* and *X-ray powder diffraction XPD* in identifying phase transitions of ammonium nitrate, and measuring transition temperatures, energies and changes of heat capacity of ammonium nitrate. The methods developed are used in studies on transition path selection and factors effecting on the selection. There was ten *transition paths* observed between phases IV, III and II in all. *The amount of moisture* did not effect on the path selection: samples could choose any of the ten paths regardless of the moisture concentration. *Diminishing the moisture* in the temperature of phase II changed the path IV -> II to path IV -> III. Increase of the water content had an effect of the same trend. Other observed factors effecting the path selection were *the rate of cooling* during the preparing of the samples, *the age* of the samples, and in general all the factors which are known to effect on *the degree of order of crystals*. Well ordered samples would select path IV <=> II and less ordered path IV <=> III <=> II. Some not successful efforts were done on studying the degree of order with *XPD, solid state <sup>1</sup>H NMR and Raman spectroscopy*. In the future there will be studies with *<sup>17</sup>O and <sup>15</sup>N NMR and Raman spectroscopy* with higher resolution. The kinetics of phase transitions of ammonium nitrate were examined in minor scale. The subject will be studied more closely with *isothermal DSC*.

## TIIVISTELMÄ

Työ jakautuu laajahkoon kirjalliseen osaan ja kokeelliseen osaan. **Kirjallinen osa** käsittelee yleisiä ammoniumnitraatin valmistukseen ja kemiaan liittyviä seikkoja sekä erityisesti sen *seitsemää kiderakennetta*. Eri rakenteet ja niiden väliset *transitiot* esitellään painopisteen ollessa rakenteille tunnusomaisessa *dynaamisessa epäjärjestäytymisessä*. Eri tutkijoiden antamien ristiriitaisten tietojen pohjalta on hahmotettu *kosteuden* merkitystä transitiioihin. Tärkeimmät keskustelua synnyttäneet erimielisyydet liittyvät kosteuden merkitykseen IV  $\Leftrightarrow$  III -transition esiintymiselle. Eri tutkijoiden raporteista syntyy käsitys, että kosteuden määrä ei ole määräävä tekijä, mutta kosteudella selvästikin on merkitystä. Kirjallisuudesta ei selviä tarkemmin, mitkä kosteuden aiheuttamat tekijät vaikuttavat transition esiintymiseen tai sen tapahtumislämpötilaan.

Kosteuden lisäksi tiedetään näytteen *termisen historian* vaikuttavan IV  $\Leftrightarrow$  III -faasitransition esiintymiseen. Joidenkin tutkijoiden mielestä termiset käsittelyt vaikuttavat IV- ja II-faasin epäjärjestäytymiseen. Järjestäytyneimmät näytteet kulkisivat ohi III-faasin lämmityksessä ja jäädytyksessä, jolloin syntyy IV  $\Leftrightarrow$  II -transitio. Todisteita näille rakenteellisille seikoille on haettu huonohkolla menestyksellä NMR-relaksaatioaikamittauksilla ja diffraktiomenetelmillä. Värähtelyspektroskooppiset mittaukset antavat aiheutta olettaa epäjärjestäytymisen liittyvän heteroionisen kytkeytymisen voimakkuuteen.

Rakenteiden ja transitioiden lisäksi käsitellään ammoniumnitraatin *termodynaamia ja kineettisiä tutkimuksia*. Erityisesti kineettiset tekijät vaikuttavat tärkeiltä ajatellen ammoniumnitraatin kiinteän olomuotoon.

don teknisiä sovelluksia: sopivilla lisäaineilla III  
-> IV -transitiota hidastamalla lienee mahdollista val-  
mistaa tuotteita, joissa toistuvissa lämmitys-jääh-  
dytysyyskyleissä ei tapahdu lannoiterakeita rikkovia faa-  
sitransitioita.

**Kokeellisessa osassa** esitellään *differentiaaliskan-  
nauskalorimetrin DSC ja röntgenpulveridiffraktiometrin  
RPD* käyttö ammoniumnitraatin faasitransitioden tun-  
nistamisessa ja transitiolämpötilojen, entalpiamuutos-  
ten ja lämpökapasiteetin muutosten mittaamisessa.  
Kehitelyjä menetelmiä on käytetty havainnoitaessa faa-  
sitransitioreitin valintaa ja eri tekijöiden vaikutusta  
siihen. *Transitioreittejä* IV-, III- ja II-faasin välil-  
lä erilaisin variaatioin havaittiin kymmenen. *Kosteuden  
määrä* ei vaikuttanut reitinvalintaan: näytteet saat-  
toivat kulkea mitä reittiä tahansa riippumatta veden  
konsentraatiosta. *Kosteuden väheneminen* II-faasin  
esiintymislämpötilassa vaikutti IV -> II -transition  
muuttumiseen IV -> III -transitioksi. *Kosteuden li-  
säämisellä* on saman suuntainen vaikutus. Muita transi-  
tioreitin valintaan vaikuttavia tekijöitä olivat *jäähdy-  
tysnopeus* näytteen valmistuksessa, *näytteen ikä* ja  
yleensä kaikki tekijät, joiden yleensä tiedetään vaikut-  
tavan kiteisten aineiden *järjestäytymisasteeseen*. Hyvin  
järjestäytyneet näytteet kulkisivat tämän mukaan IV <=>  
II -reittiä ja huonommin järjestäytyneet IV <=> III <=>  
II -reittiä. Järjestäytymisastetta yritettiin määrittää  
*RPD:lla, <sup>1</sup>H-NMR:lla ja Raman-spektroskoopilla* huonoin  
tuloksin. *Lähitulevaisuudessa* aloitetaan <sup>17</sup>O- ja <sup>15</sup>N-  
*NMR-mittaukset* ja jatketaan *Raman-mittauksia* erotus-  
kyvyltään paremmilla laitteistoilla. Ammoniumnitraatin  
kidefaasitransitioden kineettisiä tekijöitä selvitet-  
tiin alustavasti. Tähänkin aiheeseen palataan jatko-  
tutkimuksissa lähinnä *isotermisinä DSC-mittauksina*.



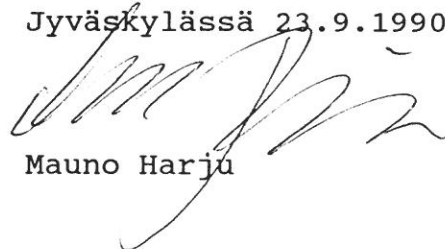
## ESIPUHE

Tämä lisensointityö on tehty Jyväskylän yliopiston Kemian laitoksen Epäorgaanisen ja analyyttisen kemian osastolla. Se kuuluu osana projektiin "Kiteytymismekanismien hallinta rakeisten suolaseosten tuotannossa" (KIHARA). Projekti on tavoitetutkimushanke, jonka rahoittaa TEKES ja Kemira Oy. Projektin tavoitteena on ammoniumnitraattia sisältävien lannoitteiden käyttäytymisen syvällinen ymmärtäminen.

Työn ohjaajana on toiminut prof. Jussi Valkonen (JY). Hänen lisäksi ovat säännöllisesti kokoontuneeseen projektiryhmään kuuluneet Robert Perander, Juhani Poukari, Heikki Hero ja Harri Kiiski Kemira Oy:stä ja Mauno Harju JY:sta. Kokouksiin osallistuivat aktiivisesti myös tutkijat Eija Kestilä ja Jari Lehto JY:sta. Viimeksi mainittujen osuus tutkimusryhmän jäsenenä kokeellisessa työssä oli huomattava. Edellä erikseen mainituille henkilöille, projektin mahdollistaneille rahoittajille ja niille tutkimuslaitoksille, joissa työn aikana vierailin, sekä Jyväskylän yliopiston Kemian laitoksen henkilökunnalle haluan ilmaista kiitollisuuteni saamastani avusta, avustuksista ja muusta tuesta.

Prof. Valkosen lisäksi on työn tarkastajana toiminut FL Kari Hyvönen Kemira Oy:stä. Hänelle esitän lämpimät kiitokseni rakentavasta ja asiantuntevasta kritiikistä.

Jyväskylässä 23.9.1990



Mauno Harju

SISÄLLYSLUETTELO

ESIPUHE . . . . .	i
SISÄLLYS . . . . .	ii
I KIRJALLINEN OSA	
1 JOHDANTO . . . . .	1
2 AMMONIUMNITRAATIN HISTORIAA . . . . .	2
3 AMMONIUMNITRAATIN KEMIAA . . . . .	4
3.1 Ammoniumnitraatin teollinen valmistus . . . . .	4
3.1.1 Valmistusreaktiot . . . . .	4
3.1.2 Teolliset prosessit . . . . .	4
3.1.2.1 Neutralointi . . . . .	5
3.1.2.1.1 Kiehumispisteen alapuolella toimivat reaktorit . . . . .	5
3.1.2.1.2 Kiehumispisteessä toimivat reaktorit . . . . .	5
3.1.2.1.3 Kiehumispisteen yläpuolella toimivat reaktorit . . . . .	6
3.1.2.2 Konsentroidi . . . . .	6
3.1.2.3 Tuotteen loppukäsittely . . . . .	8
3.1.2.3.1 Prillaus . . . . .	9
3.1.2.3.2 Rakeistus . . . . .	9
3.2 Ammoniumnitraatin kemialliset reaktiot . . . . .	14
3.2.1 Termiset hajoamisreaktiot . . . . .	14
3.2.2 Hajoamista katalysoivat ja inhiboivat yhdisteet . . . . .	15
3.2.3 Ammoniumnitraatin hapetusreaktiot . . . . .	16
4 AMMONIUMNITRAATIN KIDEFAASIEN RAKENTEET . . . . .	17
4.1 Johdanto . . . . .	17
4.2 Ammoniumnitraatin kiderakenteiden määrittämisessä käytetyt menetelmät . . . . .	18
4.3 I-faasi . . . . .	20
4.4 II-faasi . . . . .	30
4.5 III-faasi . . . . .	37
4.6 IV-faasi . . . . .	42
4.7 V-faasi . . . . .	45
4.8 VI- ja VII-faasi . . . . .	53
4.9 Ammoniumnitraatin kidefaasirakenteiden yhteenveto . . . . .	53

5	AMMONIUMNITRAATIN KIDEFAASITRANSFORMAATIO	55
5.1	Ammoniumnitraatin kidefaasitransitioiden havaitseminen	55
5.1.1	Kalorimetriset menetelmät	55
5.1.2	Optiset menetelmät	56
5.1.3	Magneettiset menetelmät	56
5.1.4	Dilatometrit	58
5.1.5	Sähkönjohtavuus	58
5.1.6	Diffraktiomenetelmät	61
5.1.7	Raman- ja IR-spektroskopia	62
5.2	Faasitransitiot	64
5.2.1	Faasitransitioreitit	64
5.2.2	Transitioreitin valintaan vaikuttavat tekijät	66
5.2.3	Faasitransitioiden tapahtumislämpötilat	69
5.2.3.1	VII $\Leftrightarrow$ V -transitiot	69
5.2.3.2	V $\Leftrightarrow$ IV -transitiot	69
5.2.3.3	IV $\Leftrightarrow$ III -transitiot	70
5.2.3.4	III $\Leftrightarrow$ II -transitiot	70
5.2.3.5	II $\Leftrightarrow$ I -transitiot	70
5.2.3.6	I $\Leftrightarrow$ sula -transitiot	70
5.2.3.7	V $\Leftrightarrow$ II -transitiot	70
5.2.3.8	IV $\Leftrightarrow$ II -transitiot	71
5.3	Faasitransitiomekanismit	71
5.3.1	II $\Leftrightarrow$ I -transitiot	72
5.3.2	III $\Leftrightarrow$ II -transitiot	72
5.3.3	IV $\Leftrightarrow$ III -transitiot	74
5.3.4	IV $\Leftrightarrow$ II -transitiot	75
5.3.5	V $\Leftrightarrow$ IV -transitiot	75
5.3.6	VII $\Leftrightarrow$ V -transitiot	75
5.3.7	I $\Leftrightarrow$ sula -transitiot	76
5.3.8	V $\Leftrightarrow$ II -transitiot	76
6	AMMONIUMNITRAATIN KIDEFAASITRANSITIOIDEN TERMODYNA- MIKKA	77
6.1	Ionisten yhdisteiden kidefaasitransitioiden termodynamiikka	77
6.1.1	Faasitransitioiden luokittelu termodynaamiselta pohjalta	77
6.1.2	Faasitransitioiden termodynaamiset yhtälöt	80
6.1.3	Faasitransitioiden hystereesi	82
6.2	Ammoniumnitraatin kidefaasitransitioiden termodynamiikka	82
7	AMMONIUMNITRAATIN KIDEFAASITRANSITIOIDEN KINETIIKKA	89
7.1	Ammoniumnitraatin kidefaasitransitioiden kinetiikka kirjallisuudessa	89
7.2	Tutkimusmenetelmät	89
7.2.1	Dilatometri	89
7.2.2	DTA	92
7.2.3	Muut kineettisissä mittauksissa käytetyt menetelmät	93

7.3	Ammoniumnitraatin ja joidenkin sen binääristen seosten kinetiikka . . . . .	94
7.3.1	IV $\Leftrightarrow$ III -transition kinetiikan matemaattiset mallit . . . . .	94
7.3.2	Näytteen säilytyslämpötilan ja -ajan vaikutus IV $\Leftrightarrow$ III -transition kinetiikkaan . . . . .	95
7.3.3	Ammoniumnitraatin binääristen systeemien IV $\Leftrightarrow$ III -transitiokinetiikka . . . . .	99
7.3.4	IV $\Leftrightarrow$ II -transition kinetiikka . . . . .	102
7.4	III $\Leftrightarrow$ II -transition kinetiikka . . . . .	102
7.5	II $\Leftrightarrow$ I - transition kinetiikka . . . . .	110
7.6	I $\Leftrightarrow$ sula -transition kinetiikka . . . . .	110
7.7	Yhteenveto ammoniumnitraatin kidefaasitransitioiden kinetiikasta . . . . .	110
8	YHTEENVETO . . . . .	111
	KIRJALLISUUS . . . . .	114



## II KOKEELLINEN OSA

1	JOHDANTO . . . . .	1
2	LAITTEET JA REAGENSIT . . . . .	2
3	MITTAUKSET, TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU . . . . .	5
	3.1 Näytteiden valmistus . . . . .	5
	3.2 Mittausmenetelmät . . . . .	6
	3.2.1 Kosteusmääritykset . . . . .	6
	3.2.1.1 Karl-Fischer-titraukset . . . . .	6
	3.2.1.2 Kosteusmääritykset DSC:lla . . . . .	8
	3.2.1.3 Kosteuden määrittämisen termogravimetrillä . . . . .	10
	3.2.2 Röntgenpulveridiffraktiomittaukset . . . . .	11
	3.2.3 DSC . . . . .	13
	3.2.3.1 DSC-laitteiston kalibrointi . . . . .	14
	3.2.3.2 Mittausnopeuksien vertailu . . . . .	14
	3.2.3.3 Upokasvertailut . . . . .	17
	3.3 Havaitut ammoniumnitraatin kidefaasitransitioreitit . . . . .	17
	3.3.1 Mahdolliset kidefaasitransitioreitit 10-100°C . . . . .	18
	3.3.2 DSC-grammien tulkinta . . . . .	19
	3.3.3 IV $\rightleftharpoons$ II -transitioiden jälki- piikit ja transitiomekanismi . . . . .	28
	3.3.4 Reitinvalintaan vaikuttavat tekijät . . . . .	32
	3.3.4.1 Uudelleenkiteytys . . . . .	32
	3.3.4.2 Veden konsentraation vaikutus . . . . .	32
	3.3.4.3 Vesipitoisuuden muutoksen vaikutus transitioreitin valintaan . . . . .	33
	3.3.5 Näytteen ikä . . . . .	45
	3.4 Kineettiset havainnot . . . . .	47
	3.4.1 Röntgenpulveridiffraktometri kineettisissä mittauksissa . . . . .	48
	3.4.2 DSC kineettisissä mittauksissa . . . . .	57
	3.5 Epäjärjestäytymisen tutkiminen . . . . .	58
	3.5.1 RPD-tutkimukset . . . . .	59
	3.5.2 <sup>1</sup> H-NMR . . . . .	59
	3.5.3 Mikrokalorimetrimittaukset . . . . .	62
	3.5.4 Raman-tutkimukset . . . . .	64
4	TYÖN YHTEENVETO . . . . .	66
	4.1 Epäjärjestäytyminen . . . . .	66
	4.2 Kinetiikka . . . . .	67
	4.3 Jatkotutkimuksen tarve . . . . .	67
	KOKEELLISEN OSAN KIRJALLISUUS . . . . .	69



I KIRJALLINEN OSA



Ammoniumnitraatille tunnetaan useita erilaisia kiderakenteita. Useat tekniset sovellukset, mm. käyttö lannoitteissa, on nostanut esiin noin 32°C:ssa tapahtuvan kidefaasitransition vaikutuksen käytettävän tuotteen fysikaalisiin ominaisuuksiin. Mainittu faasitransitio rikkoo lannoiterakeen ja vaikeuttaa näin tuotteen käsittelyä. Toinen tähän transitiioon liittyvä piirre on sen tapahtumisen huono ennustettavuus ja toistettavuus. Kirjallisuus esittelee erilaisia käsityksiä näytteen termisen historian ja kosteuden vaikutuksesta transition tapahtumiseen. Seuraavassa luotava kirjallisuuskatsaus pyrkii esittelemään tärkeimmät julkaisut ristiriitoinen ja ottaa perustellen jossain määrin kantaa eri vaihtoehtoihin.

Ammoniumnitraatin kidefaasitransitiotutkimukseen liittyvää kirjallisuutta on haettu on-line-hakuina ESA:n tietokannoista ja käsinhakuna CA:n viisi- ja kymmenvuotishakemistoista. Referoitu kirjallisuus on valittu toisaalta kattamaan mahdollisimman laajasti ammoniumnitraatin faasitransitiotutkimuksen koko kenttä ja toisaalta joillakin osa-alueilla on pyritty täyteen kattavuuteen.

Kirjallisuuskatsaus painottuu rakenteellisiin ja kineettisiin tekijöihin, jotka on esitelty kappaleissa 4 ja 7. Faasitransitiot, niiden termodynamiikka ja ammoniumnitraatin kemia saavat huomiota vain kokeellisen työn vaatimassa laajuudessa. Ammoniumnitraatin historia esitellään lyhyesti kirjoitelman alussa.

## 2 AMMONIUMNITRAATIN HISTORIAA

Ammoniumnitraatti on erittäin vesiliukoisena harvinainen luonnossa, minkä vuoksi sitä voidaan pitää ihmisen syntetisoimana yhdisteenä<sup>1</sup>. Synteesin suoritti ensimmäisenä v. 1659 saksalainen Glauber antamalla ammoniumkarbonaatin ja typpihapon reagoida keskenään.

1900-luvun alkuun saakka ammoniumnitraattia tuotettiin pääasiassa Chilen salpietarista tuotetusta typpihaposta ja ammoniakkin vesiliuoksesta, jota syntyi sivutuotteena kaasu- ja hiiliuuneissa. Lähtöaineiden ollessa epäpuhtaita myös tuote oli epäpuhdasta. BASF aloitti ammoniumnitraatin tuotannon Haber-Boschin-menetelmällä v. 1913. Raaka-aineena käytettiin nyt ilmaa, mikä laski huomattavasti tuotantokustannuksia ja mahdollisti suurten määrien tuottamisen kohtuullisilla kustannuksilla.

Perinteisesti ammoniumnitraattia on käytetty räjähdysaineissa. 1800-luvun alussa se korvasi kaliumnitraatin mustassa ruudissa. Sveitsiläisten kemistien kehittämät erilaiset räjähteet ja Nobelin kehittämä dynamiitti olivat pitkään valta-asemassa räjähdysainemarkkinoilla. Nykyisin siviilikäytössä olevissa räjähteissä ammoniumnitraattia käytetään eniten louhintaräjähteissä.

Ammoniumnitraatin käyttö lannoitteena alkoi 1900-luvun alussa, kun suuri kulutus ja maailmanpoliittiset tapahtumat pakottivat etsimään ammoniumsulfaatin ja natriumnitraatin tilalle uusia helpommin ja runsaammin saatavilla olevia typpiyhdisteitä. 1919 alkanut kehitys johti USA:ssa vähän paakkuuntuvaan ja hygroskooppisilta ominaisuuksiltaan riittävän hyvään tuotteeseen. Erittäin hyvänä piirteenä ammoniumnitraatissa pidettiin tuolloin sen kykyä toisaalta vapauttaa nitraattityppi nopeasti kasvien käyttöön ja toisaalta ammoniumtyypen hitaampaa vaikutusta.

Sotateollisuuden vähentäessä ammoniumnitraatin käyttöä aloitettiin USA:ssa FGAN:n (fertilizer-grade ammonium nitrate) valmistus. Rakeistettu tuote päällystettiin vahan ja saven seoksella paakkuuntumisen ja kosteuden vaikutusten minimoimiseksi. Eurooppaan laivattu tuote aiheutti lukuisia räjähdyksiä ja tulipaloja, minkä johdosta ammoniumnitraatin valmistus-, käsittely- ja varastointisäännöksiä kiristettiin. Vuonna 1946 kehitettiin Kanadassa prillausprosessi, jota seurasivat granulointi- ja spherodiserprosessit. Näitä kaikkia rakeenmuodostamismenetelmiä käytetään yhä.

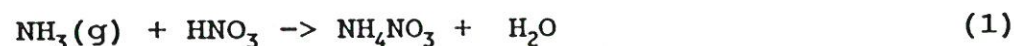
Typpilannoitteiden vuosikulutus kasvoi vuosien 1955 ja 1980 välillä 6,5 miljoonasta tonnista vuodessa 61 miljoonaan tonniin laskettuna tyypinä. Ammoniumnitraattilannoitteiden osuus tästä oli 25-35%. 1955-1975 kasvoi ammoniumnitraattilannoitteiden käyttö 1,7 miljoonasta tonnista vuodessa 13 miljoonaan tonniin.

### 3 AMMONIUMNITRAATIN KEMIAA

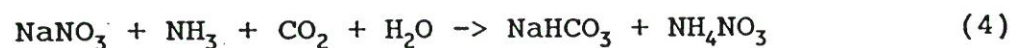
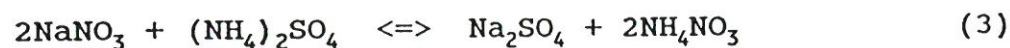
#### 3.1 Ammoniumnitraatin teollinen valmistus

##### 3.1.1 Valmistusreaktiot

Yleisin ammoniumnitraatin teollinen prosessi perustuu ammoniakkin ja typpihapon reaktioon<sup>2</sup>.



Muita käytössä olleita prosessireaktioita ovat<sup>2</sup>



Lisäksi lähtöaineena voidaan käyttää ammoniumkloridia, jonka reagoidessa typpihapon kanssa syntyy mm. klooria ja vetykloridia<sup>2</sup>.

Reaktio (1) on eksotermisen. Enthalpian muutoksen suuruus riippuu lähinnä typpihapon konsentraatiosta<sup>2</sup>. Ammoniumnitraatin muodostumislämpö on reaktion



mukaan laskettuna<sup>2</sup>  $\Delta H(298 \text{ K}) = -365.3 \text{ Jmol}^{-1}$ .

##### 3.1.2 Teolliset prosessit

Teollisissa prosesseissa ammoniumnitraatin valmistus käsittää edellä reaktion (1) mukaisen neutralointireaktion, sen jälkeisen liuoksen konsentroinnin ja konsentroidun ammoniumnitraatin jälkikäsitteilyn. Jälkikäsitteilyssä ammoniumnitraatti saatetaan helposti käsiteltävään muotoon, seulotaan ja mahdollisesti pinnoitetaan.



### 3.1.2.1 Neutralointi

Neutralointiprosessissa tapahtuu yhtälön (1) mukainen happoemäsreaktio. Se vaatii hyvän sekoituksen sekä pH- ja lämpötilakontrollin. Prosessit luokitellaan normaallipaineessa tapahtuvan reaktion tapahtumislämpötilan mukaan kiehumispisteen alapuolella, kiehumispisteessä tai sen yläpuolella toimiviin.

#### 3.1.2.1.1 Kiehumispisteen alapuolella toimivat reaktorit

Yleisin kiehumispisteen alapuolella toimiva reaktorityyppi on vacuum flash -neutraloija. Sen lämpötilan säätö perustuu uudelleen kierrätettävän aineen määrän säätelyyn. Kuvassa 3.1. on yksivaiheisen ja kuvassa 3.2. kolmivaiheisen reaktorin virtauskaavio<sup>3</sup>. Kolmivaiheisella neutraloijalla saavutetaan jopa 98 %:n väkevyys valmiissa ammoniumnitraattiliuoksessa.

Matalassa 60-75° C:n lämpötilassa tapahtuvan reaktion etuina ovat pienet korroosio-ongelmat, pieni materiaalihävikki ja turvallisuus. Vacuum flash -laitoksilla on suuret perustamiskustannukset ja myös energian kulutus on suuri. Energiaomavaraisuus on tosin mahdollista saavuttaa lämmön talteenotolla. Tällöin reaktorin lämpötila nousee 160-170°C:een, minkä seurauksena korroosio kiihtyy ja häviöt kasvavat.

#### 3.1.2.1.2 Kiehumispisteessä toimivat reaktorit

Pienentämällä uudelleenkierrätystä saadaan reaktorin lämpötila nousemaan 150-200°C:een<sup>3</sup>. Osa reaktiossa muodostuvasta vedestä höyrystyy ja poistuu reaktorista n. 100°C:n lämpöisenä. Höyryllä voidaan esilämmittää reaktoriin tuleva typpihappo. Menetelmällä saavutetaan 98 %:n väkevyys, sen kemiallinen hyötysuhde on hyvä ja materiaalihävikki pieni.

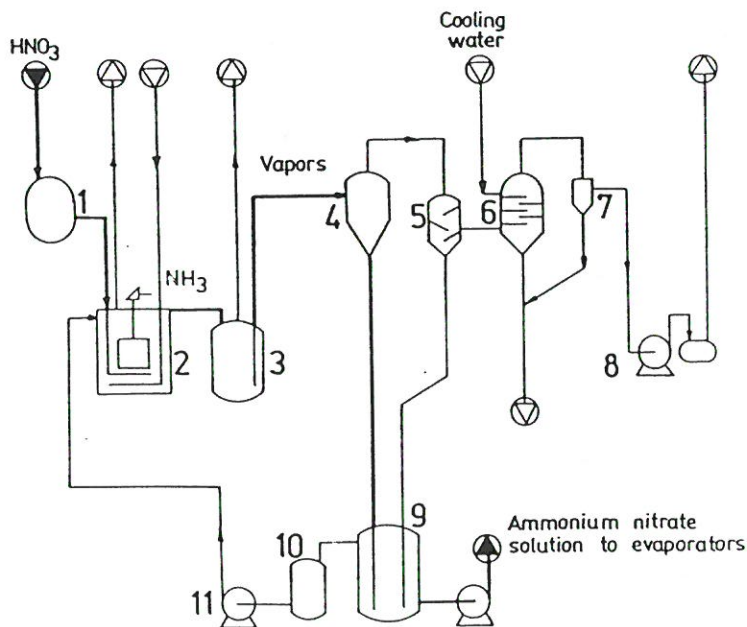
### 3.1.2.1.3 Kiehumispisteen yläpuolella toimivat reaktorit

Korkean lämpötilan reaktoreissa ei käytetä kierrätystä. Usein paine nostetaan 2-6 bariin ja lämpötila 180°C:een. Muodostuvalla höyryllä voidaan esilämmittää reaktoriin tulevat kemikaalit ja myös haihdutin, johon reaktiotuote johdetaan. Korkea paine ja lämpötila lisäävät korroosiota ja materiaalihävikkiä.

### 3.1.2.2 Konsentointi

Riippuen prosessista on neutraloinnista tulevan tuotteen konsentraatio 75-98 %<sup>3</sup>. Rakeistaminen vaatii 95 % ja prillaus 99,5-99,7 % sulan. Sulan väkevöinti voidaan tehdä ilmakehän paineessa, vakuumissa tai air-stripped-menetelmällä.

Kuvassa 3.3. on normaalipaineessa toimiva haihdutin. Se muodostuu ulkopuolelta lämmitettävästä U-putkikierukasta, jota seuraa höyryn erotin. Näitä haihduttimia on

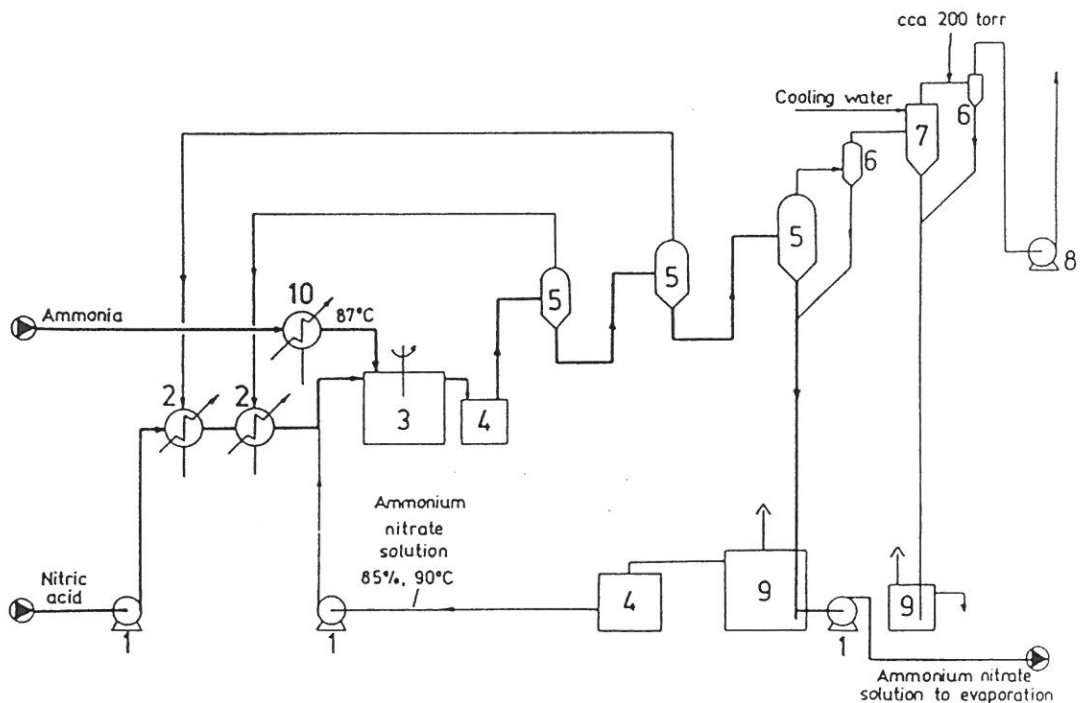


Kuva 3.1. Yksivaiheinen vacuum flash -neutraloiija<sup>3</sup>. (1) typpihapposäiliö, (2) neutraloiija, (3) välisäiliö, (4) flash -haihdutin, (5) knock out -rumpu, (6) barometrinen kondensoija, (7) knock out -rumpu, (8) vakuumpumppu, (9) barometrinen tiivistin, (10) ylivirtaus-säiliö kierrätystä varten ja (11) kierrätyspumppu.

käytetty laimeiden typpihappopitoisuuksien ja saatavilla olevan lämpöenergian vähyyden vaatiessa suurta haihdutuskapasiteettia.

Vakuumihaihdutinta käytettiin alunperin ilmakehän paineessa toimivien haihduttimien jatkeena. Niitä lämmitetään joko ulkopuolelta tai sisään asennetulla lämmittimellä. Kuvassa 3.4. on vakuumihaihdutin.

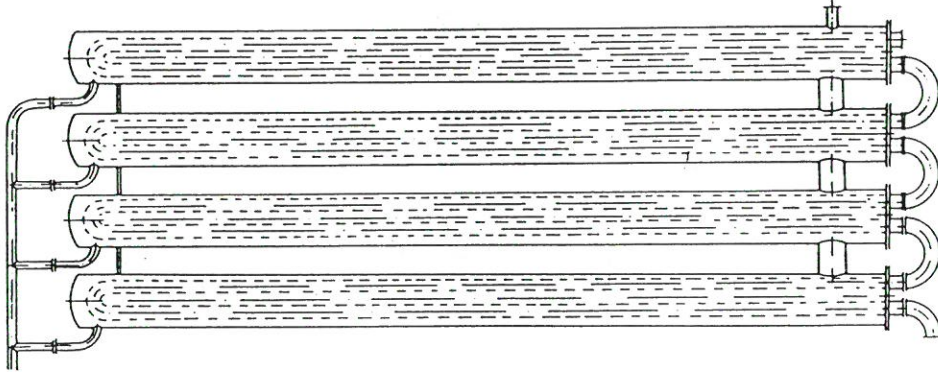
Filmihaihduttimet toimivat ilmakehän paineessa. Niihin puhalletaan kuumaa ilmaa, mikä laskee höyryn osapainetta ja mahdollistaa matalien lämpötilojen käytön, minkä vuoksi ne ovat turvallisia. Kuvassa 3.5. on filmihaihdutin.



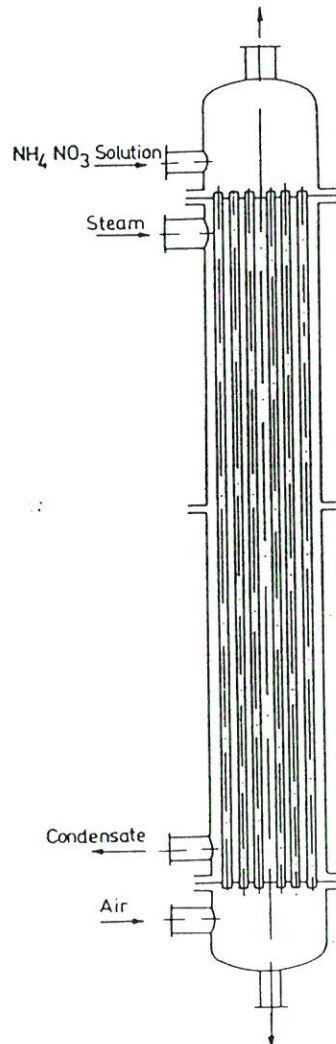
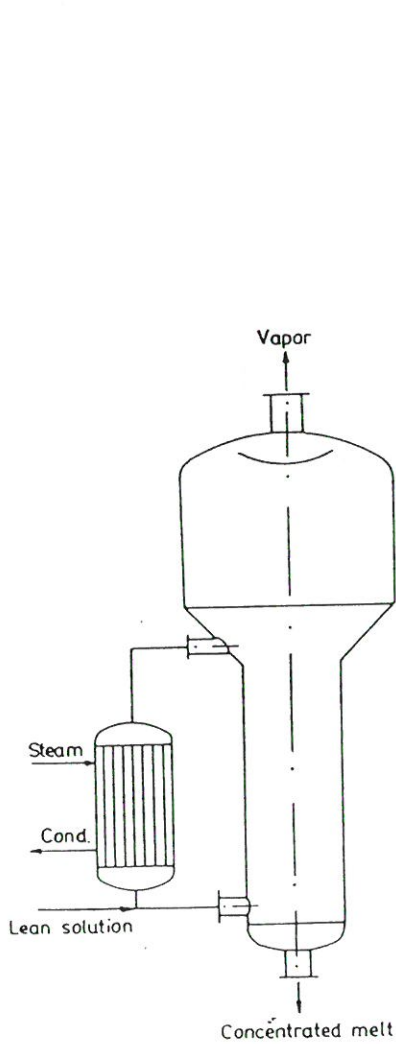
Kuva 3.2. Kolmivaiheinen vacuum flash -neutraloija<sup>3</sup>. (1) typpihappopumppu, (2) typpihapon esilämmitin, (3) neutraloija, (4) välisäiliö, (5) flash -haihdutin, (6) knock out -rumpu, (7) barometrinen kondensoija, (8) vakuumpumppu, (9) barometrinen tiivistin ja (10) ammoniakkin esilämmitin.

### 3.1.2.3 Tuotteen loppukäsittely.

Lannoitteena käytettävän ammoniumnitraatin käsittely jakelua ja käyttöä varten tapahtuu pääosin rakeistamalla tai prillaamalla yhdiste puhtaana tai täyteaineisiin sekoitettuna<sup>3</sup>. Jonkin verran valmistetaan myös neste-  
mäisiä lannoitteita.



Kuva 3.3. Normaalipaineessa toimiva haihdutin<sup>3</sup>.



Kuva 3.4. Vakuumihaihdutin<sup>3</sup>. Kuva 3.5. Filmihaihdutin<sup>3</sup>.

### 3.1.2.3.1 Prillaus

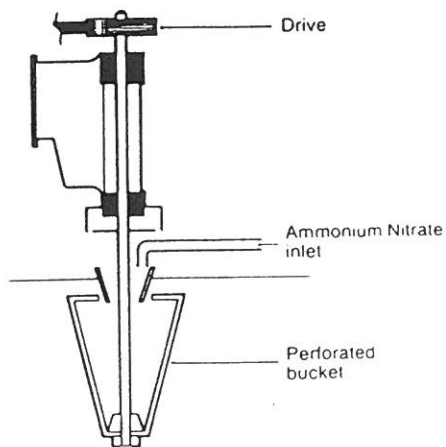
Prillausprosesissa sulaa ammoniumnitraattia lasketaan kuvan 3.6. mukaisen pyörivän korin läpi 40-60 m korkean torniin, johon puhalletaan alhaalta ilmaa<sup>4</sup>. Pudotessaan pisarat kiteytyvät jäähtyessään ja osin kuivaessaan. Kiteytyminen tapahtuu pisaran pinnalta alkaen. Johtuen sulan ja kiinteän ammoniumnitraatin tiheyden erosta muodostuu prilliin pieni kraateri. Kraaterin ja myös prillin kokoon vaikuttavat mm. tornin korkeus, puhallettavan ilman määrä, sulan lämpötila ja korin pyörimisnopeus<sup>3</sup>.

Prillauksessa käytetään 99,5 % sulatetta, jolloin tuote on kovaa ja vähähuokoista tai haluttaessa huokoisempi lopputuote 95 % sulatetta, jolloin prillit kuivataan prillauksen jälkeen<sup>3</sup>.

### 3.1.2.3.2 Rakeistus

Rakeistus voidaan teknisesti toteuttaa eri tavoilla. Saatavissa olevan ammoniumnitraattisulan väkevyys ja energian määrä ovat menetelmän valinnassa keskeisessä osassa.

Blungerrakeistimeen ohjataan sula ammoniumnitraatti ja mahdolliset täyteaineet kahden kierremäisen akselin väliin<sup>3</sup>. Rakeistimen jälkeen noin 3-6 % vettä sisältävät rakeet kuivataan, jäähdytetään ja seulotaan.

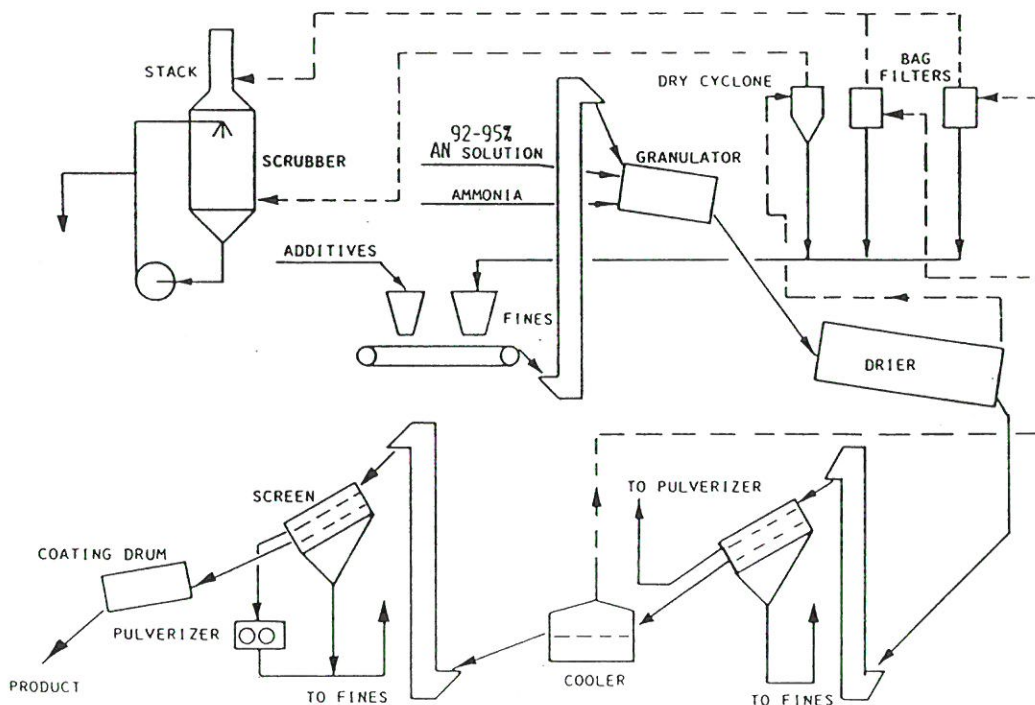


Kuva 3.6. Pyörivä pisarointikori<sup>4</sup>.



Rumpurakeistin muodostuu rummusta, johon valmiiksi sekoitetut raaka-aineet ohjataan sulana tai slurryna. Rakeet saavat pyöreän muotonsa liikkuessaan pitkin pyörivän rummun seiniä<sup>3</sup>. Kuvassa 3.7. on Norsk Hydro Fertilizer Ltd:n käyttämän rumpurakeistinprosessin kaavakuva<sup>5</sup>.

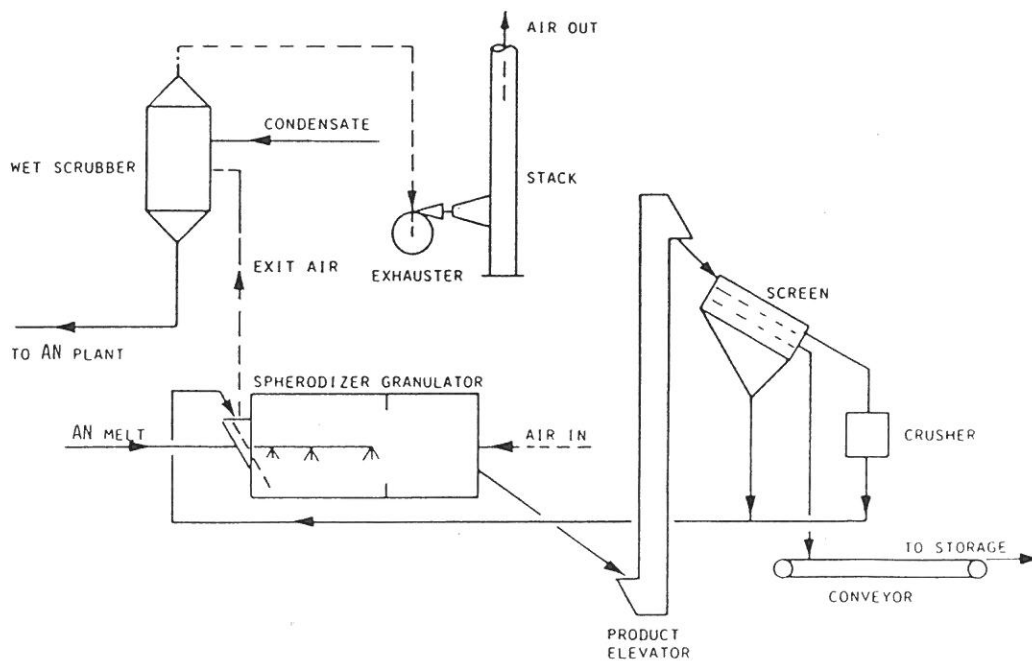
Spherodizerrakeistin muistuttaa ulkoisesti rumpurakeistinta. Erona on rummun sisäseinillä olevat siivet, jotka nostavat rakeita rummun yläosaan. Pudotessaan alaosaan rakeet kulkevat hienojakoisen sulasuihkun läpi ja saavat näin uuden ammoniumnitraattikerroksen pintaansa. Spherodizeriin puhallettava kuuma ilma kuivaa muodostuneen kerroksen heti eikä muuta kuivausta tarvita. Rakeistuksen jälkeen rakeet jäähdytetään ja seulotaan esimerkiksi kuvan 3.8. mukaisessa prosessissa<sup>5</sup>.



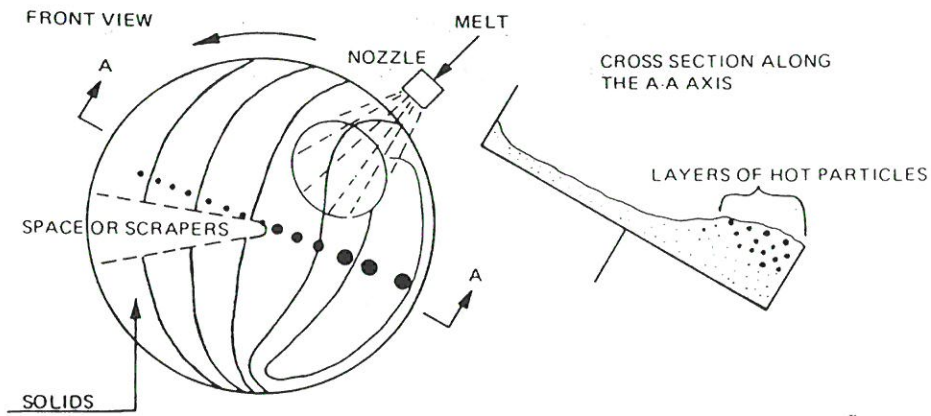
Kuva 3.7. Norsk Hydro Fertilizers Ltd:n rumpurakeistinprosessin kaavio<sup>5</sup>.

Teknisesti yksinkertaisin rakeistin on lautasrakeistin. Se muodostuu vakionopeudella pyörivästä lautasmaisesta levystä, johon sulaa syötetään<sup>5</sup>. Suurimmat lautasrakeistimet ovat läpimitaltaan 5 m. Kuvassa 3.9. näkyy lautasrakeistimen periaate ja kuvassa 3.10. Norsk Hydron käyttämä lautasrakeistinprosessi<sup>5</sup>. Käytettävän sulan kosteus on suurimmillaan 0,5 %.

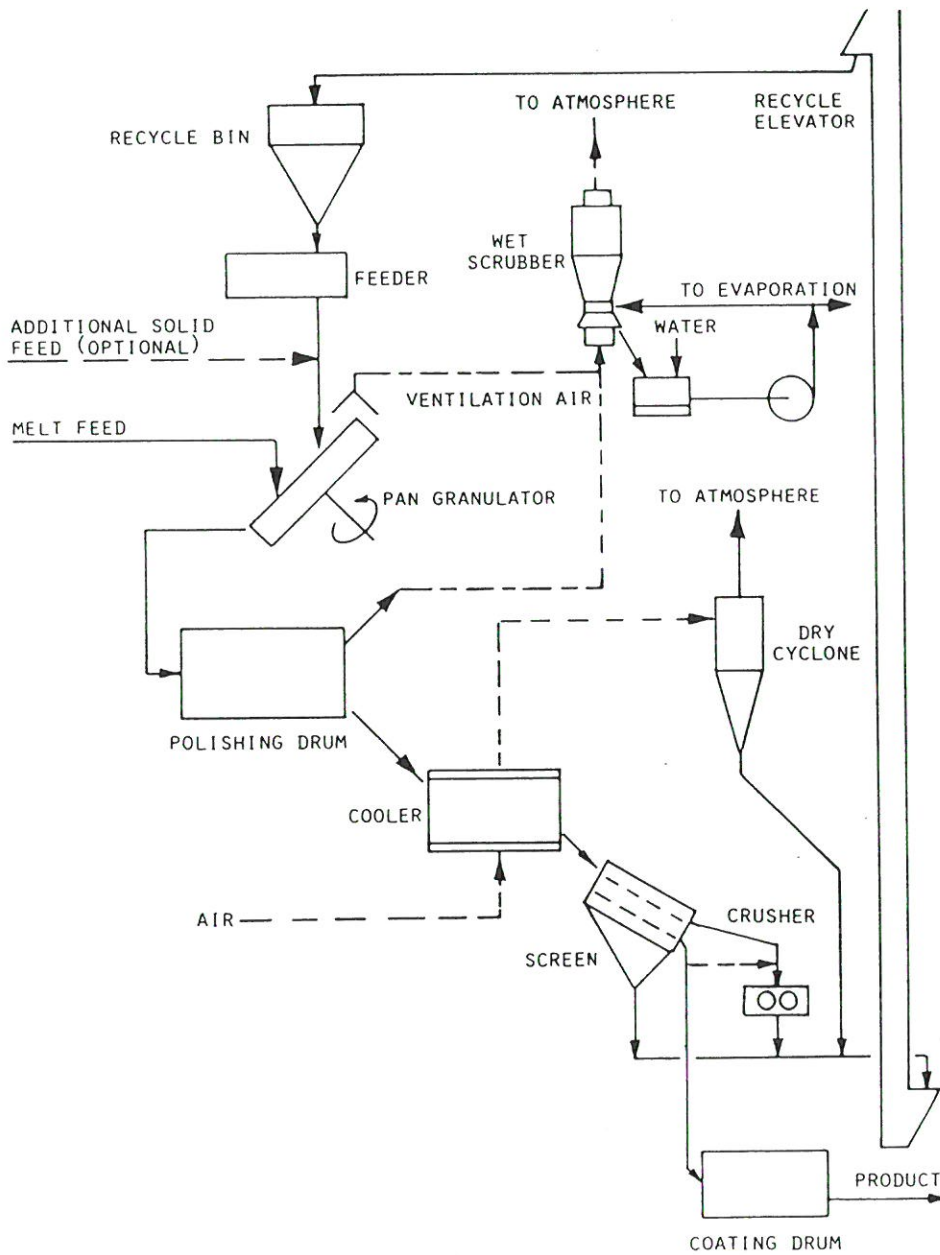
Uusin rakeistinmalli on leijupetirakeistin<sup>5</sup>. Kuvassa 3.11. esitetään NSM:n käyttämän leijupetirakeistimen kaavakuva. Rakeistimeen syötetään sulaa ammoniumnitraattia voimakkaassa ilmavirtauksessa leijuvien rakeiden pintaan. Rakeet kuivavat heti. Kuvassa 3.12. on NSM:n leijupetirakeistinprosessin kaavio<sup>5</sup>.



Kuva 3.8. Erään spherodizerprosessin kaavio<sup>5</sup>.

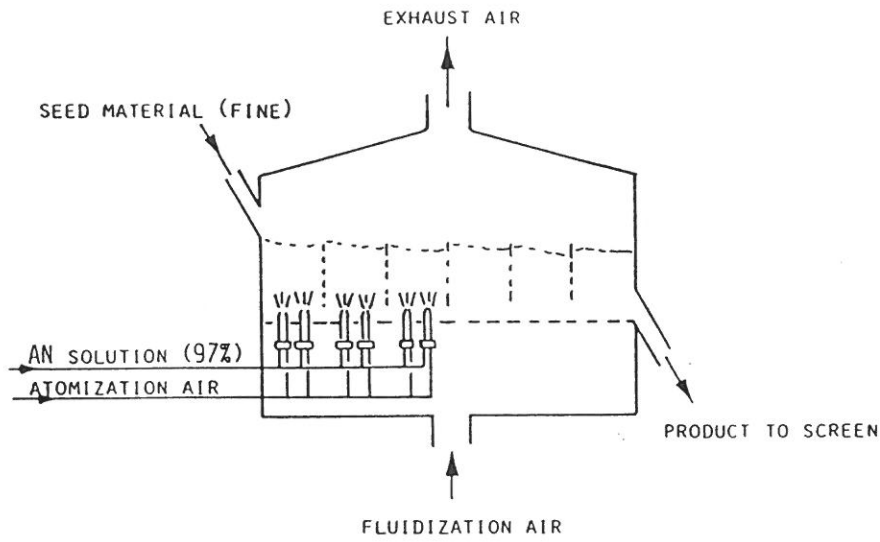


Kuva 3.9. Lautasrakeistin<sup>5</sup>. Oikealla poikkileikkaus A-A-akselilta.

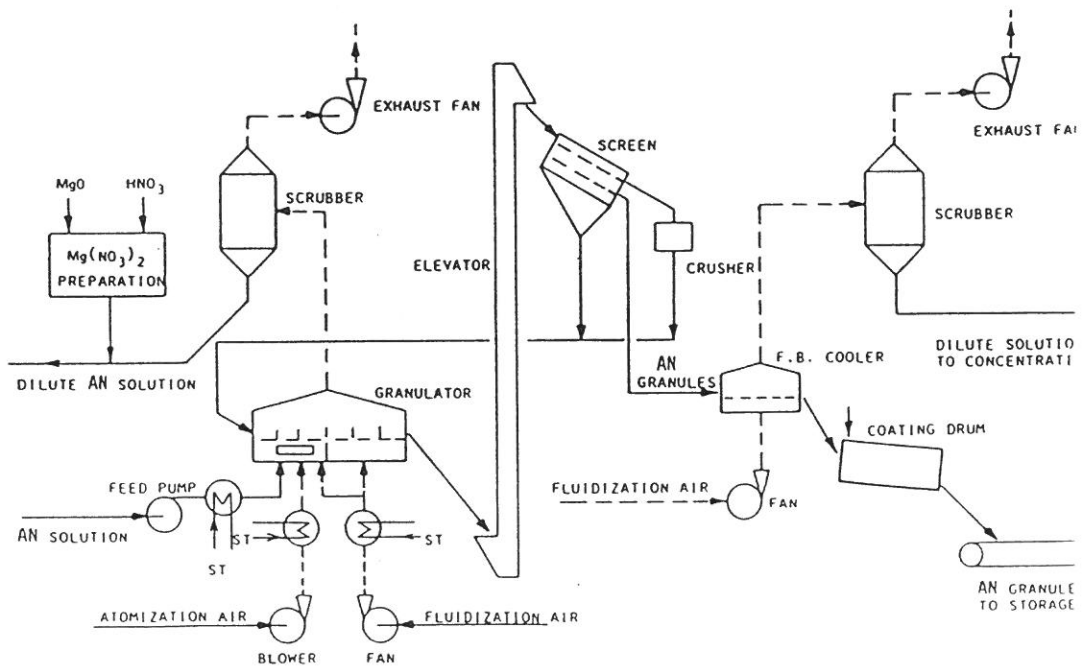


Kuva 3.10. Norsk Hydro Fertilizers Ltd:n lautasrakeistinprosessin kaavio<sup>5</sup>.





Kuva 3.11. NSM:n käyttämä leijupetirakeistin<sup>5</sup>.



Kuva 3.12. NSM:n leijupetiprosessi<sup>5</sup>.

### 3.2 Ammoniumnitraatin kemialliset reaktiot

Ammoniumnitraatin kemiallisista reaktioista käsitellään tässä lähinnä termisiä hajoamisreaktioita. Ne ovat tutkimustyön kannalta tärkeitä näytteiden käsittelytapoja valittaessa: hajotessaan ammoniumnitraatti tuottaa vettä, mikä mm. vaikeuttaa kosteusmäärityksiä. Räjäh-dysainesovellusten kannalta tärkeimmät reaktiot ovat hapetusreaktioita orgaanisten yhdisteiden kanssa<sup>6</sup>. Ammoniumnitraatin hajoamiseen johtavien reaktioiden lisäksi merkittäviä ovat erilaisten kaksoissuolojen muodostuminen ja kompleksin syntyminen<sup>6</sup>.

#### 3.2.1 Termiset hajoamisreaktiot

Ammoniumnitraatti hajoaa kuumennettaessa taulukon 3.1. mukaisilla reaktioilla<sup>6</sup>. Kaikki luetellut reaktiot voivat tapahtua yhtäaikaan, mutta lämpötilassa 170–250°C on reaktio (1) vallitseva. Kun lämpötila nousee, saa reaktio (2) enemmän merkitystä, kunnes noin 300°C:ssa alkavat reaktiot (3)–(6). Reaktio (7) tapahtuu platinan ja kaasumaisen HNO<sub>3</sub>:n läsnäollessa.

Taulukko 3.1. Ammoniumnitraatin tärkeimmät hajoamisreaktiot<sup>6</sup>. H on ilmoitettu vakiopaineessa 25°C:ssa.

Reaktio	$\Delta H$ kJ/mol	
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HNO}_3$	+185.5	(1)
$\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	-36.6	(2)
$2\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons 2\text{N}_2 + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	-117.3	(3)
$2\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$	-27.5	(4)
$3\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons 2\text{N}_2 + \text{N}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$	-	(5)
$4\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons 3\text{N}_2 + 2\text{NO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	-92.3	(6)
$5\text{NH}_4\text{NO}_3 \rightleftharpoons 4\text{N}_2 + 2\text{HNO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$	-122.3	(7)

### 3.2.2 Hajomista katalysoivat ja inhiboivat yhdisteet

Veden ammoniumnitraatin termistä hajoamista katalysoivasta vaikutuksesta ollaan kirjallisuudessa eri mieltä<sup>6</sup>. Yleisimmin vallitseva mielipide on, että jo pienikin määrä vettä katalysoi hajoamisreaktioita. Hajoamisessa syntyy aina vettä, minkä vuoksi reaktio kiihtyy alkuun päästyään: puhutaankin veden autokatalyyttisestä vaikutuksesta. Absoluuttisen kuivan ammoniumnitraatin uskotaan kestävän 300°C:n lämpötila hajoamatta, mutta pienen vesimäärän lisääminen aiheuttaa hajoamista jo 180°C:ssa. Toisaalta on myös esitetty, että vesi saattaa inhiboida hajoamisreaktioita.

Typpihapolla ja ammoniakilla on ammoniumnitraatin hajoamista katalysoiva vaikutus<sup>6</sup>. Jos nämä helposti kaasuuntuvat yhdisteet eivät pääse pakenemaan, toimivat ne veden tapaan autokatalyyttisesti. Myös muilla hapoilla on havaittu olevan katalysoiva vaikutus.

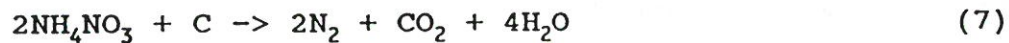
Kloridit katalysoivat ammoniumnitraatin hajoamista pienillä pitoisuuksilla<sup>6</sup>. Kun niitä lisätään yli 10 %, saattaa ammoniumnitraatissa kuumasta alkusyntytyksestä käynnistyä "cigar burning" -nimellä tunnettu hidas hajoamisreaktio. Bromidit ja iodidit vaikuttavat kuten kloridit<sup>6</sup>. Fluoridien ei ole havaittu kiihdyttävän reaktioita<sup>6</sup>.

Kromin, sinkin, mangaanin, kuparin, nikkelin ja koboltin yhdisteiden on myös havaittu kiihdyttävän ammoniumnitraatin hajoamista<sup>6</sup>.

Urean tunnetaan inhiboivan ammoniumnitraatin hajoamista<sup>6</sup>. Toisaalta ammoniumnitraatti stabiloi herkästi hajoavaa ureaa. Inhiboiva vaikutus on maksimissaan ureapitoisuuden ollessa 0,1-1 %.

### 3.2.3 Ammoniumnitraatin hapetusreaktiot

Ammoniumnitraatti tunnetaan voimakkaana hapettimena<sup>6</sup>. Hapettumisreaktiot toimivat perustana käytölle räjähteissä ja toisaalta aiheuttavat korroosio-ongelmia esim. betonirakenteissa. Ammoniumnitraatti rajoittaa orgaanisten yhdisteiden lisäämistä lannoitteisiin. Orgaaniset yhdisteet toimivat toisaalta katalyytteinä hajomisreaktioissa ja toisaalta reaktio



on eksoterminen  $\Delta H = -321.1 \text{ kJ/mol}$ , joten räjähdysvaara orgaanisen aineksen lisäyksen vuoksi olisi suuri.

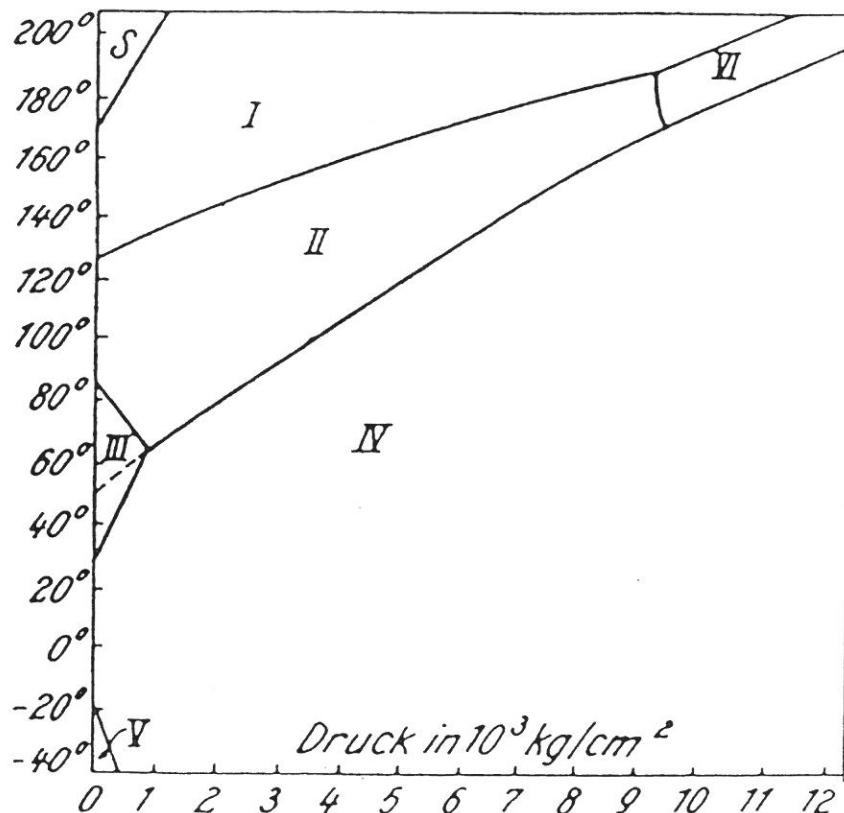
## 4 AMMONIUMNITRAATIN KIDEFAASIEN RAKENTEET

### 4.1 Johdanto

Ammoniumnitraatille tunnetaan kirjallisuudessa seitsemän erilaista kiderakennetta. Eri faasit ovat stabiileja normaalipaineessa taulukon 4.1. mukaisilla lämpötila-alueilla<sup>7,8</sup>. Kuvassa 4.1. on ammoniumnitraatin paine-lämpötila-faasidiagrammi kiinteän olomuodon faaseille I - VI ja sulalle<sup>9</sup>.

Taulukko 4.1. Ammoniumnitraatin kidefaasien stabiilit lämpötila-alueet<sup>7,8</sup>.

Faasi	T [K]	T [°C]
VII	- 170.2	- -103.0
VI	Esiintyy > 9000 kg/cm <sup>2</sup> :n paineessa	
V	170.2 - 255.2	-103.0 - -18.0
IV	255.2 - 305.5	-18.0 - 32.3
III	305.5 - 357.4	32.3 - 84.2
II	357.4 - 398.4	84.2 - 125.2
I	398.4 - 442.7	125.2 - 169.5



Kuva 4.1. Ammoniumnitraatin paine-lämpötilafaasidiagrammi kiinteän olomuodon faaseille I - VI ja sulalle (S)<sup>9</sup>.



Kirjallisuudessa esitetään III-faasin vaativan esiintyäkseen kosteutta. Tämän on arveltu johtuvan suurista rakenteellisista eroista II- ja IV-faaseihin verrattuna<sup>10,11</sup>. Mahdollisena transitiomekanismina pidetään tällöin liukenemis-uudelleenkiteytymismekanismia. Toisaalta joissakin tutkimuksissa ei kosteutta pidetä ratkaisevana tekijänä III-faasin esiintymiselle<sup>12,13</sup>, vaan esitetään jopa päinvastoin sen puuttuvan kosteilla näytteillä<sup>14</sup>. Eri faasien välisiin transitiioihin ja niiden mekanismeihin palataan tarkemmin kappaleessa 5.

#### 4.2 Ammoniumnitraatin kiderakenteiden määrittämisessä käytetyt menetelmät

Ammoniumnitraatin kiderakenteiden määrittämisessä on käytetty seuraavia menetelmiä: röntgenpulveridiffraktio (RPD), yksikideröntgendiffraktio, infrapuna- (IR) ja Raman-spektroskopia, neutronipulveridiffraktio, yksikideneutronidiffraktio ja ydinmagneettinen resonanssispektroskopia (NMR).

RPD:lla on saatu ensimmäiset viitteet eri faasien rakenteista. Röntgensäteily siroaa vetyatomeista huonosti, minkä vuoksi ammoniumin orientaatioita eri rakenteissa ei ole osattu kuvata tarkasti. Tyypillisesti nitraatti-ioni sovitettiin eri faaseissa staattisesti epäjärjestäytyneeksi eri orientaatiovaihtoehtoihin, joita pyrittiin hallitsemaan tilastollisesti. Tähän malliin antoivat uutta valoa NMR-, rotaatio- ja värähtelyspektrien tulkinnot, joiden perusteella voitiin havainnoida nitraatti-ionin dynamiikkaa ja luoda malleja, joissa epäjärjestäytyminen esitettiin ionien heilailuna tiettyjen orientaatioiden välillä. Samalla tavalla on selvitetty myös ammoniumionin suuntautumista. Neutronidiffraktiolla on ratkaistu tarkimmin eri faasien kiderakenteet faasien dynaamisten ominaisuuksien rajoittamalla tarkkuudella: epäjärjestäytyneet faasit esitetään ioniheilailujen ääriasemien avulla tai näiden keskimääräisrakenteena.

Seuraavassa esitellään ammoniumnitraatin rakennetutkimusta huomioiden eri menetelmien toisiaan täydentävä tieto. Taulukkoon 4.2 on koottu uusimmat ja luotettavimpina pidetyt rakennetiedot kullekin faasille. Rakennetutkimukselle on ollut ominaista eri tutkijoiden antamat erilaiset rakennetiedot. Rakenteiden käsittelyn yhteydessä esitellään joitakin poikkeuksia nykyisin hyväksytyihin rakenteisiin.

Taulukko 4.2.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n eri faasien alkeiskoppien parametrit, kidejärjestelmät, avaruusryhmät ja yleinen järjestäytymisaste.

Faasi	Alkeiskoppi	Symmetria Avaruusryhmä	Järjestäytyminen	Viite
I	$a = 4,3655$ $Z = 1$	Kuutiollinen $Pm3m$	Epäjärj. ( $\text{NO}_3^-$ , $\text{NH}_4^+$ )	15
II	$a = 5,7193$ $c = 4,9326$ $Z = 2$	Tetragonaalinen $P4_2m$	Epäjärj. (O, H)	16
III	$a = 7,7184$ $b = 5,8447$ $c = 7,1642$ $Z = 4$	Ortorombinen $Pnma$	Epäjärj. (H)	17
IV	$a = 5,7574$ $b = 5,4394$ $c = 4,9298$ $Z = 2$	Ortorombinen $Pmmn$	Järj.	18
V	$a = 7,98$ $b = 8,0027$ $c = 9,8099$ $Z = 8$	Ortorombinen $Pccn$	Järj.	19
VI	Tuntematon			
VII	Tuntematon			

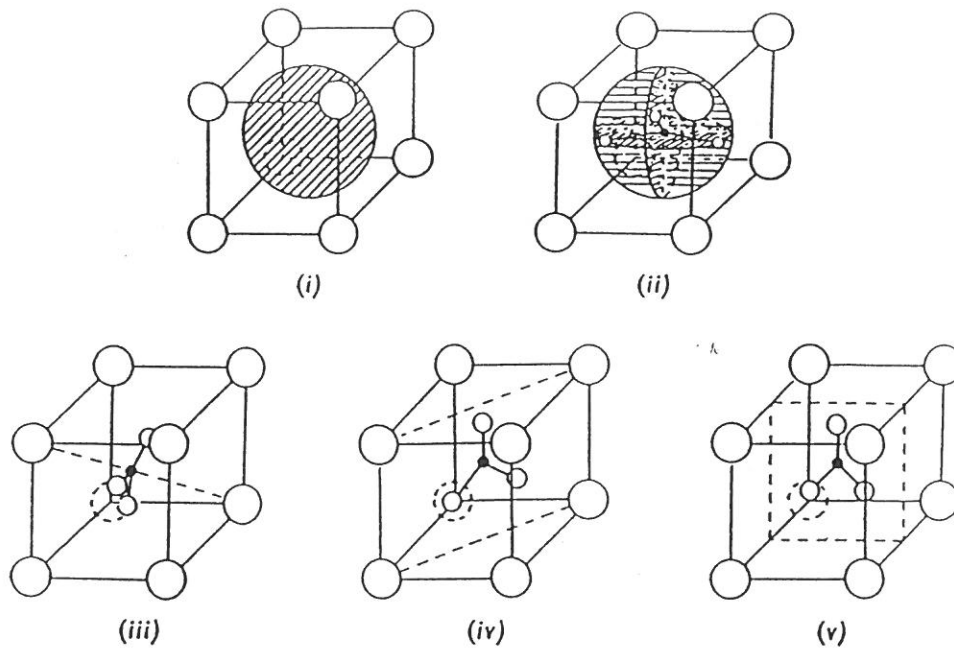
#### 4.3 I-faasi

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n I-faasin alkeiskopin ratkaisivat ensimmäisenä röntgenpulveridiffraktiolla Hendricks *et al.*<sup>7</sup>. Mittaus-tulosten perusteella saatujen paikkojen mukaan lasketut intensiteetit poikkeavat täysin kokeellisista ja, koska heijastuskulmia käyttämällä ei voi määrätä nitraattiha-pen sijaintia, tutkijat tekivät johtopäätöksen, että nitraatti-ionien happiatomit eivät voi olla kiinteillä paikoilla. He ehdottavat mallia, jossa nitraattihapet pyörivät vakio kulmanopeudella kolmessa dimensiossa, ja vaikka pitävätkin sitä liikaa yksinkertaistettuna, esittävät kuvan 4.2.i rakennekuvan, joka sopii jossain määrin heidän mittaustuloksiinsa. Toisena mallina Hendricks *et al.*<sup>7</sup> esittävät kuvan 4.2.ii mukaisen raken-teen, jossa nitraatti-ionit pyörivät alkeiskopin akse-leiden suuntaisissa tasoissa<sup>20</sup>. Tämä rakenne on tilas-tollisesti toimiva. Lisäksi tutkijat mainitsevat  $\text{Cl}^-$ -ionin liukenemisen  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :iin vain I-faasissa, mikä kuvaa kloridi-ionin ja pyörivän nitraatti-ionin ionisäteiden, 1,90 ja 2,35 Å, ja symmetrioiden yhteen sopivuutta.

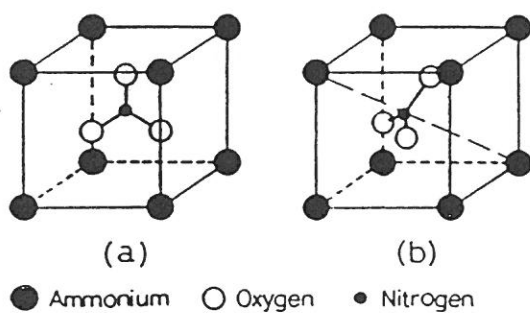
Shinnaka<sup>21</sup> on esittänyt edellä olevien mallien lisäksi mallit, joissa nitraatti-ionit ovat tietyllä todennäköi-syydellä (a) neljässä ekvivalentissa orientaatioissa, joista yksi on esitetty kuvassa 4.2.iii, (b) kuudessa ekvivalentissa orientaatioissa, joista yksi on kuvassa 4.2.iv tai (c) kahdessatoista ekvivalentissa orientaa-tiossa, joista yksi on kuvassa 4.2.v. Myöhemmissä tutkimuksissaan Shinnaka yhdessä Yamamoton<sup>22</sup> kanssa on päätyntä pitämään kahdentoista orientaation mallia par-haimpana ja lisänneet vielä mallin, jossa on kahdeksan orientaatiomahdollisuutta. Näitä malleja on esitetty kuvissa 4.3-4.6. Mittaukset on suoritettu diffuusilla röntgendiffraktiolla, jota tutkijat pitävät hyvänä mene-telmänä epäjärjestäytyneiden rakenteiden keskimääräis-rakenteen määrittämisessä. Yamamoto ja Shinnaka ovat laskeneet muotoilemiensa mallien perusteella ammonium-nitraatin I-faasille entropian arvot<sup>22</sup>. Nämä laskennal-liset arvot poikkeavat huomattavasti kalorimetrinen



mittausten antamista arvoista, joten annetut mallit eivät täysin vastaa todellista tilannetta.

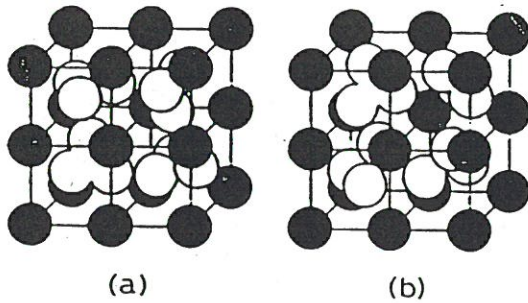


Kuva 4.2. Dynaamisen epäjärjestäytymismallin mukaiset alkeiskopit II-faasilla<sup>20</sup>. (i)  $\text{NO}_3^-$  ja  $\text{NH}_4^+$  vapaa pyöriminen. (ii)  $\text{NO}_3^-$ :n pyöriminen  $\langle 001 \rangle$  -akselin ympäri. (iii)  $\text{NO}_3^-$ -ryhmät kohtisuorassa  $\langle 111 \rangle$  -akseliin nähden neljän orientaation mallissa. (iv)  $\text{NO}_3^-$ -ryhmät kohtisuorassa  $\langle 110 \rangle$  -akseliin nähden kuuden orientaation mallissa. (v)  $\text{NO}_3^-$ -ryhmät kohtisuorassa  $\langle 100 \rangle$  -akseliin nähden kahdentoista orientaation mallissa. Iso avopallo =  $\text{NH}_4^+$ , pieni avopallo = O ja pieni musta pallo = nitraatin typpi.

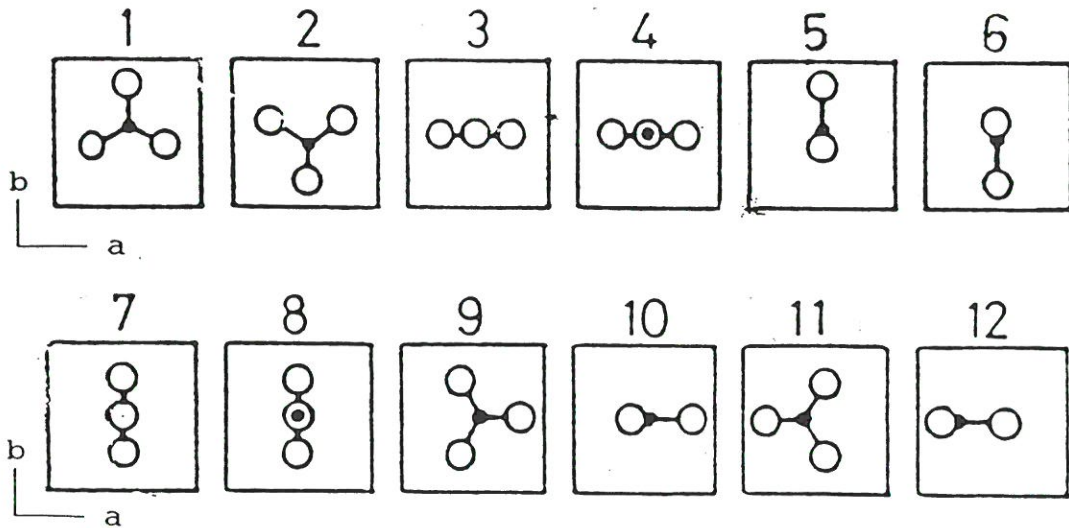


Kuva 4.3.  $\text{NO}_3^-$ -ionin orientaatiot kahdessa mallissa<sup>22</sup>.  
a) Yksi kahdentoista ekvivalentin orientaation orientaatioista. N:(0,5; 0,5; 0,5+v); O:(0,5; 0,5; 0,779+v), (0,5; 0,742; 0,36+v), (0,5; 0,258; 0,36+v); v=0,05.  
b) Yksi kahdeksan ekvivalentin orientaation orientaatioista. N:(x, -x, x); O:(u, -u, z), (u, -z, u), (z, -u, u); x=0,554; u=0,44; z=0,782.

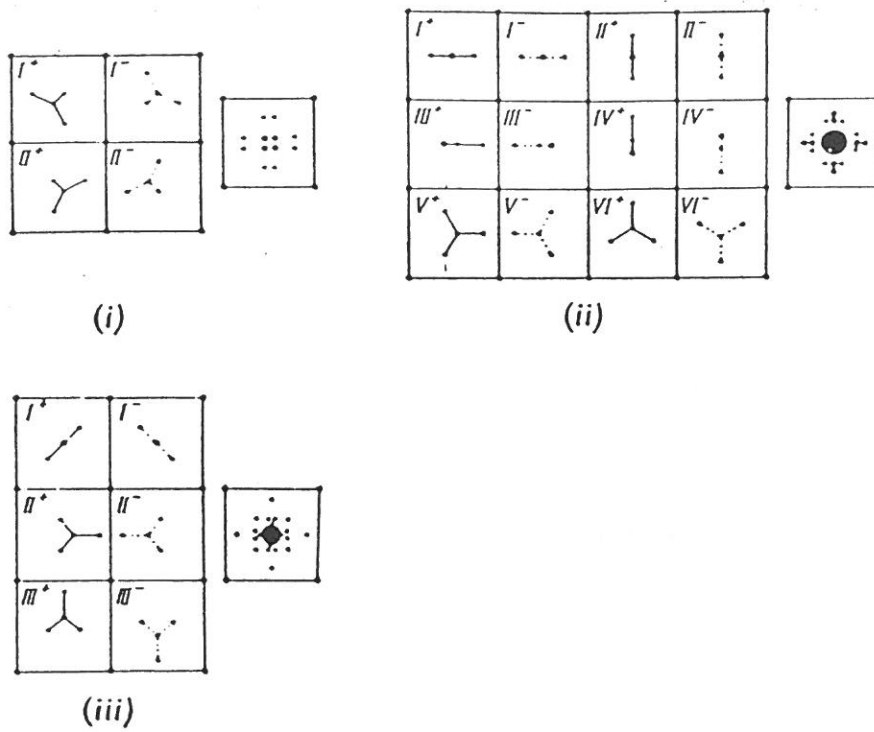
Canut-Amoros *et al.*<sup>20</sup> kuvasivat omien mittaustensa ja Hendricksin ja Shinnakan julkaisujen perusteella eri orientaatiovaihtoehdot kuvan 4.6 mukaisesti<sup>20</sup>. Kuvassa on esitetty eri orientaatiovaihtoehdot ja niiden vieressä Amoros *et al.*<sup>23</sup> mukaan simuloitu diffraktiokuvio. Kuvassa 4.7 on Shinnakan mittaama diffraktiokuvio<sup>20</sup>. Mittauksissa käytettiin optisten analogien menetelmää ja diffuusia röntgensirontaa. Voidaan havaita simuloitujen diffraktiokuvioiden ja mitatun kuvion yhtäläisyydet ja toisaalta poikkeavuudet.



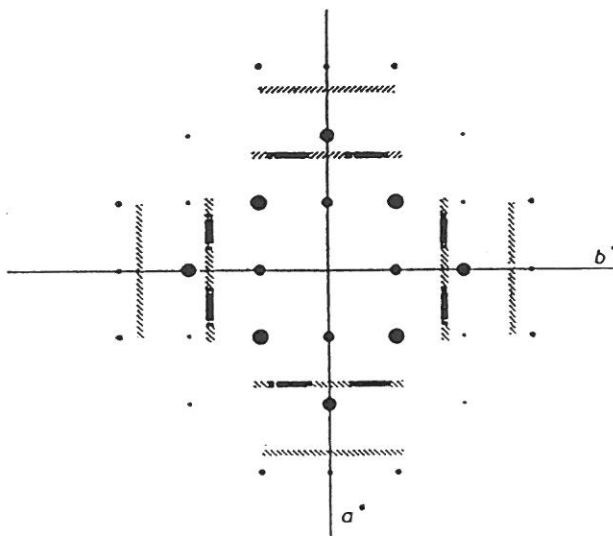
Kuva 4.4. Esimerkkejä tiiveimpien pakkausten aggregaateista<sup>22</sup>. a) Kahdentoista orientaation ja b) kahdeksan orientaation malli.



Kuva 4.5. Kahdentoista ekvivalentin orientaation projektiot [001] -tasoon<sup>22</sup>.



Kuva 4.6. Kolmen epäjärjestäytymismallin pohjana olevien erilaisten alkeiskoppien projektio (001)-tasoon<sup>20</sup>. Vasemmalla kussakin kuvassa eri orientaatiovaihtoehdot ja oikealla kunkin mallin mukainen simuloitu diffraktiokuvio. (i)  $\text{NO}_3^-$ -ryhmät kohtisuorassa  $\langle 111 \rangle$ -akseliin nähden. (ii)  $\text{NO}_3^-$ -ryhmät kohtisuorassa  $\langle 110 \rangle$ -akseliin nähden. (iii)  $\text{NO}_3^-$ -ryhmät kohtisuorassa  $\langle 100 \rangle$ -akseliin nähden.

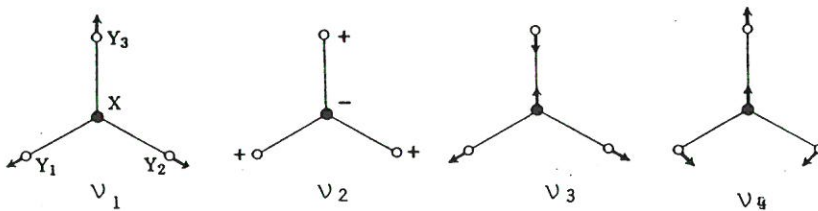


Kuva 4.7. Shinnakan mittaama ammoniumnitraatin I-faasin diffraktiokuvio<sup>20</sup>.

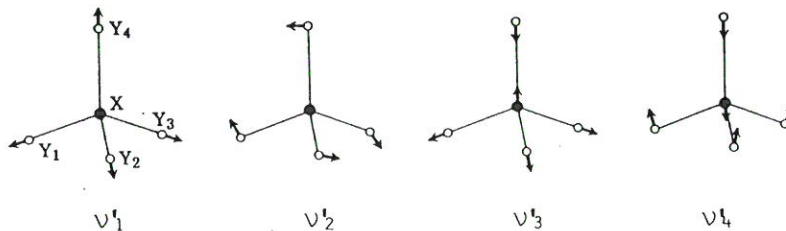
Infrapuna- ja Raman-spektroskooppisilla tutkimuksilla on selvitetty diffraktiotutkimusten avoimeksi jättämää kysymystä mahdollisesta dynaamisesta epäjärjestäytymisestä eli ionien heilumisesta tai pyörimisestä hilassa. Jatkossa käytetään ammonium- ja nitraatti-ionien sisäisistä normaalivärähtelyistä Herzbergin<sup>24</sup> merkintöjä:

- $\text{NH}_4^+$ :
- $\nu_1$  symmetrinen venytysvärähtely
  - $\nu_2$  kaksoisdegeneroitunut symmetrinen taivutusvärähtely
  - $\nu_3$  kolmoisdegeneroitunut epäsymmetrinen venytysvärähtely
  - $\nu_4$  kolmoisdegeneroitunut epäsymmetrinen taivutusvärähtely
- $\text{NO}_3^-$ :
- $\nu_1$  symmetrinen venytysvärähtely
  - $\nu_2$  tasosta pois suuntautunut taivutusvärähtely
  - $\nu_3$  kaksoisdegeneroitunut epäsymmetrinen venytysvärähtely
  - $\nu_4$  kaksoisdegeneroitunut epäsymmetrinen taivutusvärähtely.

Kuvassa 4.8 esitetään ammoniumin ja kuvassa 4.9 nitraatin vapaan ionin sisäiset normaalivärähtelyt<sup>25</sup>.



Kuva 4.8. Nitraatti-ionin normaalimoodit<sup>25</sup>.



Kuva 4.9. Ammoniumionin normaalimoodit<sup>25</sup>.

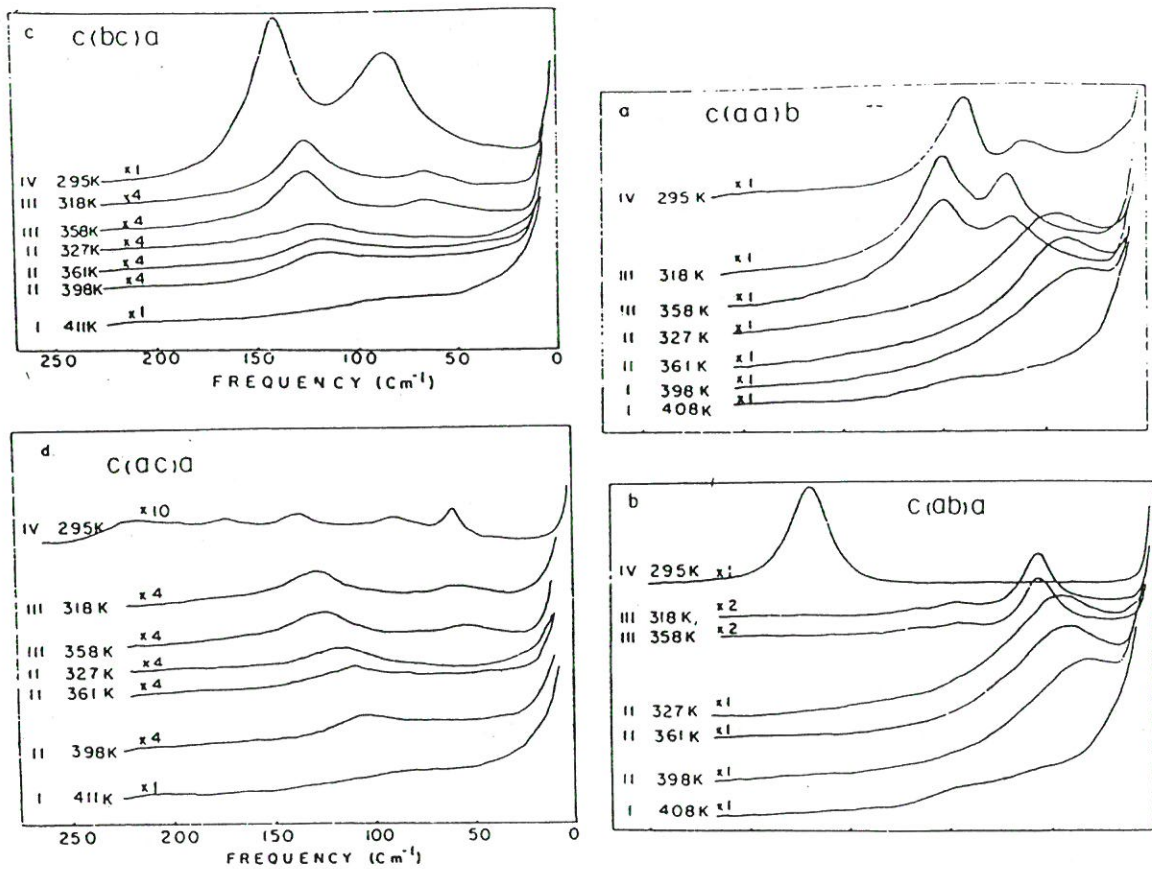
Tang ja Torrie<sup>26</sup> ovat mitanneet polarisoidut Raman-spektrit eri faaseille. Kuvissa 4.10-4.12 esitetään Tangin ja Torrien mittaamat eri faasien polarisoidut Raman-spektrit eri taajuusalueilla<sup>26</sup>. Piikkien taajuudet ja spektrien tulkinta ovat taulukossa 4.3<sup>26</sup>. I-faasille he ovat määrittäneet NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-ionille paikkasymmetriaksi C<sub>2v</sub>, minkä mukaan nitraatti-ionit pyörisivät hilassa melko vapaasti. Tämä tukee Shinnakan 12 orientaation mallia<sup>21</sup>. Raman-spektrien tulkintojen mukaan ammoniumionit voivat pyöriä hilassa lähes vapaasti.

Tangin ja Torrien mukaan I-faasissa ei nouse hilavärähtelymoodeja<sup>26</sup>. Akiyama *et al.*<sup>27</sup> eivät havainneet I-faasin lämpötila-alueella lainkaan Raman-aktiivisiä moodeja. Hilavärähtelymoodien puuttuminen sopii hyvin pyörimismalliin.

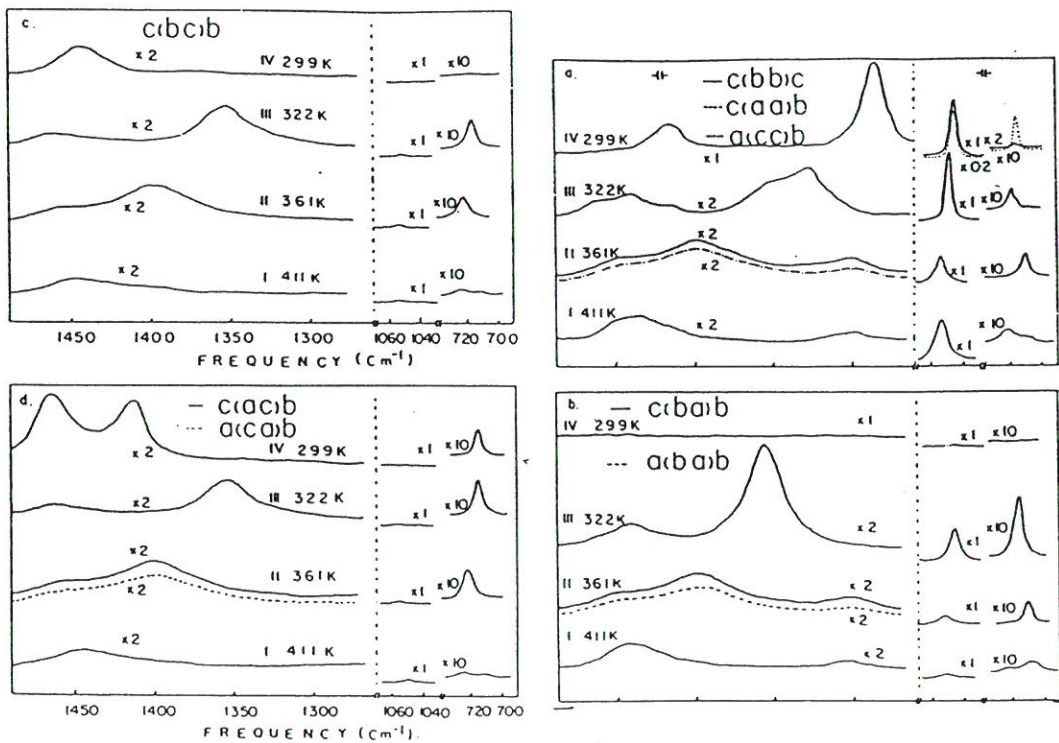
Viimeisimmin ammoniumnitraatin IR-spektrejä ovat mitanneet Fernandes *et al.*<sup>28</sup>. Kuvassa 4.13 on eri faasien spektrit 2000-4000 cm<sup>-1</sup> alueella. Taulukkoon 4.4 on koottu NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>:n I-V-faasien IR-taajuudet. Tutkimus tukee ammoniumnitraatin I-faasille esitettyjä rotaatiomalleja.

Myös NMR-tutkimukset todistavat ionien pyörivän hilassa<sup>29,30</sup>. NMR-tutkimukset perustuvat relaksaatioaikamittauksiin lämpötilan funktiona.



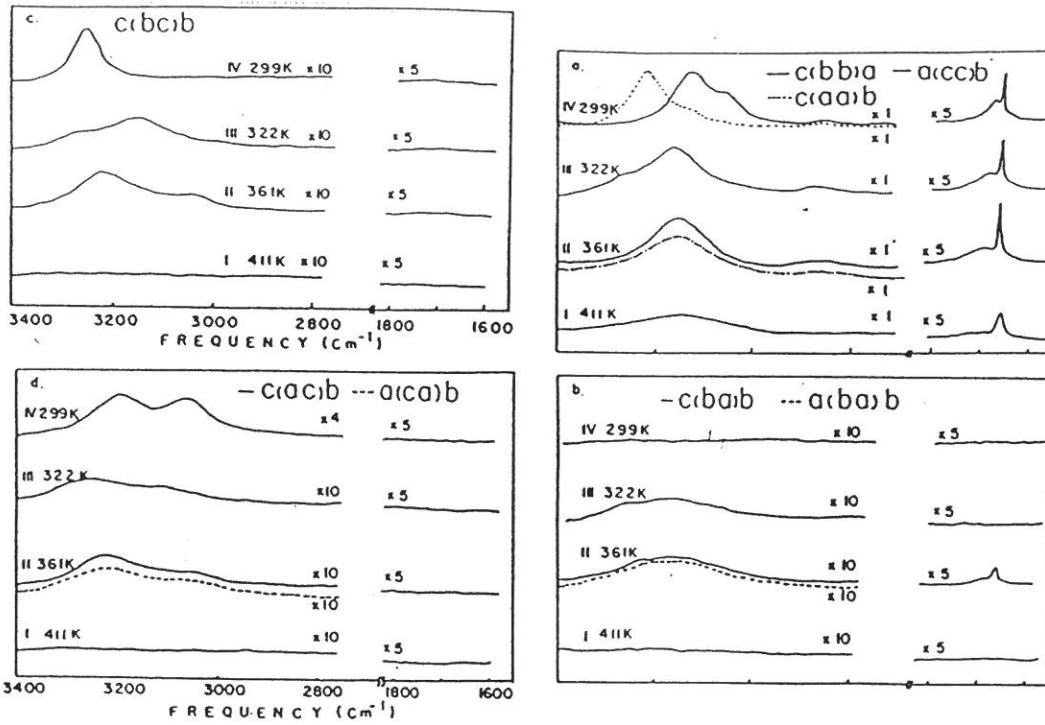


Kuva 4.10.  $NH_4NO_3$ :n Raman-spektrin lämpötilariippuvuus hilavärähtelyalueella<sup>26</sup>.

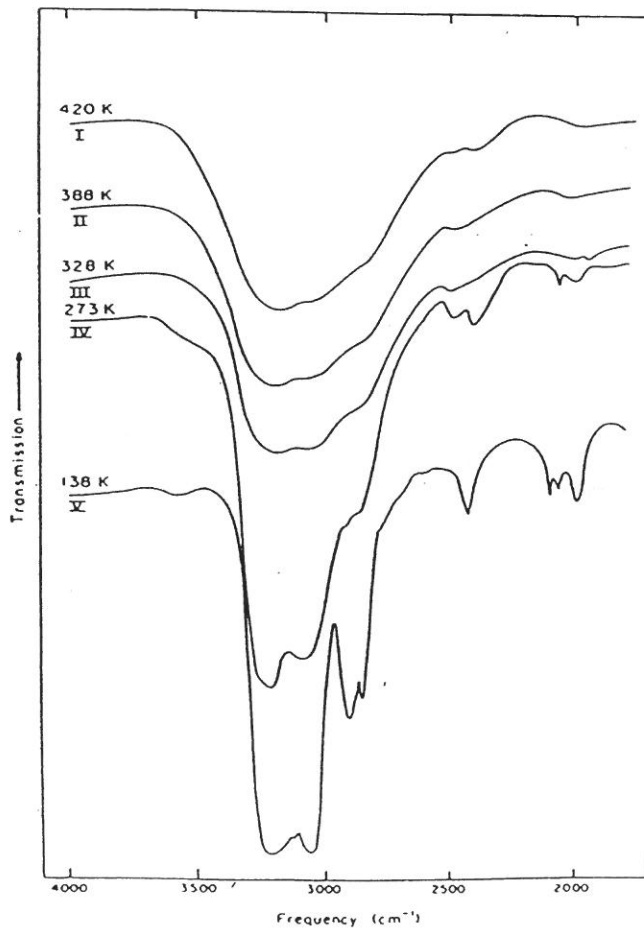


Kuva 4.11.  $NH_4NO_3$ :n sisäisten värähtelyjen Raman-spektrin lämpötilariippuvuus keskitaajuusalueella<sup>26</sup>.





Kuva 4.12.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n sisäisten värähtelyjen Raman-spektrin lämpötilariippuvuus korkeataajuusalueella<sup>26</sup>.



Kuva 4.13. Ammoniumnitraatin faasien I, II, III, IV ja V IR-spektrit aaltolukualueella  $4000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ <sup>28</sup>.

Taulukko 4.3.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n ja  $\text{ND}_4\text{NO}_3$ :n Raman-taajuudet ja spektrien tulkinta<sup>26</sup>.

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (IV) 295 K	Assignment	$\text{ND}_4\text{NO}_3$ (IV)	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (III)	Assignment	$\text{ND}_4\text{NO}_3$ (III)
		295 K	323 K		323 K
57	$\tau(\text{NO}_2^-)_{B_{2g}}$	57	57	$\tau(\text{NO}_2^-)_{B_{1g}+B_{2g}}$	60
60	Acoust. $A_g$	60	66	$\tau(\text{NO}_2^-)_{B_{3g}}$	69
88	$\tau(\text{NO}_2^-)_{B_{3g}}$	80	70	$\tau(\text{NO}_2^-)_{A_g}$	103
90	$\tau(\text{NO}_2^-)_{A_g}$	90	100	$L(\text{NO}_2^-)_{A_g}$	103
140	$L(\text{NO}_2^-)_{B_{3g}}$	140	118	$L(\text{NO}_2^-)_{B_{3g}}$	129
171	$L(\text{NO}_2^-)_{B_{1g}}$	171	130	$L(\text{NO}_2^-)_{B_{2g}}$	
215	$L(\text{NO}_2^-)_{B_{2g}}$	216			
220	$L(\text{NO}_2^-)_{B_{1g}}$				
714	$\nu_4^- B_{2g}$	715	714	$\nu_4^- B_{3g}$	716
715	$\nu_4^- A_g$	715	715	$\nu_4^- B_{2g}$	
			717	$\nu_4^- A_g$	718
			718	$\nu_4^- B_{1g}$	
1043	$\nu_1^- A_g$	1041	1047	$\nu_1^- A_g$	1048
			1048	$\nu_1^- B_{1g}$	
1289	$\nu_3^- A_g$	1305	1328	$\nu_3^- A_g$	1378
1414	$\nu_3^- B_{2g}$	1445	1356	$\nu_3^- B_{1g}$	1418
1418	$\nu_4^+ A_g$	1043	1417	$\nu_4^+ A_g$	
1445	$\nu_4^+ B_{3g}$	1088	1440	$\nu_4^+ d^e$	
1462	$\nu_4^+ B_{2g}$	1080	1460	$\nu_4^+ d$	
1655	$2\nu_2^- A_g$	1655	1655	$2\nu_2^- A_g$	1656
1672	$\nu_2^+ A_g$	1182	1670	$\nu_2^+ A_g$	
2867	$2\nu_4^+ A_g$	2120	2890	$2\nu_4^+ A_g$	2135
3039	$\nu_2^+ + \nu_4^+ A_g$	2301, 2324	3150	$\nu_2^+ + \nu_4^+ B_{2g}$	
3062	$\nu_2^+ + \nu_4^+ B_{2g}$	2289, 2244		$B_{3g}$	
3160	$\nu_1^+ A_g$	2256	3160	$\nu_1^+ A_g$	2225
3192	$\nu_3^+ B_{2g}$	2354	3180	$\nu_3^+ B_{1g}$	
3220	$\nu_3^+ A_g$	2343	3260	$\nu_2^+ + \nu_4^+ A_g$	2395
3262	$\nu_3^+ B_{3g}$	2438	3270	$\nu_3^+ A_g, B_{1g}$ $B_{2g}, B_{3g}$	

$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (II) 363 K	Assignment	$\text{ND}_4\text{NO}_3$ (II)	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ (I)	Assignment
		363 K	413 K	
45	$L(\text{NO}_2^-)_{A,B}$	45		
118	$L(\text{NO}_2^-)_{E}$	120		
710	$\nu_4^- A,B$		709	$\nu_4^-$
722	$\nu_4^- E$	715	722	$\nu_4^-$
1054	$\nu_1^- A,B$	1054	1050	$\nu_1^-$
1304	$\nu_3^- A,B$	1334 (1370)	1304	$\nu_3^-$
1400	$\nu_3^- A,B,E$	1442	1440	$\nu_3^-, \nu_4^+$
1445	$\nu_4^+ A,B$			
1460	$\nu_4^+ E$			
1663	$2\nu_2^- A$	1663	1660	$2\nu_2^-$
1670	$\nu_2^+ A,B$			
2900	$2\nu_4^+ A$		2900	$2\nu_4^+$
3150	$\nu_1^+ A,B$		3160	$\nu_1^+, \nu_2^+ + \nu_4^+$
3230	$\nu_3^+ E$			

Taulukko 4.4.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n I-V-faasiin IR-taajuuudet<sup>28</sup>.

	V	IV	III	II	I
$\nu_3^2(T)$	3220( <i>vs</i> ) 3130	3220( <i>vs</i> ) —	3220( <i>vs</i> ) —	3220( <i>vs</i> ) —	3220( <i>vs</i> ) —
$\nu_2^2 + \nu_4^2$	3060( <i>vs</i> )	3090( <i>vs</i> )	3090( <i>vs</i> )	3080( <i>vs</i> )	3080( <i>s</i> )
$\nu_1^2(A_1)$	2935( <i>sh</i> )	—	—	—	—
$2\nu_4^2$	2910( <i>s</i> ) 2860( <i>s</i> ) 2520( <i>w</i> )*	2920( <i>sh</i> ) 2860( <i>sh</i> ) 2500( <i>w</i> )	— 2860( <i>sh</i> ) 2500( <i>vw</i> )	— 2860( <i>sh</i> ) 2500( <i>vw</i> )	— 2860( <i>sh</i> ) —
$\nu_1 + \nu_3$	2440( <i>m</i> )	2420( <i>w</i> )	2420( <i>vw</i> )	—	—
$\nu_3 + \nu_4$	2105( <i>m</i> ) 2075( <i>m</i> ) 2000( <i>m</i> )	— 2080( <i>w</i> ) —	— 2080( <i>w</i> ) —	— — —	— — —
$\nu_1 + \nu_2$	1845( <i>m</i> )	1820( <i>vw</i> )	1820( <i>vw</i> )	—	—
$\nu_1 + \nu_4$	1780( <i>s</i> ) 1705( <i>m</i> )†	— 1710( <i>vw</i> )	— 1710( <i>vw</i> )	— 1710( <i>vw</i> )	— 1710( <i>vw</i> )
$\nu_2^2(E)$	1670( <i>m</i> )‡	—	—	—	—
$\nu_4^2(T)$	1490( <i>s</i> ) 1475( <i>s</i> )	— —	— —	— —	— —
$2\nu_4$	1460( <i>s</i> ) 1425( <i>vs</i> ) 1390( <i>vs</i> )	— 1425( <i>vs</i> ) —	— 1425( <i>vs</i> ) —	— 1425( <i>vs</i> ) —	— 1425( <i>vs</i> ) —
$\nu_3(E')$	1365( <i>vs</i> ) 1263( <i>sh</i> )	1368( <i>vs</i> ) —	1360( <i>vs</i> ) —	1340( <i>vs</i> ) —	1340( <i>vs</i> ) —
$\nu_1(A_1')$	1058( <i>s</i> ) 1040( <i>m</i> )	1045( <i>s</i> ) —	1043( <i>s</i> ) —	1048( <i>m</i> ) —	1048( <i>m</i> ) —
$\nu_2(A_2')$	833( <i>vs</i> )	831( <i>s</i> )	830( <i>s</i> )	832( <i>s</i> )	832( <i>s</i> )
$\nu_4(E')$	729( <i>m</i> ) 712( <i>m</i> )	— 717( <i>s</i> )	— 717( <i>w</i> )	— 712( <i>vw</i> )	— 712( <i>vw</i> )

\* One possible assignment is  $\nu_4 + \nu_1$ .

† ( $\nu_3 - \nu_4$ ) is a possible assignment.

‡ This is unlikely to be due to  $2\nu_2$  since the other phases do not show the band.

#### 4.4 II-faasi

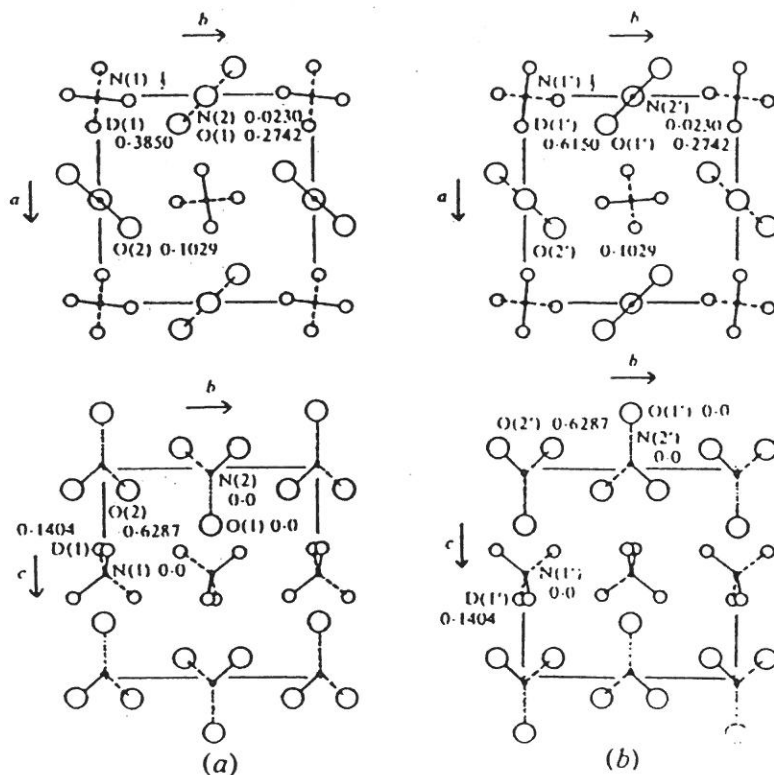
Lucas *et al.*<sup>16</sup> ovat ratkaisseet ammoniumnitraatin II-faasin kiderakenteen neutronijauhediffraktiolla. Heidän mukaansa rakenne on epäjärjestäytynyt siten, että molemmilla ioneilla on kaksi vaihtoehtoista ekvivalenttia paikkaa ja orientaatiota. Nitraatti-ionin orientaatiot ovat erossa toisistaan 60° nitraatin tasossa ja ammoniumionin orientaatiot 90° [001]-akselin ympäri. Näin saatavien H..O-sidosten mahdollisten pituuksien perusteella Lucas *et al.* pitävät todennäköisenä, että ionit ovat dynaamisesti epäjärjestäytyneitä. Taulukossa 4.5 on ammoniumnitraatin II-faasin atomien paikat, niiden väliset etäisyydet ja sidoskulmat<sup>16</sup>. Orientaatiovaihtoehdot eri ioneille on esitetty kuvassa 4.14<sup>16</sup>.

Taulukko 4.5. Ammoniumnitraatin II-faasin atomien paikat, etäisyydet ja sidoskulmat<sup>16</sup>.

N(1)	0	0	1/2	N(1)-H(1)	0.988
D(1)	0.404	-0.0171	0.3850	N(2)-O(1)	1.239
N(2)	0	1/2	0.0230	N(2)-O(2)	1.212
O(1)	0	1/2	0.2742		
O(2)	0.6287	1/2+x	0.1029		
Vetysidokset					
Vaihtoehtoiset orientaatiot					
H(1)-N(1)-H(1)	109.47		N(1)-H(1)...O(1)		
O(1)-N(2)-O(2)	120.8		O...H	2.658	2.130
O(2)-N(2)-O(2)	118.4		O...N	3.069	33.069
			N-H...O	105.2	158.0
			N(1)-H(1)...O(2)		
			O...H	2.008	2.622
			O...N	2.981	2.981
			N-H...O	163.3	101.5

Shinnaka<sup>31</sup> on tutkinut nitraatin epäjärjestäytymistä II-faasissa diffuusilla röntgensironnalla. Tulokset ovat saman suuntaisia Lucasin *et al.*<sup>16</sup> kanssa.

Hendricks *et al.*<sup>7</sup> ovat selvittäneet röntgenpulveridiffraktiolla ammoniumnitraatin II-faasin rakennetta. He toteavat mittausten tulokinnassa olleen vaikeuksia, mutta esittävät mielenkiintoisen havainnon transitioreitin valinnasta. Näytteet, jotka jäähdytettiin I-faasista II-faasiin menivät edelleen jäähdytettäessä IV-faasiin. Näytteet, jotka menivät II-faasiin lämmitettäessä III-faasia, palasivat jäähdytettäessä II-faasista IV-faasiin III-faasin kautta. Näiden havaintojen perusteella he ehdottavat, että IV- ja II-faaseilla ei ole yksikäsitteisiä rakenteita, vaan että termisesti eri tavalla käyttäytyvät näytteet ovat rakenteeltaan erilaisia. Rakenne-erojen tutkiminen ei yrityksistä huolimatta onnistunut.



Kuva 4.14. (a) Ammoniumnitraatin II-faasin rakenne ja (b) sen ekvivalentti rakenne nitraatti- ja ammoniumionien vaihtoehtoisilla orientaatioilla ja paikoilla. Kokoviiva kuvaa paperin tasosta ylöspäin suuntautuneita sidoksia, katkoviiva alaspäin suuntautuneita. Pisteviivalla kuvatut sidokset ovat paperin tasossa<sup>16</sup>.



Tang ja Torrie<sup>26</sup> ovat mitanneet polarisoidut Raman-spektrit ja käyttäen ammoniumnitraatin II-faasille avaruusryhmää  $S_4^1$  muodostaneet seuraavat moodit:

$$\text{(sisäiset)} = 7A + 9B + 7E$$

$$\text{(libraatio)} = 3A + B + 4E$$

$$\text{(translaatio)} = A + 2B + 3E.$$

Raman-tensorielementit ovat taulukossa 4.6<sup>27</sup>. Kuvissa 4.10-4.12 näkyvien spektrien piikit on assignoitu taulukossa 4.4<sup>26</sup>. Tämän mukaan II-faasissa ovat H..O-sidosten muodostumisen seurauksena nitraatti- ja ammoniumionien vapausasteet vähentyneet verrattuna I-faasiin. Tätä tukee myös Fernandezin *et al.* IR-tutkimus<sup>28</sup>. Abolinsh *et al.*<sup>31</sup> mukaan nitraatti-ioni heilahtelee  $C_3$ -akselin ympäri toisiinsa verrattuna  $60^\circ$  kulmassa olevien ääriasentojen välillä.

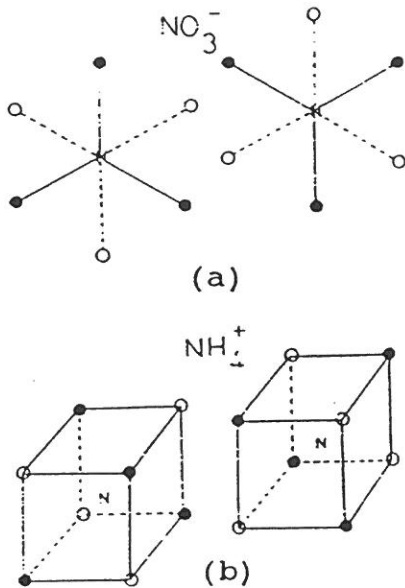
Kearley ja Kettle<sup>32</sup> ovat luoneet II-faasin ammoniumnitraatille mallin, joka vastaa havaittuja Raman-moodeja parhaiten kaikista esitetyistä malleista. Malli lähtee kationien ja anionien välisestä kytkeytymisestä. On päätelty, että kytkeytyminen kahden kemiallisesti erilaisen yksikön välillä on mahdollinen vain värähtelyjen faktoriryhmäsymmetrioiden ollessa samanlaiset eri yksiköillä. Kuvassa 4.15 esitetään nitraatti-ionin  $\pi/3$ -rotaatio ja ammoniumionin  $\pi/2$ -rotaatio, jotka johtavat paikkaryhmäsymmetrioihin  $C_{2v}$  ja  $S_4$ . Kuvassa 4.16 on esitetty ammoniumnitraatin  $\nu'_4$ - ja  $\nu_3$ -moodien vapaan ionin symmetria sekä paikka- ja faktoriryhmäsymmetriat. Moodien kytkeytyminen näkyy  $1400\text{ cm}^{-1}$ :ssa leveänä piikkinä. Kuvassa 4.17 on vastaava energiatarkastelu. Kuvassa 4.18 on eri isotooppikonsentraatioilla mitatut spektrit, Gaussian analyysin mukaan lasketut spektrit ja yksittäiset piikit erillään. Isotooppirikastusta käytetään piikkien assignoinnissa. Kuvassa 4.19 esitetään samassa vaiheessa ja eri vaiheessa olevien heilahtelevien nitraatti-ionien antisymmetristen venytysvärähtelyjen ja eri symmetrioiden yhteyttä dipoolimomenttiin. Kuvassa 4.20 on ammoniumionin vastaava esitys.



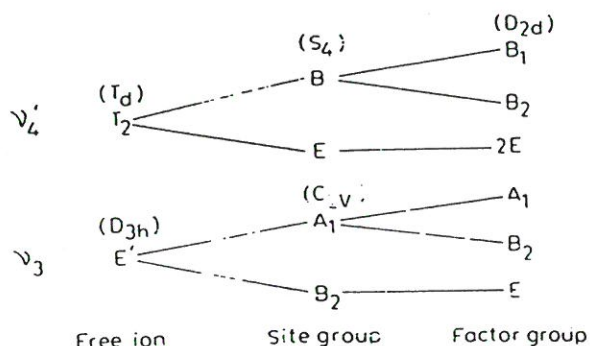
Taulukko 4.6.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n faktoriryhmäanalyysi<sup>27</sup>.

$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{V}) (T < -18^\circ\text{C}) C_{4v}^2 \epsilon=8$									
$C_{4v}^2$	$N_t$	$N_a$	$N_o$	$N_{tr}$	$N_{re}$	$N_{in}(\text{NO}_2^-)$	$N_{in}(\text{NH}_4^+)$	Activity	
A	52	1	51	9	10(5)	12	20	c	$\alpha_{aa} + \alpha_{ab}, \alpha_{cc}$ (IR) (R)
B	52	0	52	10	10(5)	12	20		$\alpha_{aa} - \alpha_{ab}, \alpha_{cc}$ (R)
E	56	1	55	13	14(7)	12	16	(a,b)	$(\alpha_{aa}, \alpha_{cc})$ (IR) (R)
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV}) (-18^\circ\text{C} < T < 32^\circ\text{C}) D_{2h}^{14} \epsilon=2$									
$D_{2h}^{14}$	$N_t$	$N_a$	$N_o$	$N_{tr}$	$N_{re}$	$N_{in}(\text{NO}_2^-)$	$N_{in}(\text{NH}_4^+)$	Activity	
$A_g$	9	0	9	2	0	3	4		$\alpha_{aa}, \alpha_{bb}, \alpha_{cc}$ (R)
$B_{1g}$	8	0	8	2	2(1)	2	2		$\alpha_{ab}$ (R)
$B_{2g}$	7	0	7	2	2(1)	1	2		$\alpha_{cc}$ (R)
$B_{3g}$	3	0	3	0	2(1)	0	1		$\alpha_{bc}$ (R)
$A_u$	3	0	3	0	2(1)	0	1		
$B_{1u}$	7	1	6	1	2(1)	1	2		c (IR)
$B_{2u}$	8	1	7	1	2(1)	2	2		b (IR)
$B_{3u}$	9	1	8	1	0	3	4		a (IR)
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III}) (32^\circ\text{C} < T < 80^\circ\text{C}) D_{2h}^{14} \epsilon=4$									
$D_{2h}^{14}$	$N_t$	$N_a$	$N_o$	$N_{tr}$	$N_{re}$	$N_{in}(\text{NO}_2^-)$	$N_{in}(\text{NH}_4^+)$	Activity	
$A_g$	16	0	16	4	2(1)	4	6		$\alpha_{aa}, \alpha_{bb}, \alpha_{cc}$ (R)
$B_{1g}$	11	0	11	2	4(2)	2	3		$\alpha_{ab}$ (R)
$B_{2g}$	16	0	16	4	2(1)	4	6		$\alpha_{cc}$ (R)
$B_{3g}$	11	0	11	2	4(2)	2	3		$\alpha_{bc}$ (R)
$A_u$	11	0	11	2	4(2)	2	3		
$B_{1u}$	16	1	15	3	2(1)	4	6		c (IR)
$B_{2u}$	11	1	10	1	4(2)	2	3		b (IR)
$B_{3u}$	16	1	15	3	2(1)	4	6		a (IR)
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{II}) (80^\circ\text{C} < T < 126^\circ\text{C}) C_{4v}^2 \epsilon=2$									
$C_{4v}^2$	$N_t$	$N_a$	$N_o$	$N_{tr}$	$N_{re}$	$N_{in}(\text{NO}_2^-)$	Activity		
$A_1$	5	1	4	1	0	3	c $\alpha_{aa} + \alpha_{bb}, \alpha_{cc}$ (IR) (R)		
$A_2$	2	0	2	1	1	0			
$B_1$	4	0	4	1	0	3	$\alpha_{aa} - \alpha_{bb}$ (R)		
$B_2$	1	0	1	0	1	0	$\alpha_{cc}$ (R)		
E	9	1	8	3	2	3	(a,b) $(\alpha_{aa}, \alpha_{cc})$ (IR) (R)		

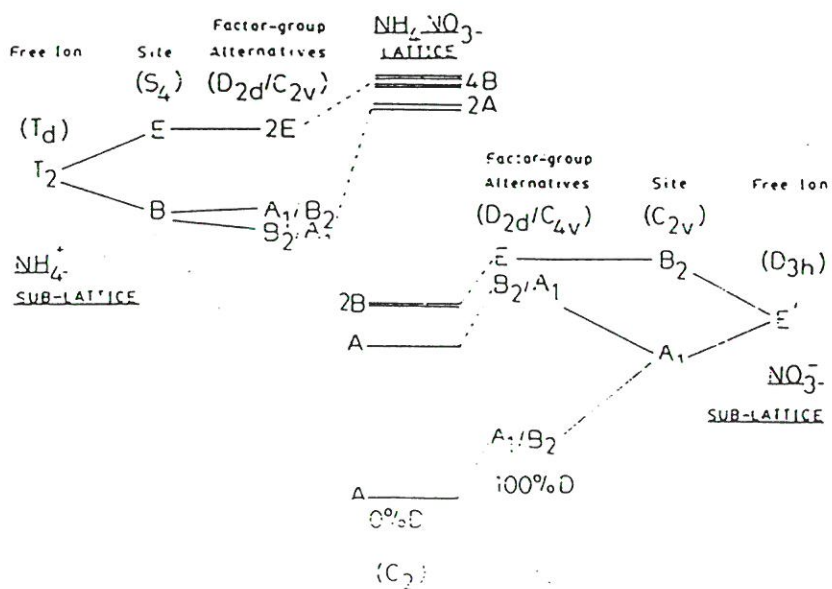
a)  $N_t$ ; total freedom,  $N_a$ ; acoustic modes,  $N_o$ ; optical active modes,  $N_{tr}$ ; translational lattice modes,  $N_{re}$ ; rotational lattice modes,  $N_{in}(\text{NO}_2^-)$ ; internal modes of  $\text{NO}_2^-$ ,  $N_{in}(\text{NH}_4^+)$ ; internal modes of  $\text{NH}_4^+$ , (R); Raman active modes. (IR); infrared active modes. b) Values in parentheses denote the rotational freedom of  $\text{NH}_4^+$  ions.



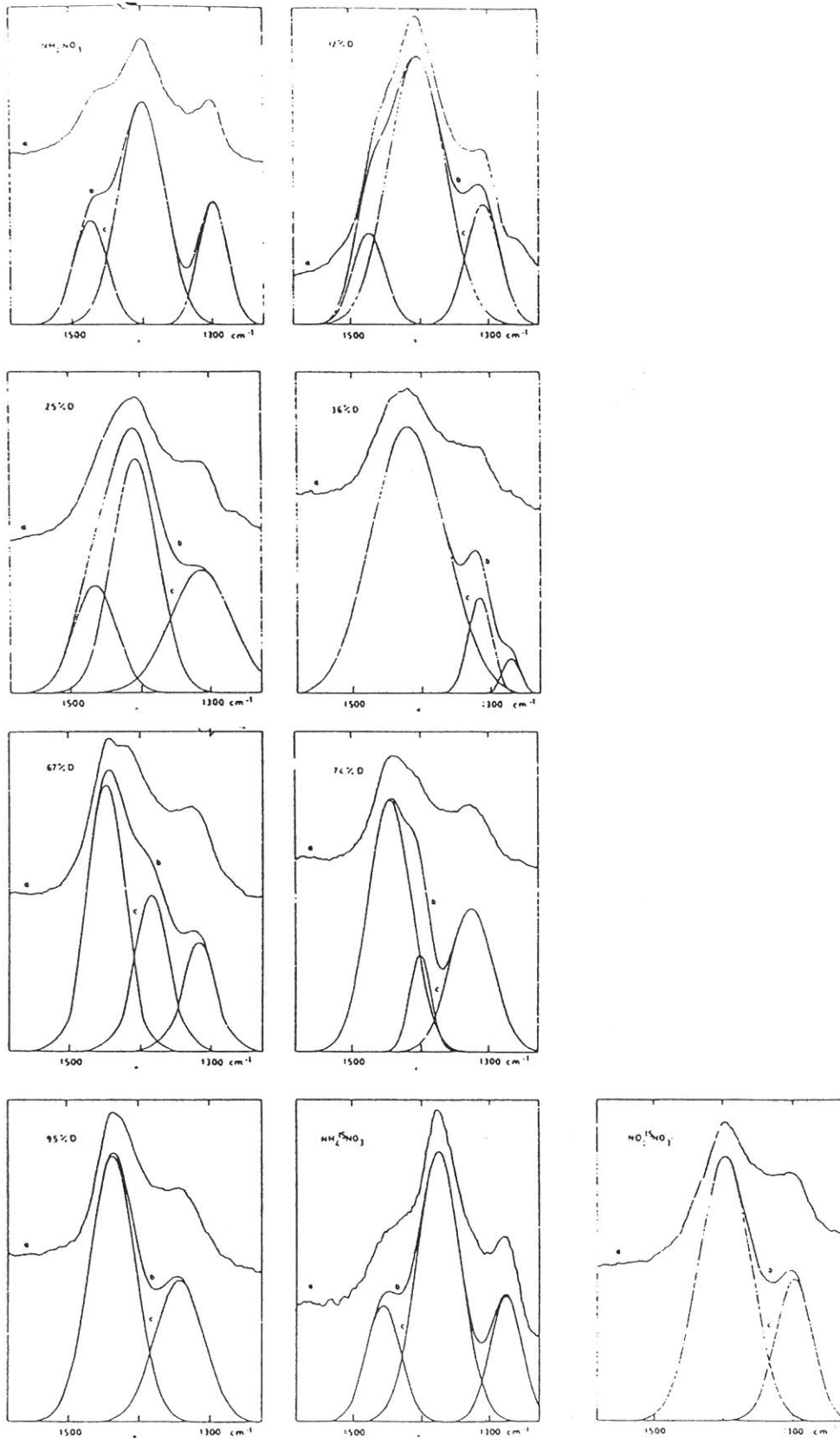
Kuva 4.15. (a) Kahden nitraatti-ionin vaihtoehtoiset orientaatiot II-faasin alkeiskopissa. Kiinteä-kiinteä viiva tai katkoviiva-katkoviiva kuvaavat  $D_{3d}^3$ -avaruusryhmää ja kiinteä viiva - katkoviiva kuvaa  $C_{4v}^2$ -avaruusryhmää. (b) Kahden ammoniumionin vaihtoehtoiset orientaatiot. Kiinteä-kiinteä tai avoin-avoin ympyrä johtaa  $D_{3d}^3$ -avaruusryhmään ja kiinteä-avoin ympyrä  $C_{2v}^{15}$ -avaruusryhmään<sup>32</sup>.



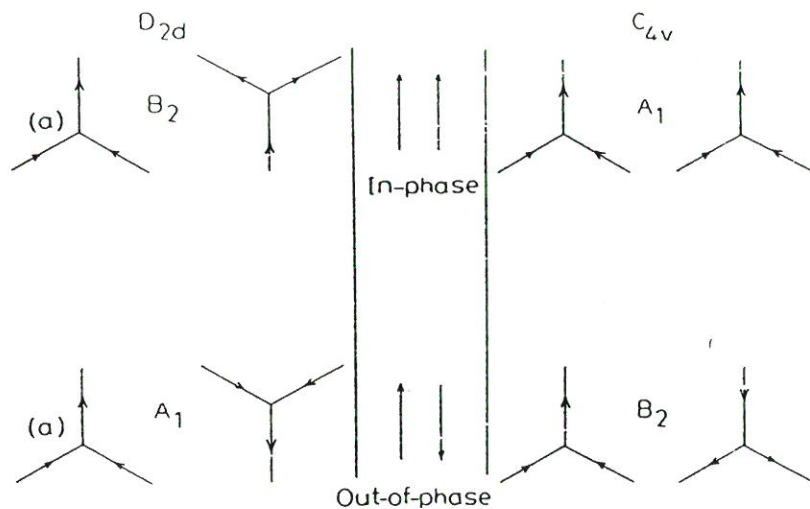
Kuva 4.16. Ammoniumnitraatin II-faasin ammoniumionin antisymmetrisen deformaatiomoodin,  $\nu_4'$ , ja nitraatti-ionin antisymmetrisen venytysmoodin,  $\nu_3$ , vapaan ionin, sivu- ja faktoriryhmäanalyysien korrelaatio<sup>32</sup>.



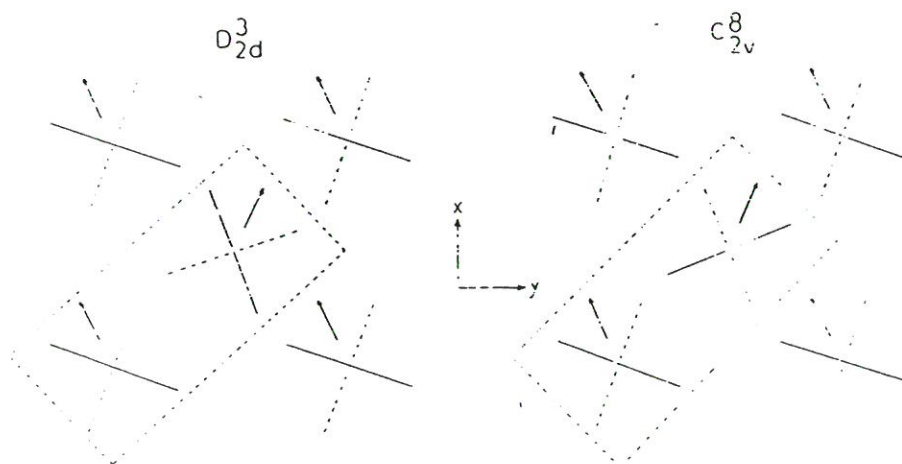
Kuva 4.17. Ammoniumnitraatin II-faasin ammoniumionin antisymmetrisen deformaatiomoodin,  $\nu_4'$ , ja nitraatti-ionin antisymmetrisen venytysmoodin,  $\nu_3$ , vapaan ionin, sivu-, epäjärjestäytymis- ja heteroionikytkentymisen korrelaatio Raman-spektrissä 1400  $\text{cm}^{-1}$ -alueella<sup>32</sup>.



Kuva 4.18. (a-i) Monikiteisen ammoniumnitraatin Raman-spektri 90°C:ssa (II-faasi) erilaisilla isotooppipitoisuuksilla<sup>32</sup>. a) raakaspektri, b) laskettu spektri, c) moodeihin hajotettu spektri.



Kuva 4.19. Kahden nitraatti-ionin epäjärjestäytymisen aiheuttaman vaihtoehdoisen järjestyksen antisymmetrisen venytysvärähtelyn riippuvuus II-faasissa. Kesellä olevat nuolet kuvaavat vaihtoehdoisia dipoleja<sup>32</sup>.



Kuva 4.20. Kaavamainen esitys kahden vaihtoehdoisen epäjärjestäytymisen aiheuttamasta ammoniumalihilasta ammoniumnitraatin II-faasissa. Nuolet kuvaavat korrelaatiota  $E(D_{2d}^3)$ -värähtelyn suhteen  $D_{2d}^3$ - ja  $C_{2v}^{15}$ -avaruusryhmissä. Katkoviivalla ympäröidyt ionit vastaavat kuvan 4.15.b ioneja<sup>32</sup>.

#### 4.5 III-faasi

Lucas *et al.*<sup>33</sup> ratkaiseman ammoniumnitraatin III-faasin rakenteen atomien paikat, atomien väliset etäisyydet ja sidoskulmat näkyvät taulukossa 4.7. Rakenneratkaisun mukaan ammoniumioneille on taulukoitu eri orientaatioiden mukaiset vetysidosten pituudet.

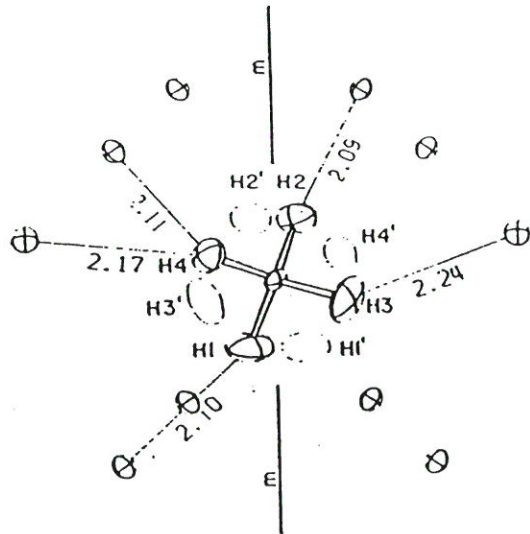
Choin ja Praskin<sup>17</sup> yksikideneutronidiffraktioratkaisun mukaan ammoniumionit ovat epäjärjestäytyneet kahteen toisistaan 42° eroavaan orientaatioon, jotka ovat kohtisuorassa c-akselia vastaan. Nämä orientaatiot ja niiden väliset reorientaatiot saattavat olla lämpötilariippuvia. Mittaukset on tehty huoneenlämmössä stabiloimalla ammoniumnitraatti III-faasiin 5% KNO<sub>3</sub>:lla. Ammoniumionin heilahtelu ääriasemien välillä todettiin epäharmoniseksi ja anisotrooppiseksi. Kuvassa 4.21 esitetyt vetyjen H(3) ja H(4) orientaatiot eivät ole rakenteellisesti ekvivalentteja, sillä H(3):lla on yksi heikko vetysidos ja H(4):lla kaksi vahvaa. Heilahdukset H(3) → H(4)' ja H(4) → H(3)' muuttavat tilanteen päinvas-

Taulukko 4.7. Ammoniumnitraatin III-faasin atomien paikat, sidospituudet ja sidoskulmat<sup>33</sup>.

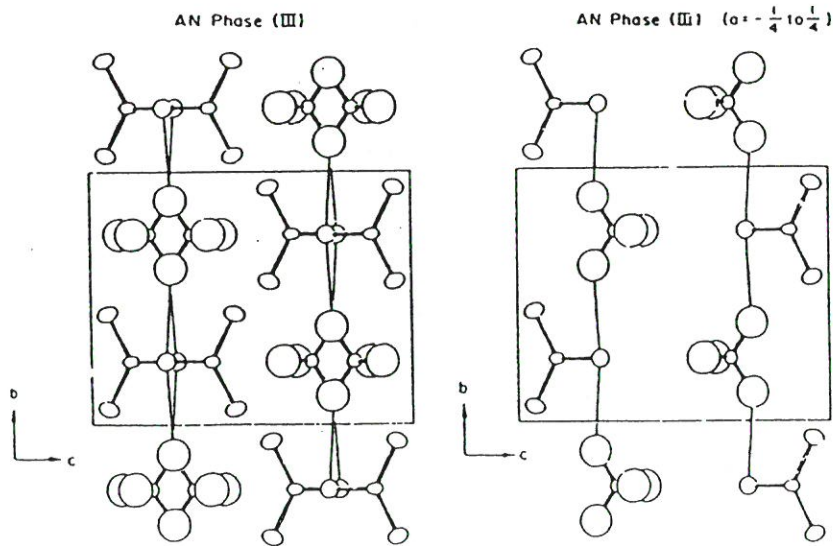
N(1)	0.5105	1/4	0.8177	N(1)-H(1)	1.02
H(1)	0.5806	1/4	0.7282	N(1)-H(2)	1.04
H(2)	0.5806	1/4	0.9118	N(1)-H(3)	1.17
H(3)	0.4347	0.3624	0.8177	N(2)-O(1)	1.231
N(2)	0.6557	1/4	0.3729	N(2)-O(2)	1.275
O(1)	0.5662	1/4	0.2367		
O(2)	0.7004	0.4351	0.4442		

#### Vetysidokset Vaihtoehtoiset ammoniumionin orientaatiot

		N(1)-H(2)...O(1)	N(1)-H(3)...O(1)
H(1)-N(1)-H(2)	101.1	O...H 2.330	2.299
H(1)-N(1)-H(3)	114.9	O...N 3.032	3.007
H(2)-N(1)-H(3)	114.1	N-H...O 138.5	139.1
O(1)-N(2)-O(2)	119.7		
O(2)-N(2)-O(2)	120.7		
		N(1)-H(1')...O(1)	N(1)-H(3')...O(2)
		O...H 2.395	2.236
		O...H 3.132	3.301
		N-H...O 147.0	152.5



Kuva 4.21. Ammoniumioni ja sen happinaapurit ammoniumnitraatin III-faasissa c-akselin suunnassa katsottuna<sup>17</sup>. Avoimet ellipsoidit kuvaavat epäjärjestäytyneen mallin vaihtoehtoisia paikkoja.



Kuva 4.22. Ammoniumnitraatin III-faasi katsottuna a-akselin suunnasta<sup>34</sup>. Kiteen pakkautuminen alkeiskopin puolitiheydellä esitetty oikealla.



taiseksi. Vetyjen sidosten lukumäärä vaihtelee ajan kuluessa, ja ulkopuolisen voiman muuttuessa saattaa tapahtua transitio heilahtelujen estyessä tai helpot- tuessa. Kuvassa 4.22 on Choi et al.<sup>34</sup> esittämä III- faasin rakenne.

Tang ja Torrie<sup>26</sup> ovat Raman-tutkimuksessaan johtaneet ammoniumnitraatin III-faasille 60 sisäistä ja 45 optista moodia. Sisäiset moodit ovat:

$$\begin{aligned} (\nu'_1, \nu_1, \nu_2) &\rightarrow A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u}; \\ (\nu'_2, \nu_3, \nu_4) &\rightarrow A_g + B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} \\ &\quad + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u} + A_u; \\ (\nu'_3, \nu'_4) &\rightarrow 2A_g + 2B_{1g} + B_{2g} + B_{3g} \\ &\quad + B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u} + A_u. \end{aligned}$$

Optiset moodit:

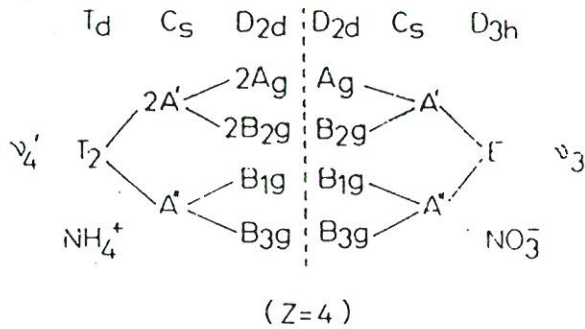
$$\begin{aligned} (\text{libraatio}) &= 2A_g + 2B_{1g} + 4B_{2g} \\ &\quad + 4B_{3g} + B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u} + 2A_u; \\ (\text{translaatio}) &= 4A_g + 4B_{1g} + 2B_{2g} \\ &\quad + 2B_{3g} + B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u} + 2A_u. \end{aligned}$$

Gerade-moodit ovat Raman-aktiivisia ja ungerade-moodit  $A_u$ :a lukuunottamatta IR-aktiivisia. Kuvissa 4.10 - 4.12 ja taulukossa 4.4 on polarisoidut Raman-spektrit ja piikkien assignointi<sup>26</sup>.

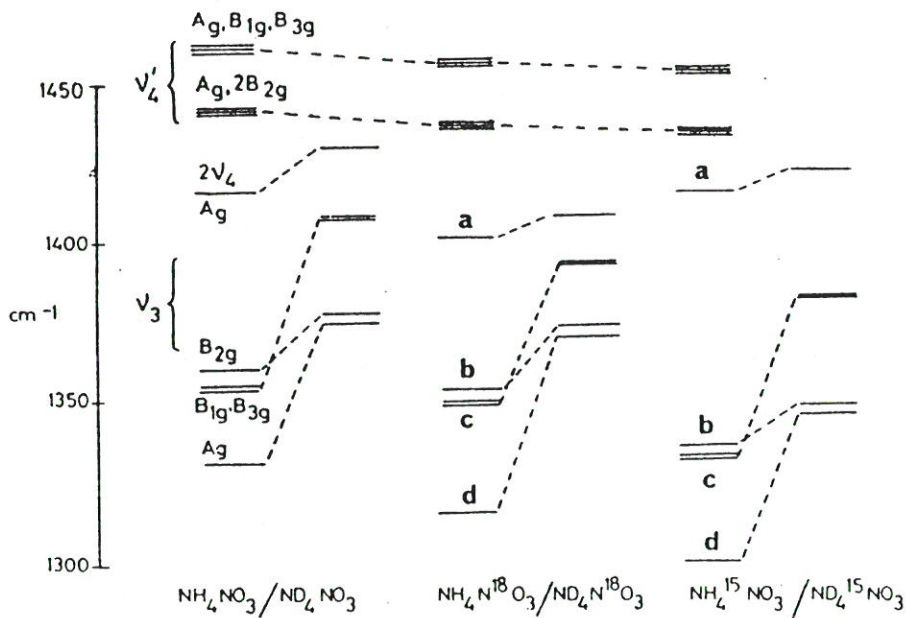
Tang ja Torrie<sup>26</sup>, Fernandez et al.<sup>28</sup>, Abolinsh et al.<sup>31</sup> ja Akiyama et al.<sup>27</sup> puoltavat Raman-tutkimusten perusteella ammoniumionin orientaatioepäjärjestäytymistä III-faasissa. Taulukoissa 4.6. ja 4.8 on analyysit ja assignoinnit ammoniumnitraatin eri faaseille<sup>27</sup>.

Kearley ja Kettle<sup>35</sup> ovat tutkineet Ramanilla ammoniumnitraatin kationin ja anionin välistä kytkeytymistä. Kuvassa 4.23 on ammoniumnitraatin III-faasin ammoniumionin antisymmetrisen deformaatiomoodin,  $\nu'_4$ , ja nitraatti-ionin antisymmetrisen venytysmoodin,  $\nu_3$ , vapaan ionin,

paikka- ja faktoriryhmien symmetriat<sup>35</sup>. Kuvassa 4.24 on III-faasin eri isotooppipitoisuuksille energiata-sokorrelaatiopiirros heteroionisen kytkeytymisen vai-kuttaessa ja kuvassa 4.25 monikiteisen ammoniumnitraa-tin Raman-spektri eri isotooppipitoisuuksilla 45°C:ssa<sup>35</sup>. Kearley ja Kettle pitävät näytettynä, että ammonium- ja nitraatti-ionit ovat kytkeytyneet toisiinsa vety-happi-silloin myös III-faasissa.



Kuva 4.23. Ammoniumnitraatin III-faasin ammoniumionin antisymmetrisen deformaatiomoodin,  $\nu_4'$ , ja nitraatti-ionin antisymmetrisen venytysmoodin,  $\nu_3'$ , vapaan ionin sekä sivu- ja faktoriryhmän symmetriat<sup>35</sup>.

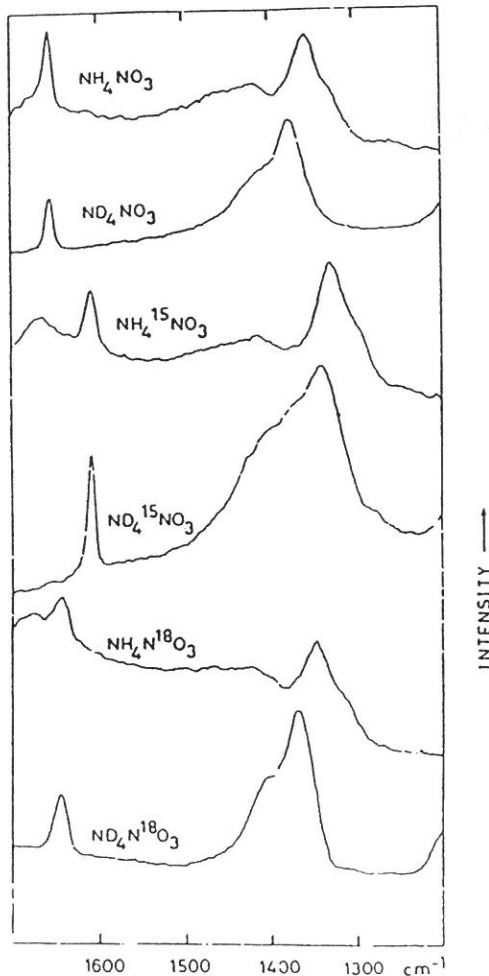


Kuva 4.24. Ammoniumnitraatin III-faasin eri isotooppipi-toisuuksien energiatasopiirroskorrelaatio heteroionisen kytkeytymisen vaikuttaessa<sup>35</sup>. Taajuudet ovat likimai-sia.

Taulukko 4.8. Ammoniumnitraatin havaitut värähtelytaajuudet<sup>27</sup>.

NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (V) R			NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (IV) R		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (III) R		NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (II) R	
IR	(77 K)	R <sup>a)</sup>	IR	(room temperature)	(32 °C)		(81 °C)	
43	48	49		58(B <sub>1g</sub> )	T <sub>g</sub> (NO <sub>2</sub> )			≈ 60
65	61	62				58(B <sub>1g</sub> )	T <sub>g</sub> (NO <sub>2</sub> )	
69	73	75	T(NO <sub>2</sub> )	60(A <sub>g</sub> )	T <sub>g</sub> (NO <sub>2</sub> )			
78	85	84				68(A <sub>g</sub> )	T <sub>g</sub> (NO <sub>2</sub> )	
89		87		85(B <sub>1g</sub> )	T <sub>g</sub> (NO <sub>2</sub> )			
102	98	96				100(A <sub>g</sub> )	R <sub>g</sub> (NO <sub>2</sub> )	
104		98		90(A <sub>g</sub> )	T <sub>g</sub> (NO <sub>2</sub> )			≈ 120
	110	112	R(NO <sub>2</sub> )					
119	135	135		139(B <sub>2g</sub> )	R <sub>g</sub> (NO <sub>2</sub> )	128(B <sub>1g</sub> , B <sub>2g</sub> )	R <sub>g</sub> (NO <sub>2</sub> )	
140	138	140						
160	161	162		170(B <sub>2g</sub> )	R <sub>g</sub> (NO <sub>2</sub> )			
190	189	185						
		191						
	201	203	T(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	≈ 200	220(B <sub>1g</sub> )	T <sub>g</sub> (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )		
		207						
≈ 240	230	231						
		245						
	709	726	ν <sub>4</sub>	717	715(A <sub>g</sub> , B <sub>1g</sub> )	ν <sub>4</sub>	715	ν <sub>4</sub>
	728						717	722
				830		ν <sub>4</sub>		
	1057		ν <sub>1</sub>	1046	1043(A <sub>g</sub> )	ν <sub>1</sub>	1050	ν <sub>1</sub>
	1288	1321						1050
	1389	1406	ν <sub>2</sub>	≈ 1350	1289(A <sub>g</sub> )	ν <sub>2</sub>	1320	ν <sub>2</sub>
							1415(B <sub>1g</sub> )	
	1415		ν <sub>1</sub> '	1450	1418(A <sub>g</sub> )	ν <sub>1</sub> '	≈ 1410	ν <sub>1</sub> '
							1461(B <sub>1g</sub> )	
	1419	1427	ν <sub>2</sub>					
	1447	1451						
	1458							

a) T and R denote translational and rotational lattice modes, respectively. ν<sub>1</sub>—ν<sub>4</sub>: internal modes of NO<sub>2</sub><sup>-</sup> ion. ν<sub>1</sub>'—ν<sub>4</sub>': internal modes of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ion. b) Observed values by Tang and Torric.<sup>27</sup>



Kuva 4.25. Monikiteisen ammoniumnitraatin III-faasin Raman-spektri eri isotooppipitoisuuksilla 45°C:ssa<sup>35</sup>.

#### 4.6 IV-faasi

Ammoniumnitraatin IV-faasin kiderakenteen ovat määrittäneet yksikideneutronidiffraktiolla Choi *et al.*<sup>18</sup>. Kide muodostuu van der Waalsin voimilla kytketyneistä verkoista, jotka muodostuvat, kun N(1)-H(1)...O(1)...H(1)-N(1) -ketjut liittyvät yhteen H(2)...O(1) -sidoksin. Rakenteessa huomattava seikka on, että nitraatti kiinnittyy muihin atomeihin vain yhdestä happiatomista, joka on mukana neljässä vety-happi-sidoksessa. Rakenne on kuvattu kuvassa 4.26<sup>18</sup>. Taulukossa 4.9 on esitetty IV-faasin atomien paikat, niiden väliset etäisyydet ja sidoskulmat<sup>18</sup>.

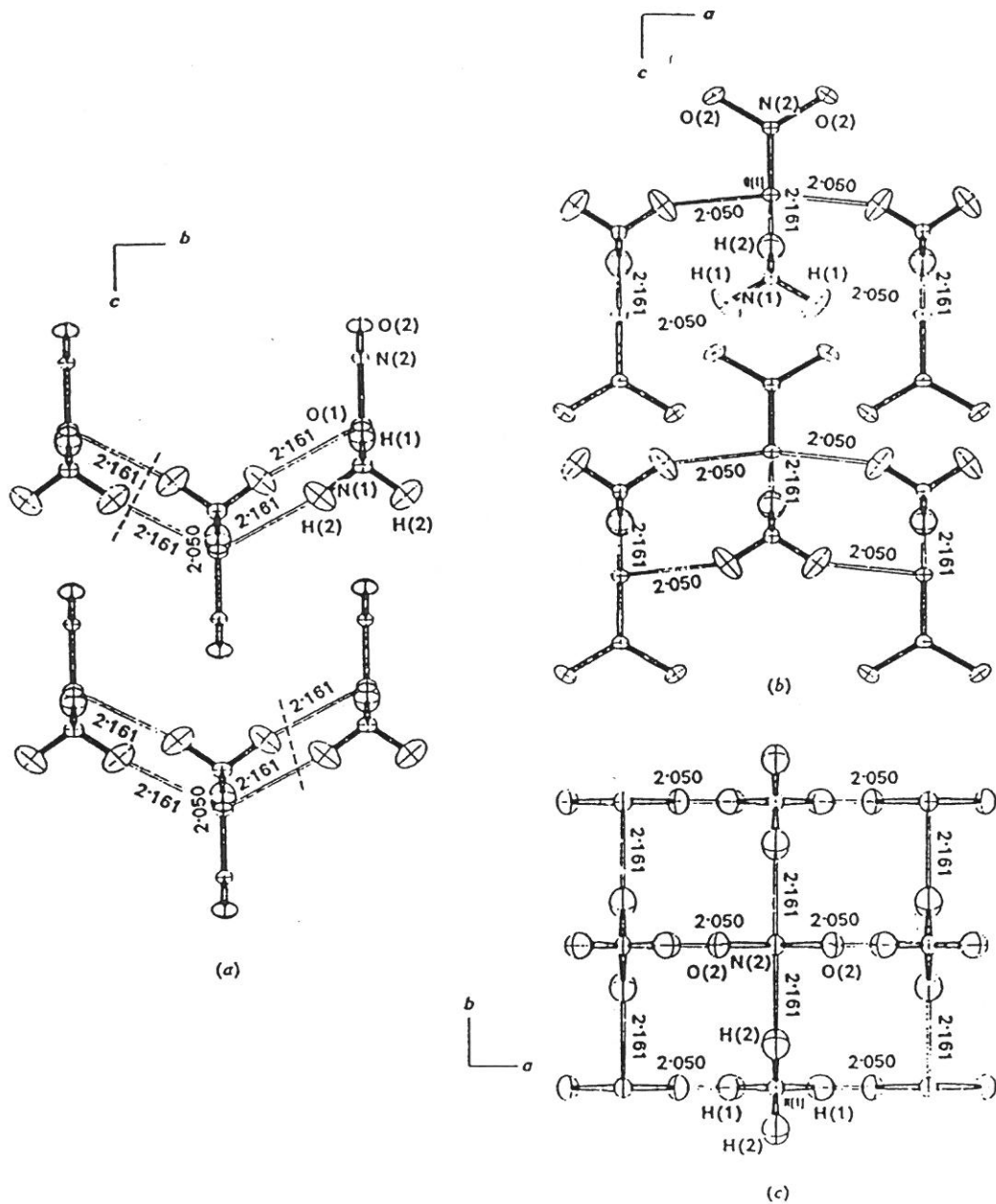
Taulukko 4.9. Ammoniumnitraatin IV-faasin atomien paikat, etäisyydet ja sidoskulmat<sup>18</sup>.

N(1)	3/4	1/4	-0.0836	N(2)-O(1)	1.274
N(2)	1/4	1/4	0.5067	N(2)-O(2)	1.254
O(1)	1/4	1/4	0.7629	N(1)-H(1)	1.069
O(2)	0.4342	1/4	0.3832	N(1)-H(2)	1.072
H(1)	0.6045	1/4	-0.1898		
H(2)	3/4	0.1011	0.0324		

#### Vetysidokset

Vaihtoehtoiset ammoniumionin orientaatiot

		N(1)-H(1)...O(1)	N(1)-H(2)...O(1)
O(1)-N(2)-O(2)	120.0	O...H 2.050	2.161
O(2)-N(2)-O(2)	120.0	O...N 2.971	3.147
H(1)-N(1)-H(1)	115.7	N-H...O 154.4	.172.6
H(1)-N(1)-H(2)	107.9		
H(2)-N(1)-H(2)	109.4		
		N(2)-H(1)...O(2)	
		O...H 2.326	
		O...N 3.200	
		N-H...O 147.0	



Kuva 4.26. Ammoniumnitraatin IV-faasin rakennekuva<sup>18</sup>. a) a-akselin suunnasta, b) b-akselin suunnasta ja c) c-akselin suunnasta katsottuna. Pisteviivat kuvaavat niitä sidoksia, jotka on katkaistava, jotta saataisiin II-faasin rakennekuva.

Raman-tutkimuksissa ovat Tang ja Torrie<sup>26</sup> määrittäneet molempien ionien paikkasymmetrian olevan  $C_{2v}$ . IV-faasissa ammoniumnitraatilla on 30 sisäistä moodia:

$$(\nu'_1, \nu_1) \rightarrow A_g + B_{1u}i$$

$$(\nu'_2) \rightarrow A_g + B_{1g} + B_{1u} + A_u i$$

$$(\nu_2) \rightarrow B_{3g} + B_{2u}i$$

$$(\nu'_3, \nu'_4) \rightarrow A_g + B_{2g} + B_{3g} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}i$$

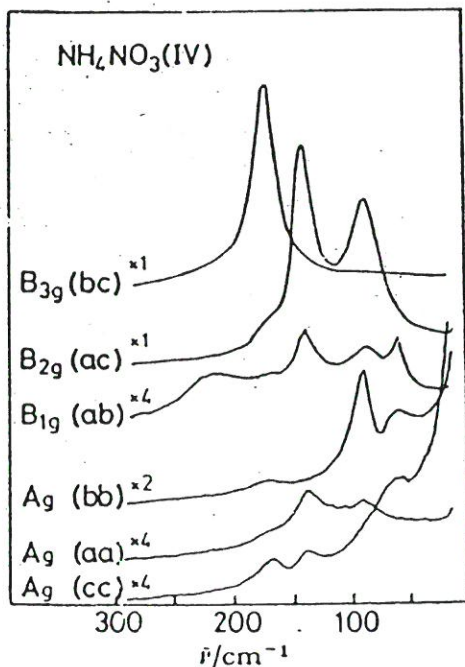
$$(\nu_3, \nu_4) \rightarrow A_g + B_{2g} + B_{1u} + B_{3u}i$$

ja 21 ulkoista moodia:

$$(\text{libraatio}) = 2B_{1g} + 2B_{2g} + 2B_{3g} + 2B_{2u} + 2B_{3u} + 2A_u i$$

$$(\text{translaatio}) = 2A_g + 2B_{2g} + 3B_{3g} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}.$$

Kuvassa 4.10-4.12 on mitatut spektrit ja taulukossa 4.4 piikkien assignointi<sup>26</sup>. Lähes kaikki IV-faasin moodit näkyvät spektreissä, vain  $\nu'_2(B_{1g})$  on liian heikko näkyäkseen. Piikki  $60\text{ cm}^{-1}$ :ssa ei sovi e.o. pelkistymättömiin esityksiin ja on assignoitu ammoniumionin epäjärjestäytymisliikkeeksi.  $\nu_1$ :n,  $\nu_2$ :n ja  $\nu_3$ :n lämpötilariippuvuudesta ovat tutkijat päätelleet ammoniumionin voivan asettua kahteen energoiltaan lähes ekvivalenttiin orientaatioon, joiden välillä ne voivat kääntyä nopeudella, joka kasvaa lämpötilan noustessa<sup>26</sup>.



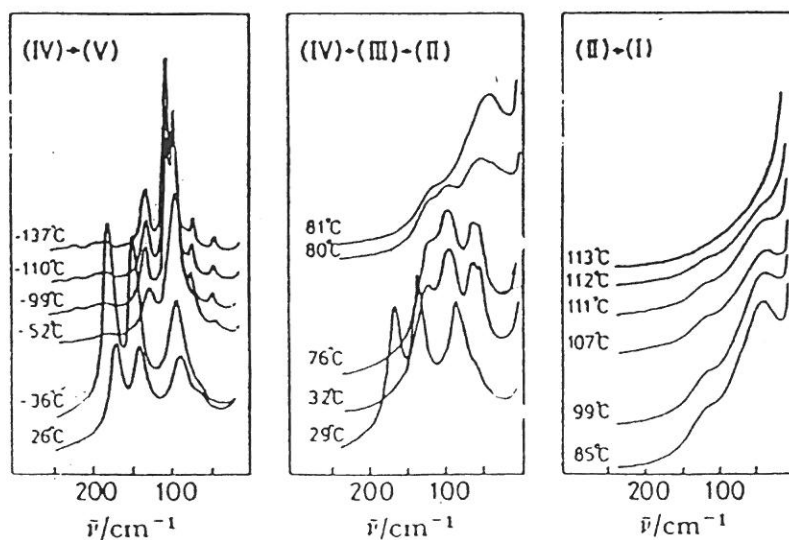
Kuva 4.27.  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$ :n polarisoitu Raman-spektri hilavärähtelyalueella<sup>26</sup>.



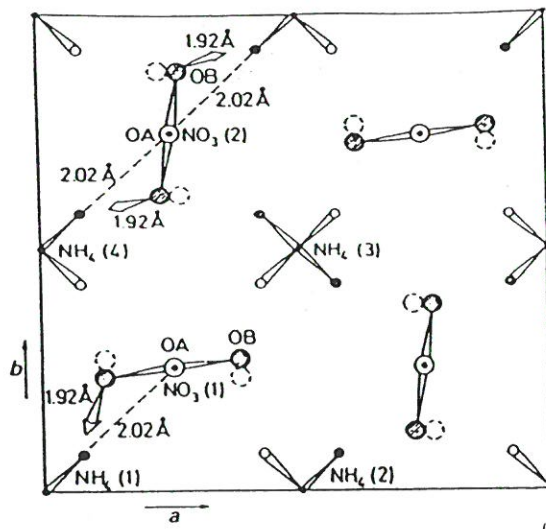
Taulukossa 4.6 on Akiyama *et al.*<sup>27</sup> faktoriryhmäanalyysi ammoniumnitraatin eri faaseille ja taulukossa 4.8 heidän havaitsemansa taajuudet ja assignointi<sup>27</sup>. Kuvassa 4.27 on ammoniumnitraatin IV-faasin polarisoidut Raman-spektrit hilavärähtelyalueella<sup>27</sup> ja kuvassa 4.28 hilavärähtelyalueen moodien taajuuksien riippuvuus lämpötilasta<sup>27</sup>.

#### 4.7 V-faasi

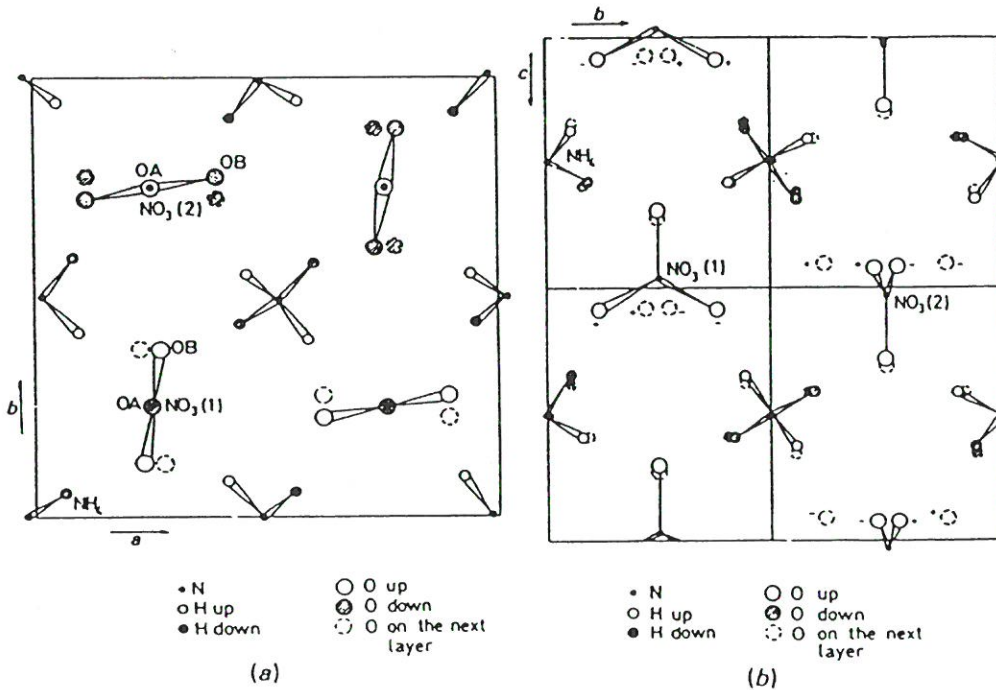
V-faasin kiderakenteen ratkaisivat neutronipulveridiffraktiolla lähes yhtäaikaisesti toisistaan riippumatta Choi ja Prask<sup>36</sup> sekä Ahtee *et al.*<sup>19</sup>. Molemmissa tutkimuksissa on päädytty samaan avaruusryhmään ja alkeiskopin parametreihin. Tutkimuksissa on hienonnettu Amoros *et al.*<sup>37</sup> yksikideröntgendiffraktiolla mitattavia heijastuksia, minkä pohjalta on esitetty Amoros'n *et al.* määrittämän avaruusryhmän olevan väärä. Kuvassa 4.29<sup>19</sup> on Amoros'n *et al.* esittämä kiderakenne<sup>37</sup>. Kuvassa 4.30 esitetään Ahtee *et al.* määrittämä rakenne<sup>19</sup> ja kuvassa 4.31 Choin ja Praskin esittämä rakenne<sup>36</sup>. Kuvien 4.30 ja 4.31 rakenteet ovat keskenään samanlaiset. Taulukoon 4.10 on koottu mainittujen julkaisujen mukaiset alkeiskopin parametrit.



Kuva 4.28. Jauhenäytteen Raman-spektrit eri lämpötiloissa hilavärähtelyalueella<sup>27</sup>.



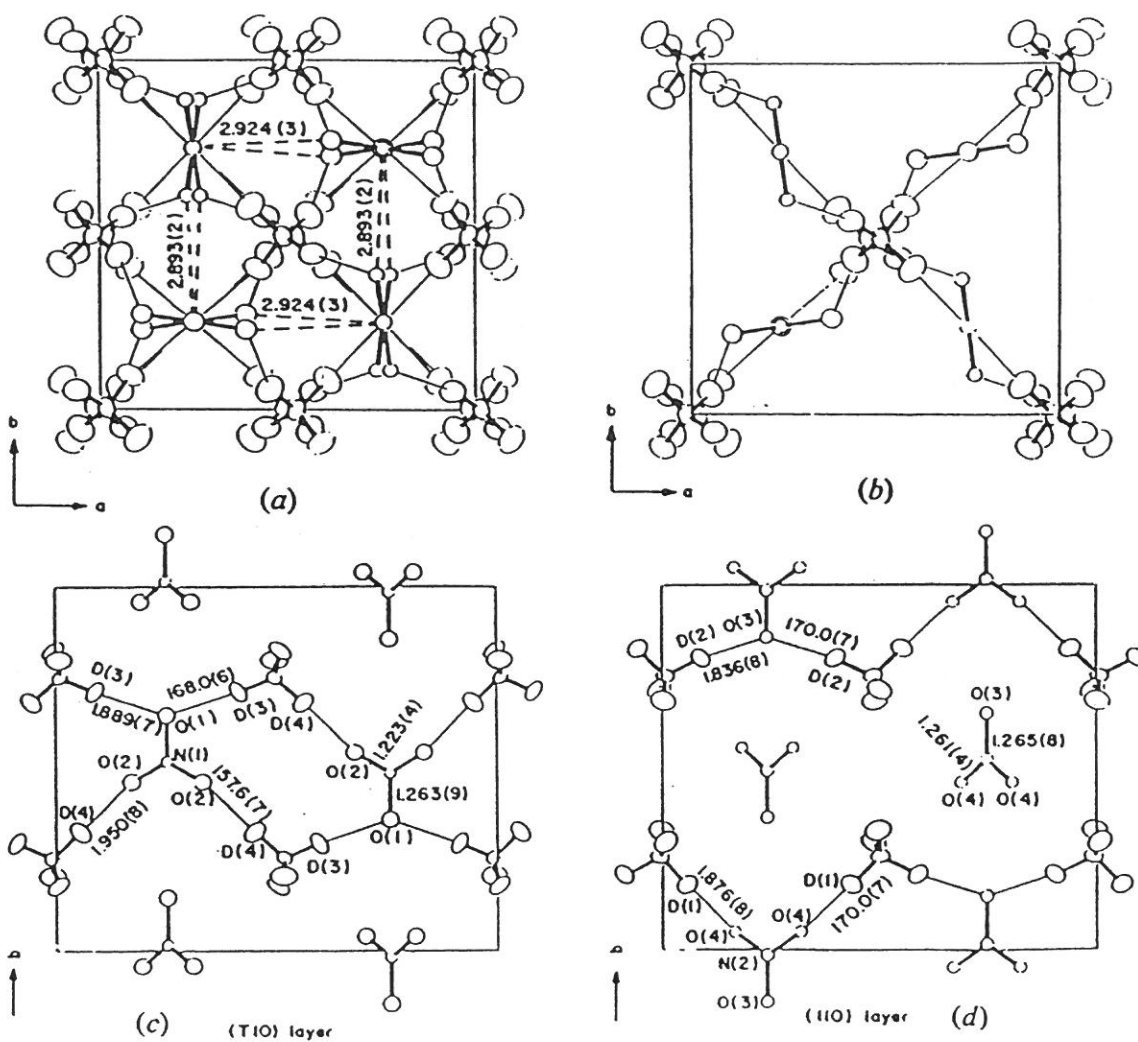
Kuva 4.29. Amorøs et al.<sup>37</sup> esittämä  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{V})$ :n rakenne katsottuna c-akselin suunnassa. Kahden ei-ekvivalentin  $\text{NO}_3^-$ :n sidokset  $\text{NH}_4^+$ :n kanssa on merkitty nuolilla ja katkoviivoilla, sidospituudet on annettu.



Kuva 4.30.  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{V})$ :n korjattu rakenne avaruusryhmässä  $Pccn$  katsottuna (a) c-akselin ja (b) a-akselin suunnassa<sup>19</sup>.  $\text{NO}_3^-$ -ionien tasot ovat kallistuneet projektiotasoon verrattuna. Happiatomien tasot on kuvattu + ja - suhteessa a-akselin suunnassa suhteessa N-atomeihin.

Taulukko 4.10.  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{V})$ :n alkeiskoppi eri julkaisuissa.

a	b	c	z	A.r.	T [K]	Viite
7.8850	7.9202	9.7953	8	Pccn	78	36
7.9804	8.0027	9.8099	8	Pccn	233	19
7.98		9.78	8	$\text{P4}_2$	123	37



Kuva 4.31. Ammoniumnitraatin V-faasin rakenne<sup>36</sup>. Ohuet viivat kuvaavat vetysidoksia.

Choi ja Prask kuvaavat V-faasin molekyyli- ja ionipakkausta samanlaiseksi kuin IV- ja II-faasien<sup>19</sup>. Suurimpana poikkeuksena on nitraatti-ionien erilainen suuntautuminen. Hilassa jokainen anioni on kahdeksan kationin ympäröimä ja päin vastoin. Jokainen vetyatomi sitoutuu yhdellä voimakkaalla vetysidoksella ympäristönsä happiatomeihin, jolloin muodostuu kolmidimensioinen verkko-rakenne. Rinnakkaiset verkot liittyvät toisiinsa van der Waalsin sidoksilla. N...O ja O...O -etäisyydet ovat erittäin pienet. Neutronidiffraktiomittausten mukaan V-faasissa ei ole suuntautumisejärjestystä. Taulukossa 4.11 on Choin ja Praskin<sup>36</sup> julkaisemat atomien paikkaparametrit ja taulukossa 4.12 atomien väliset etäisyydet ja sidoskulmat.

Tang ja Torrie<sup>38</sup> ovat Raman-mittauksillaan selvittäneet V-faasin luonnetta. Heidän mittaamansa Raman-pulverispektrit ovat kuvissa 4.32 ja 4.33 ja spektrien tulkinta taulukossa 4.13. Kuvassa 4.32 ei ole aluetta 700-1150 cm<sup>-1</sup>, mutta se on samanlainen kuin kuvassa 4.33. Kuvassa 4.33. on näkyvissä jäähtymisen jälkeen useita jäännöspiikkejä IV-faasista transition jo tapahduttua. Näytteen terminen historia vaikuttaa näiden piikkien esiintymislämpötilaan siten, että useita kertoja IV  $\rightleftharpoons$  V - transition läpikäyneellä näytteellä jäännöspiikit hävisivät korkeammassa lämpötilassa ts. reaktio on no-

Taulukko 4.11. ND<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(V):n paikkaparametrit<sup>36</sup>.

	x	y	z
N(1)	½	½	0.0154 (4)
N(2)	½	½	0.0155 (4)
N(3)	-0.0167 (3)	-0.0021 (9)	0.2511 (8)
O(1)	½	½	0.1444 (8)
O(2)	0.1135 (4)	0.2723 (6)	-0.0410 (5)
O(3)	½	½	0.1446 (7)
O(4)	0.7679 (5)	0.1126 (4)	-0.0480 (4)
D(1)	0.0622 (9)	-0.0527 (9)	0.1756 (7)
	0.0638	-0.0529	0.1745
D(2)	-0.1005 (9)	0.0836 (9)	0.2023 (7)
	-0.1028	0.0845	0.2009
D(3)	-0.0821 (9)	-0.0961 (9)	0.2904 (7)
	-0.0840	-0.0977	0.2911
D(4)	0.0527 (9)	0.0575 (9)	0.3207 (7)
	0.0553	0.0584	0.3222

peampi. Yksikidemittauksissa jäännöspiikkien intensiteetit olivat paljon pienemmät kuin jauhemaisessa näytteessä. Tang ja Torrie<sup>38</sup> käyttävät Amoros'n et al.<sup>37</sup> määrittämää avaruusryhmää P<sub>4</sub> faktoriryhmäanalyyssissään ja saavat V-faasille 120 sisäistä moodia:

$$(v_1, v_2) = 2A + 2B + 2E;$$

$$(v_3, v_4) = 4A + 4B + 4E;$$

$$(v'_1) = 4A + 4B;$$

$$(v'_2) = 8A + 8B;$$

$$(v'_3, v'_4) = 4A + 4B + 8E.$$

ja 93 ulkoista moodia:

$$(\text{libraatio}) = 10A + 10B + 14E;$$

$$(\text{translaatio}) = 9A + 10B + 13E.$$

Kaikki moodit ovat Raman-aktiivisia. A- ja E-moodit ovat IR-aktiivisia. Heikkojen intensiteettien ja päällekkäisyyksien vuoksi vain pieni osa moodeista näkyy spektrissä.  $v_1$ -moodin jakautumisesta ja  $v_4$ -moodin jakautumisen levenemisestä voi päätellä nitraatti-ionien symmetrian laskevan ja voimakenttien muuttuvan jäähdytettäessä tapahtuvassa transitiossa. Noin 125 cm<sup>-1</sup>:ssa olevan piikin jakautuminen johtuu heteroionien välisen kytkeytymisen voimistumisesta.

Taulukko 4.12. ND<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(V):n atomien väliset etäisyydet ja sidoskulmat<sup>36</sup>.

The parameters of the hydrogen bonds are also included.

N(1)—O(1)	1.263 (9)	O(1)—N(1)—O(2)	116.9 (3)
N(1)—O(2)	1.223 (4)	O(2)—N(1)—O(2)'	126.3 (5)
N(2)—O(3)	1.265 (8)	O(3)—N(2)—O(4)	119.5 (2)
N(2)—O(4)	1.261 (4)	O(4)—N(2)—O(4)'	120.9 (5)
N(3)—D(1)	1.062 (9)	D(1)—N(3)—D(2)	107.1 (9)
N(3)—D(2)	1.083 (9)	D(1)—N(3)—D(3)	107.8 (8)
N(3)—D(3)	1.004 (8)	D(1)—N(3)—D(4)	109.2 (4)
N(3)—D(4)	1.019 (8)	D(2)—N(3)—D(3)	108.9 (5)
		D(2)—N(3)—D(4)	111.2 (9)
		D(3)—N(3)—D(4)	112.4 (10)

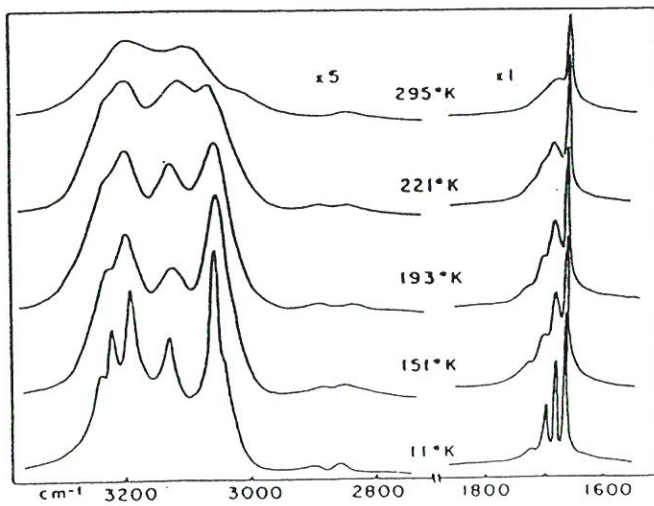
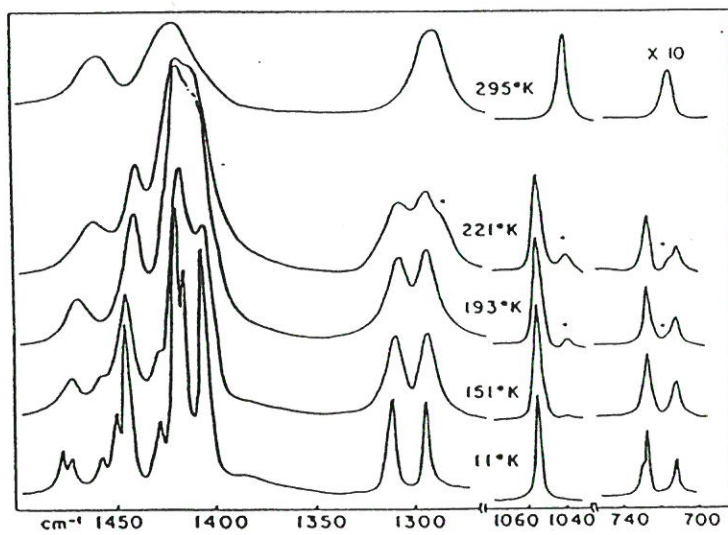
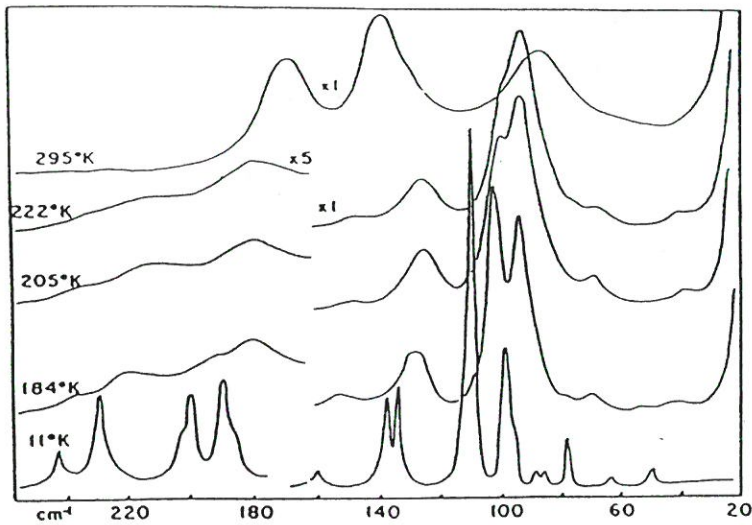
Hydrogen bonds and intermolecular distances between NH<sub>4</sub> and NO<sub>3</sub>

Bonding type	N...O (Å)	D...O (Å)	N—D...O (°)
N(3)—D(3)...O(1)	2.879 (6)	1.889 (7)	168.0 (6)
N(3)—D(4)...O(2)	2.918 (8)	1.950 (8)	157.6 (7)
N(3)—D(2)...O(3)	2.908 (7)	1.836 (8)	170.0 (7)
N(3)—D(1)...O(4)	2.928 (7)	1.876 (8)	170.0 (7)
N(3)...O(1)	3.082 (6)		
N(3)...O(2)	3.066 (8)		
N(3)...O(3)	3.053 (6)		
N(3)...O(4)	2.936 (7)		

Intermolecular distances (Å) between NO<sub>3</sub> groups

N(1)...O(4)	2.893 (3)	O(2)...O(4)	3.083 (6)
N(2)...O(2)	2.924 (3)	O(2)...O(4)	3.005 (6)
O(1)...O(4)	3.026 (4)	O(3)...O(4)	3.143 (6)
O(1)...O(2)	3.269 (8)	O(2)...O(4)	3.205 (7)





Kuva 4.32.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n monikiteinen Raman-spektri IV-faasissa (295 K) ja V-faasissa (alemmat lämpötilat). \*:llä merkityt ovat IV-faasin jäännöspiikkejä<sup>38</sup>.

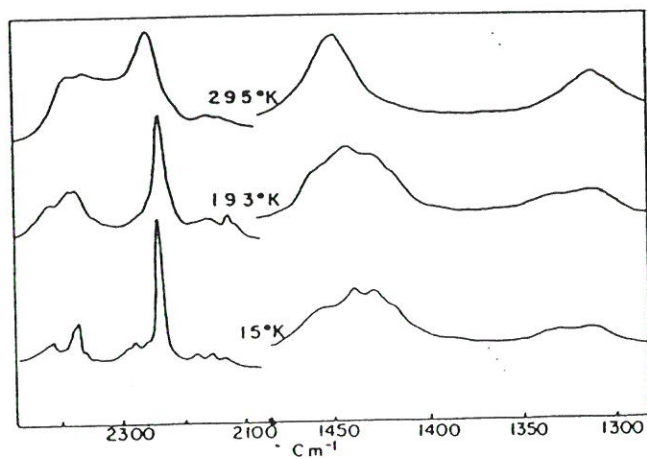
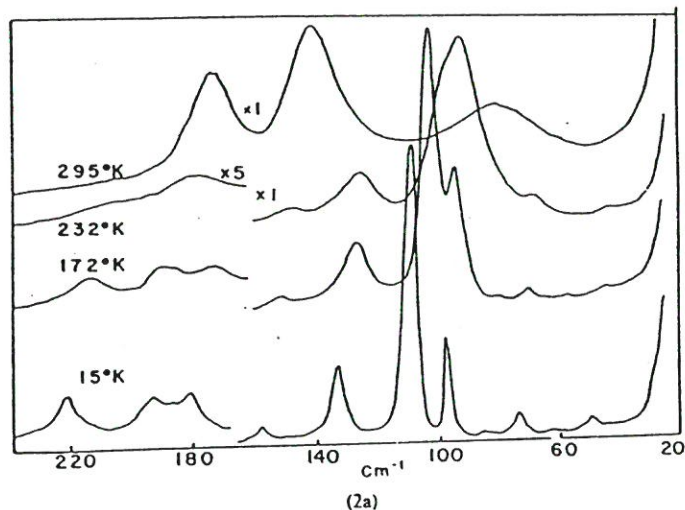


Taulukko 4.13. Ammoniumnitraatin V-faasin Raman- ja IR-värähtelytaajuudet ja spektrien tulkinta<sup>38</sup>.

$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{v})$				Assignment	$\text{ND}_4\text{NO}_3(\text{v})$	
Infrared		Raman			Raman	
Ref. 7	Ref. 19 (170K)	This Work (11K)	Ref. 12 (15K)		This Work (15K)	Ref. 12 (15K)
		49	50.0	T(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) T or L(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) L(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	50	50.0
		62			61	
		75	75.2		76	75.2
		84	84.6		86	85.0
		87	87.5			88.0
		96	96.0		98	96.0
		98	98.5			98.5
		112	112.0		112	112.0
		135	135.0		135	135.0
		140	140.0			
		162	163.0	T(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	159	158.0
		185			184	180.0
		191	191.0		189	194.0
		203	202.5		197	
		207	207.5			
		231	231.0		224	222.0
		245		240		
	710	709	709	v <sub>4</sub>	711	
	722	726	726			
	728	728	727.8			728
833	810 833			v <sub>2</sub>		
	1025 1046			v <sub>1</sub>	1054	
1060	1058	1057	1054		1123	
	1260	1288	1285	v <sub>3</sub>	1324	
	1308	1312	1308			
1340		1389	1387			
1363 1397		1406	1400			1400
		1415	1412	v <sub>4</sub> '		
1422		1419	1422	v <sub>3</sub>	1431	
		1427				1443
		1447				
1461		1451				1460
		1458				
		1475		v <sub>4</sub> '	1082	
1485		1480				
		1663		2v <sub>2</sub>	C1661	
		1688		v <sub>2</sub> '		
		1705				
		1726				
2860		2855		2v <sub>4</sub> '	2122	
2900		2905				2133 2156
		3040	3030	v <sub>1</sub>	2241	
		3045	3045			2250
3040		3083	3120			2257
		3127				
		3197	3185	v <sub>3</sub> '	2282	
3230		3225	3220			2295
				v <sub>3</sub> ' +3 v(ND <sub>4-n</sub> H <sub>n</sub> )	2300	
					2343	
					2359	
					2371	
					2375	
					2388	
					2410	
					2420	

Abolinsh *et al.*<sup>39</sup> raportoivat Raman-mittausten perusteella V-faasin olevan epäjärjestäytyneemmän kuin IV-faasi siinä olevan pienemmät libraatiotaajuudet. Abolinshin *et al.*<sup>39</sup> tutkimusten mukaan nitraatti-ionien sisäisten värähtelyjen pieneneminen IV → V -transitiossa tapahtuu alemmassa lämpötilassa kuin hilavärähtelyjen pieneneminen. Uusimmassa Raman-tutkimuksessaan Abolinshin *et al.*<sup>40</sup> ovat selvittäneet V-faasin ammonium-ionilibraatioita.

Akiyama *et al.*<sup>27</sup> ovat mitanneet myös V-faasille Raman-spektrit ja assignoineet piikit  $C_4^3$ - eli  $P4_2$ -avaruusryhmän mukaan tehdyllä faktoriryhmäanalyysillä. Spektrit, analyysi ja assignointi ovat kuvassa 4.28 ja taulukoissa 4.4 ja 4.6.



Kuva 4.33. Ammoniumnitraatin jauhespektrejä IV- ja V-faasissa<sup>38</sup>.

$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{V})$ :n IR-spektrejä ovat mitanneet Fernandez et al.<sup>28</sup> ja Kearley et al.<sup>41</sup>. Spektrit ja assignoinnit vastaavat hyvin toisiaan ja myös Raman-tutkimusten tuloksia.

#### 4.8 VI- ja VII-faasi

VI- ja VII-faaseille ei ole ratkaistu rakenteita. Näiden faasien olemassa olo on todistettu termodynaamisten muutosten ja muutosnopeuksien muuttumisen avulla. Näihin tutkimuksiin palataan tarkemmin kappaleessa 5.



Useilla kiteisillä aineilla on erilaisia kiderakenteita eri lämpötiloissa ja paineissa<sup>42,43</sup>. Ammonium- ja nitraattiyhdisteillä on aina vähintään kaksi kidefaasia: moniatomisten ionien vapausasteet lisääntyvät lämpötilan noustessa tai paineen muuttuessa. Ionit voivat korkeammissa lämpötiloissa heilahdella voimakkaasti tai jopa pyöriä. Myös ionien paikat ja orientaatiot voivat olla erilaiset eri lämpötiloissa. Moniatomisista ioneista muodostuvien yhdisteiden faasien lukumäärä on sitä suurempi mitä enemmän ioneissa on atomeja. Ammoniumnitraatille tunnetaan yhteensä seitsemän kidefaasia, joissa ioneilla on jollakin tavalla erilaiset vapausasteet.

### 5.1 Ammoniumnitraatin kidefaasitransitioiden havaitseminen

Edellisessä kappaleessa on esitelty ammoniumnitraatin kidefaasien rakenteet ja niiden ratkaisemiseen käytetyt menetelmät. Kidefaasitransitioiden tapahtumisen havaitseminen voi tapahtua rakenteeseen perustuvien menetelmien lisäksi myös muilla fysikaaliseen muutokseen tai muutosnopeuden muuttumiseen perustuvilla menetelmillä<sup>42,43</sup>.

#### 5.1.1 Kalorimetriset menetelmät

Ammoniumnitraatin kidefaasitransitioiden tutkimuksessa voidaan kalorimetrisiä menetelmiä käyttää paitsi termodynaamisia tai kineettisiä suureita selvitetessä myös tutkittaessa transitioiden tapahtumislämpötiloja ja transitioreittejä. Näistä käytetyimpiä ovat DTA ja DSC. Perinteiset kalorimetrit ovat käyttönsä hankaluuden vuoksi paremmin sopivia termodynaamisten suureiden määrittämiseen kuin faasitransitioiden havaitsemiseen. DTA- ja DSC-tutkimuksia referoidaan tarkemmin myöhemmin tässä kappaleessa ja perinteisiä kalorimetritutkimuksia tarkemmin termodynamiikan yhteydessä kappaleessa 6.

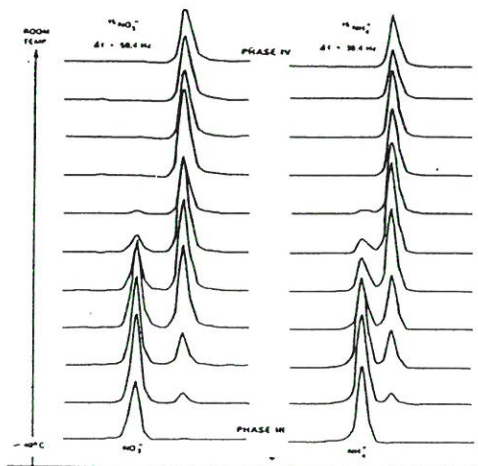
### 5.1.2 Optiset menetelmät

Optisista menetelmistä ammoniumnitraatin kidefaasitutkimuksissa on käytetty optista mikroskooppia ja polariisaatiomikroskooppia. Brown ja McLaren<sup>15</sup> ja Sjölin<sup>10</sup> ovat tutkineet optisella mikroskoopilla lisäksi mm. kiteiden hajoamista ja paakkuuntumisen mekanismeja faasitransitioiden yhteydessä.

### 5.1.3 Magneettiset menetelmät

NMR:n käytöstä ammoniumnitraatin kidefaasitransitioiden havaitsemisessa ja kidefaasien rakenteiden määrittämisessä on jo kerrottu kappaleessa 4. Faasitransition havaitseminen NMR:llä perustuu joko kemiallisen siirtymän muuttumiseen tai relaksaatioajan muuttumiseen lämpötilan funktiona. Kuvassa 5.1 on III- ja IV-faasin <sup>15</sup>N-NMR-spektrit, joissa näkyy hyvin transitio IV → III, ja kuvassa 5.2 relaksaatioajat T<sub>1</sub> ja T<sub>2</sub> lämpötilan käänteisarvon funktiona<sup>44</sup>. Relaksaatioajat muuttuvat I-, II- ja III-faasien välisissä muutoksissa selvästi.

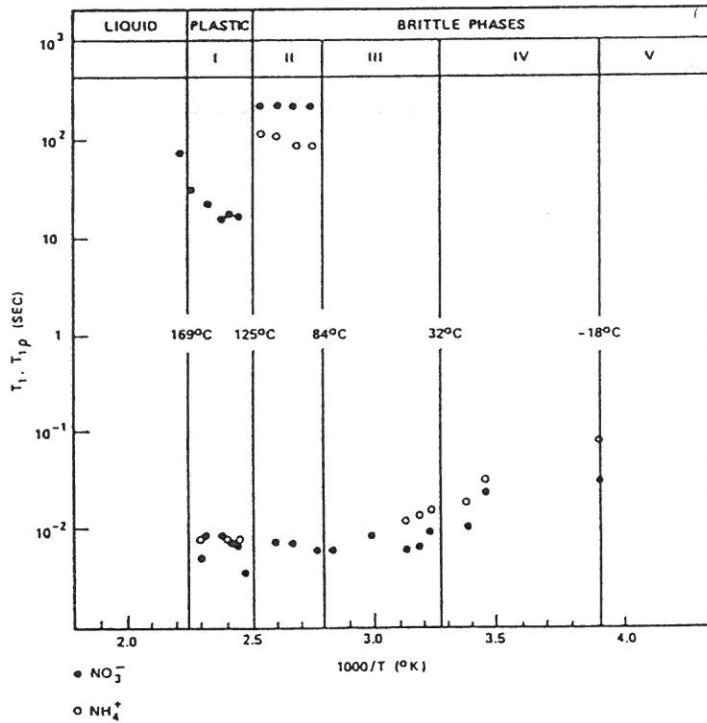
Magneettisia ominaisuuksia voidaan käyttää myös mittaamalla magneettisen anisotropian muuttuminen lämpötilan funktiona. Ammoniumnitraatin magneettinen anisotropia syntyy tasomaisen nitraatti-ionin orientoituaessa näytettä jäähdytettäessä tiettyyn asentoon.



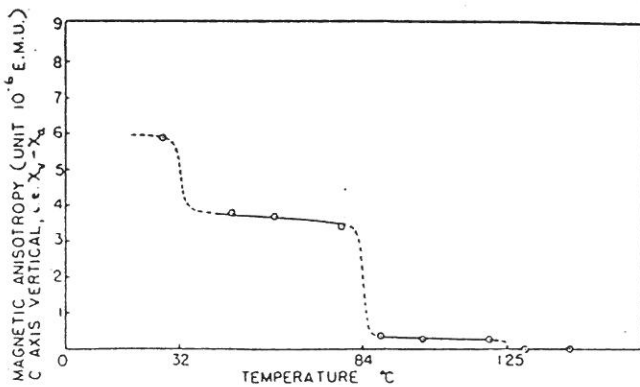
Kuva 5.1. Ammoniumnitraatin IV → III -transitio <sup>15</sup>N-NMR-spektreissä<sup>44</sup>.



Nilakantan<sup>45</sup> on mittauksissaan todennut anisotropian muuttuvan 32, 84 ja 125°C:ssa kuvan 5.4 mukaisesti. Yli 125°C:ssa anisotropia on nolla, mikä kuvaa hyvin nitraatti-ionien lähes vapaata pyörimistä kuutiollisessa hilassa. Lämpötilan laskiessa nitraatti-ioni asettuu tasoon IV-faasissa, jolloin anisotropia kasvaa. Cini<sup>46</sup> et al. ovat päätyneet lähes samoihin arvoihin kuin Nilakantan. Anisotropian mittaaminen tapahtuu yksittäiskiteestä torsio menetelmällä<sup>45</sup>.



Kuva 5.2. Ammoniumnitraatin relaksaatioajat  $T_1$  ja  $T_{1p}$  <sup>15</sup>N-NMR:ssä<sup>44</sup>.



Kuva 5.3. Ammoniumnitraatin magneettinen anisotropia lämpötilan funktiona<sup>45</sup>.

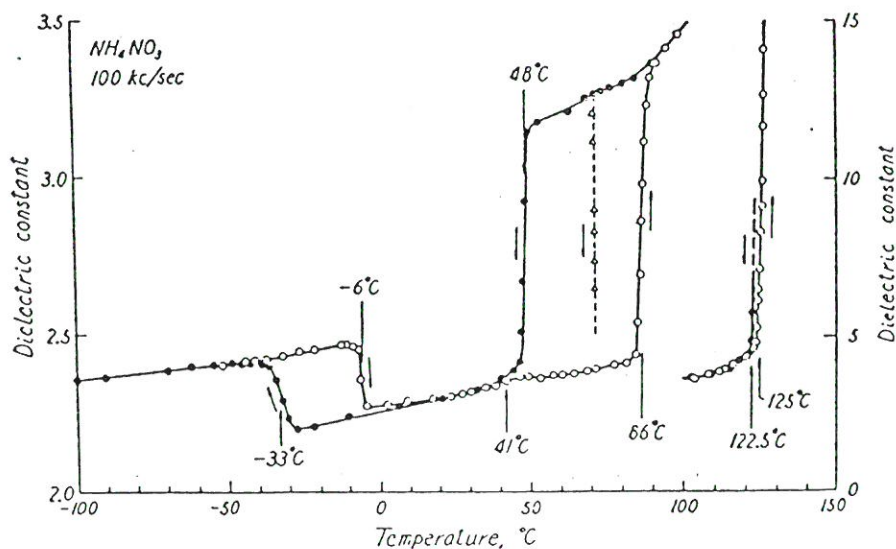
Schulze<sup>47</sup> on mitannut ammoniumnitraatin magneettisen susceptibiliteetin muuttumista transitiopisteissä. Muutoksen vähyydestä on päätelty, ettei transitioiden voi tapahtua muutoksia atomien elektronitiloissa, vaan että atomien paikat muuttuvat.

#### 5.1.4 Dilatometrit

Tilavuuden laajenemisen seuraamiseen lämpötilan funktiona perustuvat dilatometriset mittaukset sopivat ammoniumnitraatin kidefaasitransitioiden seuraamiseen hyvin, sillä kaikkiin transitiioihin liittyy selvä tilavuuden muutoskertojen hyppäyksellinen kasvu tai pieneneminen. Dilatometrejä on käytetty myös transitioiden kinetiikan tutkimiseen. Dilatometrimittauksiin palataan tarkemmin kappaleessa 7.

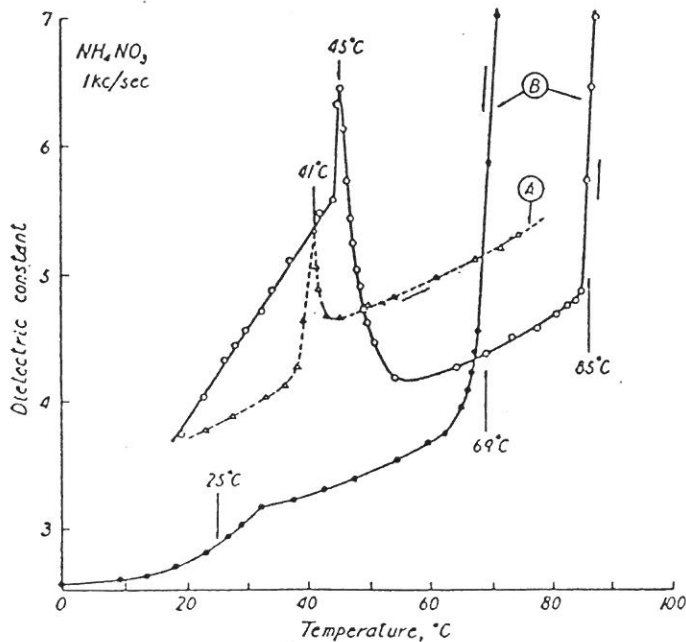
#### 5.1.5 Sähkönjohtavuus

Sähkönjohtokyvyn ja dielektrisen vakion mittauksilla on havaittu kaikki ammoniumnitraatin faasitransitiot. Kamiyoshin ja Yamakamin<sup>48</sup> mukaan IV  $\rightarrow$  III -transitio näkyy pienenä muutoksena 41°C:ssa. III  $\rightarrow$  II ja II  $\rightarrow$

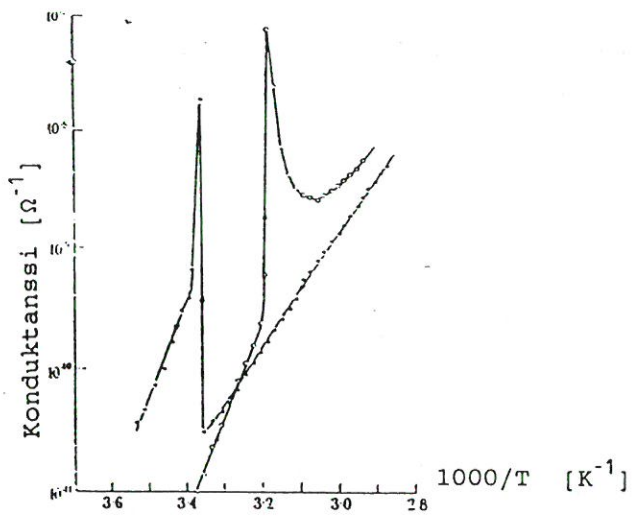


Kuva 5.4. Ammoniumnitraatin dielektrinen vakio lämpötilan funktiona<sup>48</sup>.

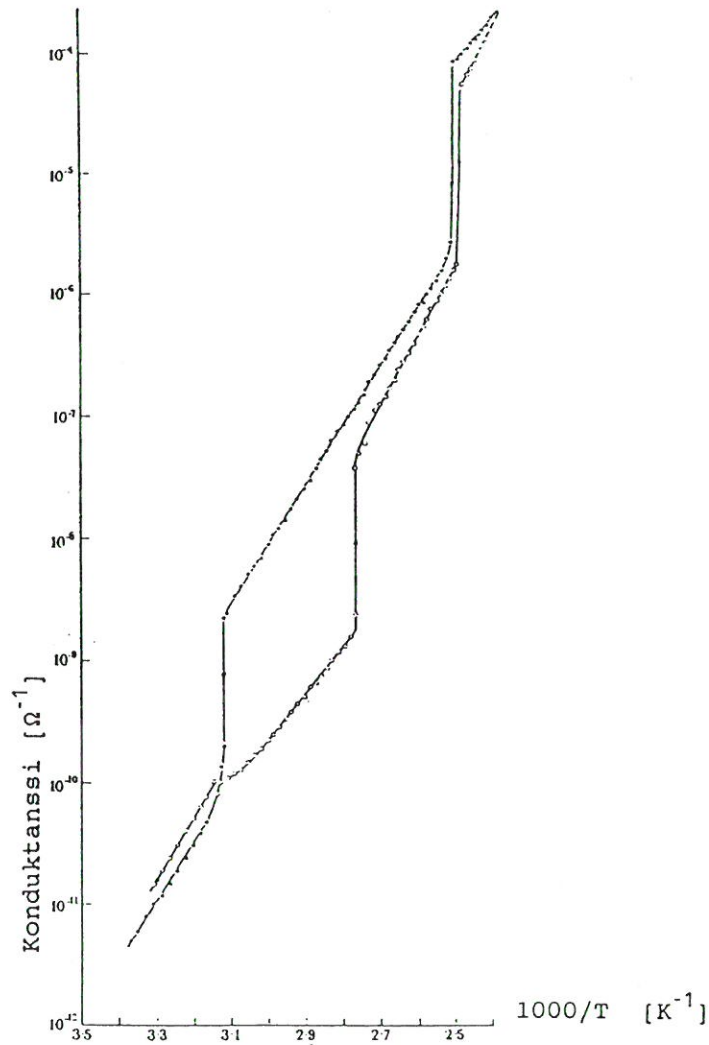
I -transitiot näkyvät selvinä dielektrisen vakion arvon nousuina ja V  $\rightarrow$  IV -transitio selvänä laskuna. I-faasissa johtokyky kasvaa niin suureksi, ettei sitä voida mitata. IV  $\Leftrightarrow$  III -transitio näkyy selvemmin kostealla näytteellä mitattaessa ja saadaan näkyviin selvä piikkimäinen muutos vakion arvossa. Kuvissa 5.4 ja 5.5 on Kamiyoshin ja Yamakamin<sup>48</sup> esittämiä tuloksia. Kuvissa 5.6-5.8 on Brownin ja McLarenin<sup>15</sup> mittaamat johtokyvyn arvot eri transitiioille. Näissäkin kuvissa voidaan selvästi havaita IV  $\Leftrightarrow$  III -transition aiheuttama piikki johtokyvyssä ja muiden transitioiden aiheuttamat nopeat muutokset johtokyvyn arvoissa. Yli 125°C:n lämpötilassa johtokyky nousee voimakkaasti. Kamel<sup>49</sup> et al. ovat edellisistä poiketen havainneet kaikkien transitioiden paitsi II  $\rightarrow$  IV -transition aiheuttavan piikkimäisen muutoksen dielektrisen vakion arvoissa. Myös heidän mittauksissaan I-faasin johtokyky on suuri.



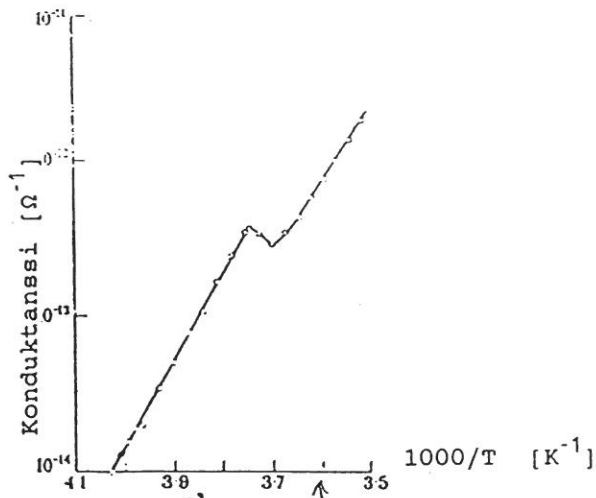
Kuva 5.5. Kostutetun ammoniumnitraatin dielektrinen vakio lämpötilan funktiona<sup>48</sup>.



Kuva 5.6. Ammoniumnitraatin sähkönjohtokyky lämpötilan funktiona kuivaamattomalla puristeella<sup>15</sup>.



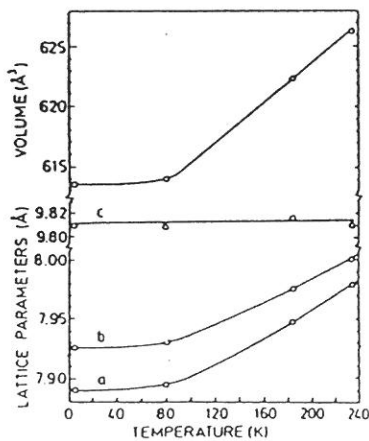
Kuva 5.7. Ammoniumnitraatin sähkönjohtokyky lämpötilan funktiona kuivatulla puristeella<sup>15</sup>.



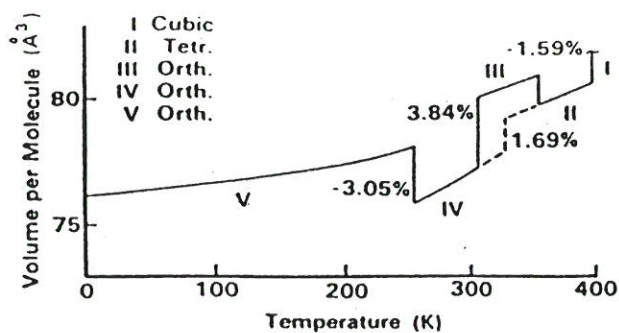
Kuva 5.8. Ammoniumnitraatin sähkönjohtokyky lämpötilan funktiona kuivatulla puristeella<sup>15</sup>.

### 5.1.6 Diffraktiomenetelmät

Röntgensäteilyn tai neutronisuihkun diffraktioon perustuvilla menetelmillä tehtyjä ammoniumnitraatin rakenneratkaisuja on esitelty kappaleessa 4. Faasitransitioiden havaitseminen näillä menetelmillä tapahtuu seuraamisella tilavuuden muutosta lämpötilan funktiona. Kuvassa 5.9 on alkeiskopin särmien pituus ja alkeiskopin tilavuus eri lämpötiloissa VII- ja V-faaseissa<sup>33</sup> ja kuvassa 5.10 bruttpkaavan ilmoittaman ainemäärän tilavuus lämpötilan funktiona 0-400 K:ssa<sup>36</sup>.



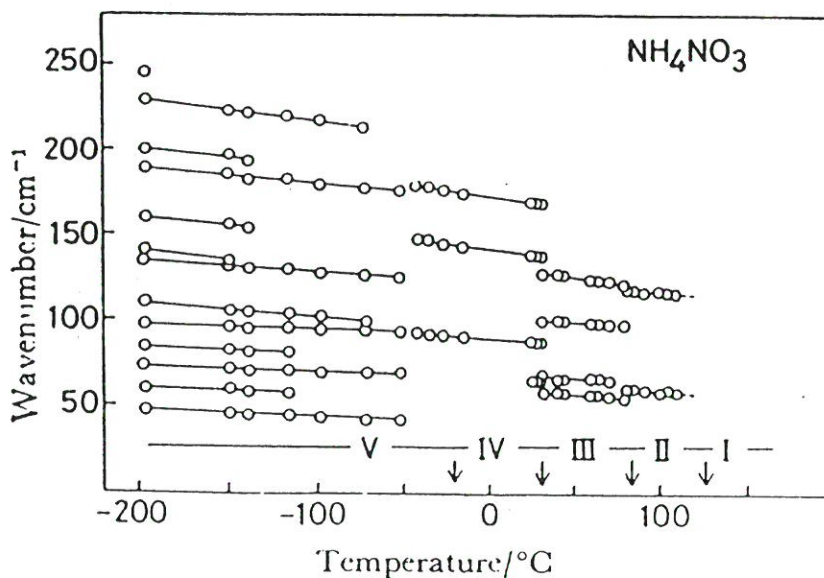
Kuva 5.9. Ammoniumnitraatin alkeiskopin särmien pituus ja alkeiskopin tilavuus lämpötilan funktiona V -> VII - transition lämpötila-alueella<sup>33</sup>.



Kuva 5.10. Ammoniumnitraatin bruttokaavan ilmoittaman ainemäärän tilavuus lämpötilan funktiona 0-400 K:ssa<sup>36</sup>.

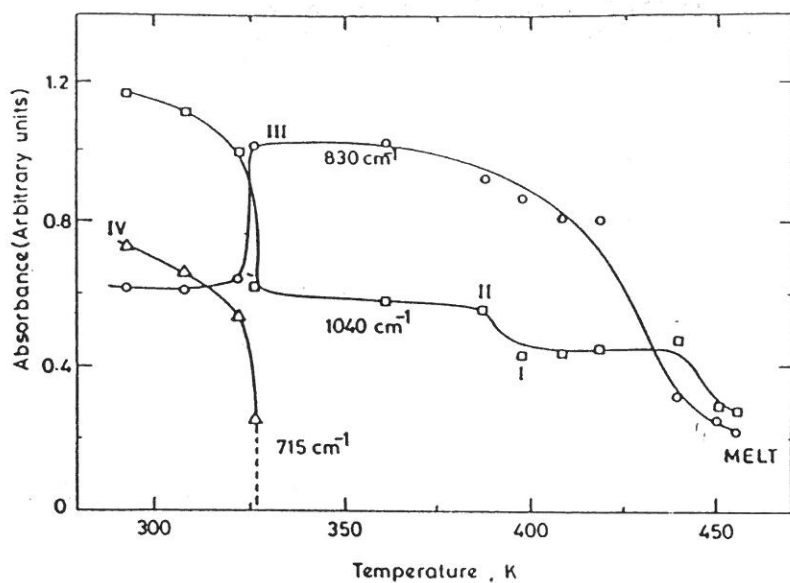
### 5.1.7 Raman- ja IR-spektroskopia

Rotaatio-värähtelyspektrejä käytetään faasitransitioiden havaitsemiseen seuraamalla taajuuksien, intensiteettien tai piikkien puoliarvoveveyksien muuttumista lämpötilan funktiona. Kuvassa 5.11 on kuvattu Raman-hilavärähtelytaajuudet  $-200$ - $150^\circ\text{C}$ :ssa<sup>26</sup>. Kaikki transitiot voidaan havaita. Kuvassa 5.12 on  $\nu_1$ :n,  $\nu_2$ :n ja  $\nu_4$ :n intensiteetit lämpötilassa 300-450 K ja kuvassa 5.13  $\nu_2$ :n puoliarvoveveydet 150-450 K:ssa Ramanissa<sup>26</sup>.

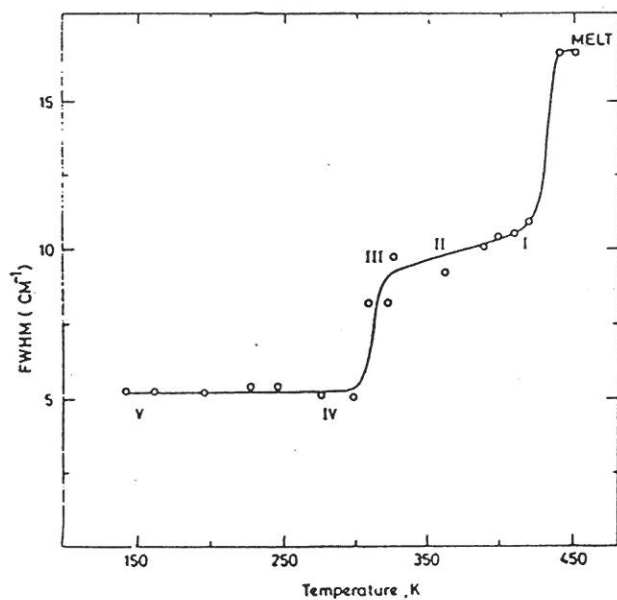


Kuva 5.11. Ammoniumnitraatin Raman-hilavärähtelytaajuudet  $-200$ - $150^\circ\text{C}$ :ssa<sup>26</sup>.





Kuva 5.12. Ammoniumnitraatin Raman-moodien  $\nu_1:n$ ,  $\nu_2:n$  ja  $\nu_4:n$  intensiteetit lämpötilassa 300-450 K<sup>26</sup>.



Kuva 5.13. Kuvan 5.12.  $\nu_2:n$  puoliarvovoleveydet 150-450 K:ssa<sup>26</sup>.

## 5.2 Faasitransitiot

### 5.2.1 Faasitransitioreitit

Yksi ammoniumnitraatin kidefaasitutkimuksen painoalueita on ollut faasitransitioreittien ja reitin valintaan vaikuttavien tekijöiden selvittäminen. Yleisesti tunnetaan kaikkien faasidiagrammissa rinnakkaisten faasien väliset transitiot lämmitettäessä tai jäähdytettäessä näytettä normaalipaineessa<sup>49</sup>:

VII -> V -> IV -> III -> II -> I (1a)

I -> II -> III -> IV -> V -> VII (1b)

Korotetussa paineessa huoneenlämpötilaa korkeammalla III-faasi ei esiinny, vaan III-faasin stabiililla lämpötila-alueella esiintyvät metastabiilit IV- ja II-faasit, jolloin tapahtuu transitiot:

IV -> II (2a)

II -> IV (2b)

Transitio voi tapahtua myös normaalipaineessa. Kuvassa 5.14 on DSC-mittauksella havaittu IV -> II -transitio ylimmäisenä kuvaajana ja kuvassa 5.15 esimerkki II -> IV -transitiosta jäähdytyskuvaajassa 23<sup>50</sup>. Kuvassa 5.14 on jäähdytyksessä tutkijan tulkinnan mukaan II -> IV -transitio ja III -> IV -transitio; lämpötiloista ja piikkien pinta-aloista voi tosin tehdä myös johtopäätöksen, että kyseessä on II -> III -> IV -transitiot.

Tunnetaan myös tilanteita, joissa yhtälöiden (1) ja (2) transitiot voivat tapahtua rinnakkaisina:

IV -> III -> II (3a)  
└──────────┬──────────┘

II -> III -> IV (3b)  
└──────────┬──────────┘

Esimerkki (3a):sta on kuvan 5.15 lämmityskuvaajat 1-17

ja 23. Jäähdytyskuvaajat 1-9, 12-16 ja 21 ovat (3b):n mukaisia<sup>50</sup>.

Saman kuvan kuvaajat 18-21 näyttävät, että transitiot voivat tapahtua myös päällekkäisinä<sup>51</sup>:

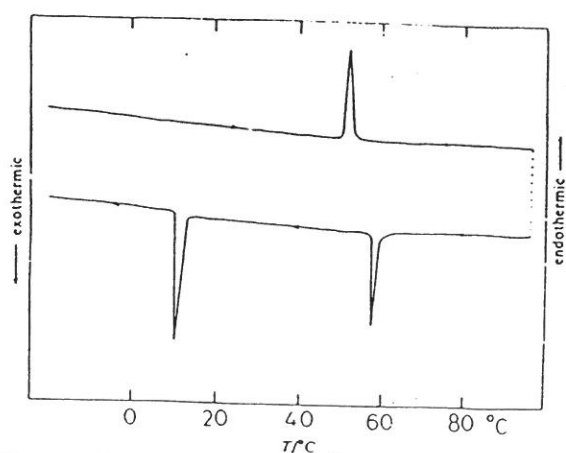
IV  $\rightarrow$  III/II, III  $\rightarrow$  II (4a)

II  $\rightarrow$  III/IV, III  $\rightarrow$  IV (4b)

Kirjallisuus esittää myös kuvan 5.16 mukaisia DSC-kuvaajia, joissa n. 325 K:ssa endotermisen IV  $\rightarrow$  II -transition jälkeen on eksotermisen piikki<sup>52</sup>. Selitystä tälle ilmiölle ei anneta. Noin 357 K:ssa on III  $\rightarrow$  II -transition piikki normaalissa lämpötilassa, mutta pinta-alaltaan odotettua pienempänä. Noin 400 K:n II  $\rightarrow$  I -transition piikki on odotetun kokoinen. On siis tapahtunut ainakin täydellinen II  $\rightarrow$  I -transitio. Sitä ennen on koko näytteen täytynyt siirtyä IV-faasista II-faasiin. IV  $\rightarrow$  II -transitio on täydellinen: eksotermisen piikin voi siis katsoa olevan osittainen II  $\rightarrow$  III -transitio lämmityssuunnassa.

Transitio V  $\rightarrow$  VII voi joskus puuttua näytettä jäähdytettäessä<sup>19</sup>.

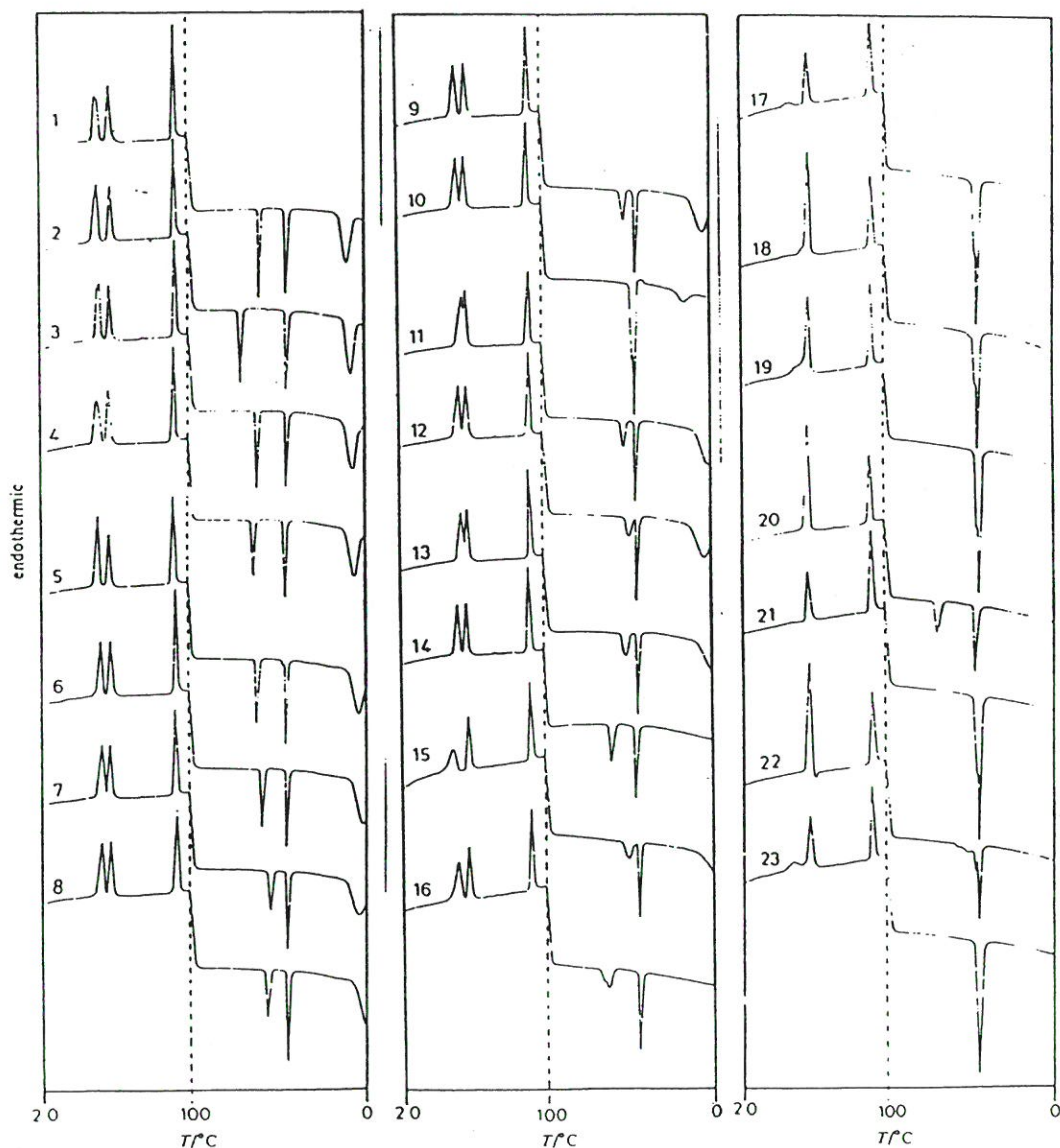
Tunnetaan myös transitiot V  $\rightleftharpoons$  II, jotka tapahtunevat vain pinta-aktiivisen aineen avulla<sup>53</sup>.



Kuva 5.14. Ammoniumnitraatin DSC-kuvaaja, jossa lämmityksessä ylempänä näkyy IV  $\rightarrow$  II -transitio ja jäähdytyksessä II  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  IV -transitiot<sup>50</sup>.

## 5.2.2 Transitioreitin valintaan vaikuttavat tekijät

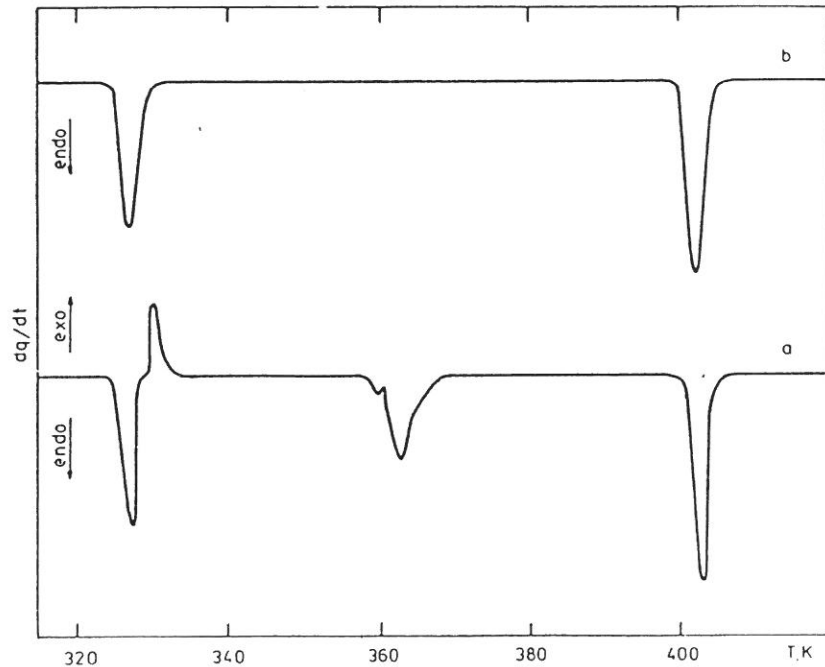
Ammoniumnitraatin faasitransitioreittien IV  $\Leftrightarrow$  III  $\Leftrightarrow$  II ja IV  $\Leftrightarrow$  II välillä tapahtuvaan valintaan tunnetaan vaikuttavan näytteen termisen historian ja näytteen kosteuden<sup>10,12,13,15</sup>. Termisellä historialla tarkoitetaan näytteen kiteytymisen jälkeen kokemia lämpökäsittelyjä, olivatpa nämä tarkoituksellisia tai tahattomia. Termisten käsittelyjen vaikutuksesta puhuttaessa huomioidaan lämmitys- ja jäähdytysnopeudet, säilytyslämpötilat



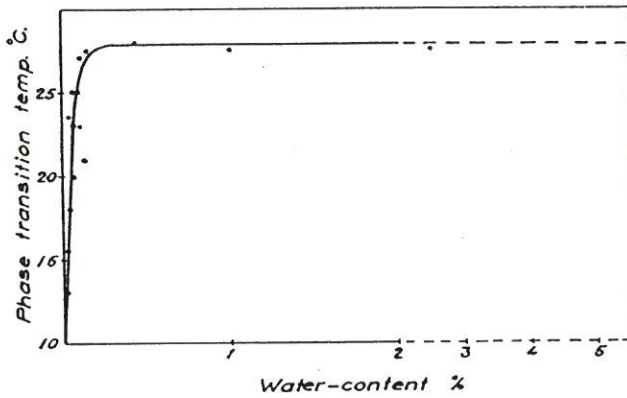
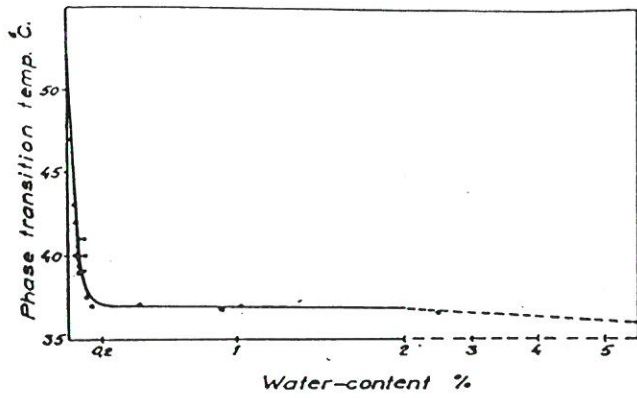
Kuva 5.15. 23 DSC-lämmitys-jäähdytysyksiä 20-100-0°C<sup>50</sup>.

ja ajat, jotka näytteet ovat olleet k.o. lämpötiloissa. Tutkimusta leimaa tulosten ristiraataisuus. Mm. Juopperi<sup>13</sup> ja Brown et al.<sup>15</sup> antavat toisistaan poikkeavia tuloksia.

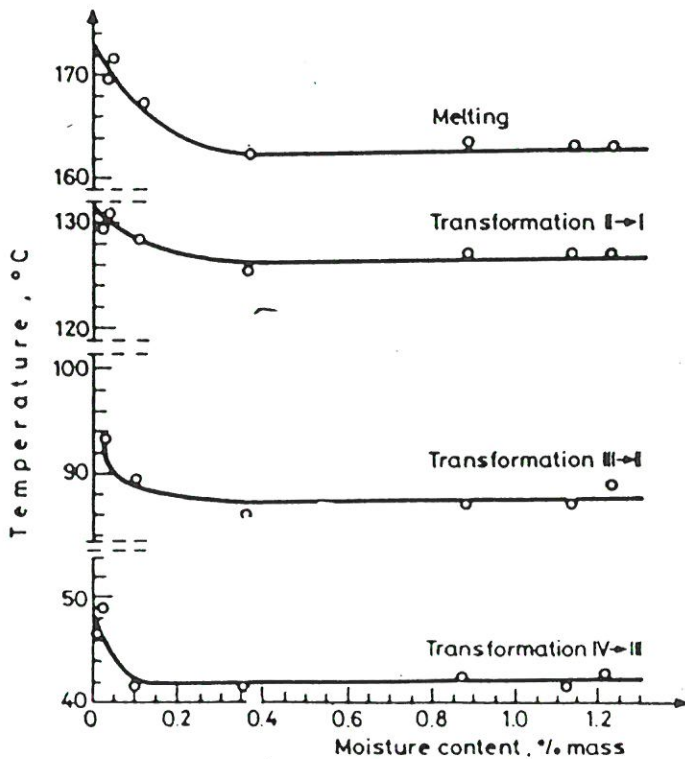
Kosteuden vaikutusta toisaalta IV  $\rightleftharpoons$  III -transition tapahtumislämpötilaan ja toisaalta valintaan faasitransitioreittien IV  $\rightleftharpoons$  III  $\rightleftharpoons$  II ja IV  $\rightleftharpoons$  II välillä ovat tutkineet mm. Sjölin<sup>10</sup> ja Rasulic et al.<sup>12</sup>. Kuvassa 5.17 on kosteuden vaikutus transitiioon Sjölinin mukaan. Transitio tapahtuu erittäin kuivilla näytteillä lämmitettäessä  $>50^{\circ}\text{C}$ :ssa, jolloin transitio on muuttunut IV  $\rightarrow$  II -transitioksi, ja jäädytettäessä  $<15^{\circ}\text{C}$  II  $\rightarrow$  IV -transitiona. Rasulic et al. esittävät kuvan 5.18 mukaiset transitiolämpötilat näytettä lämmitettäessä. Tutkimuksen mukaan ei tapahdu IV  $\rightarrow$  II -transitiota lainkaan.



Kuva 5.16. DSC-kuvaajat a) tutkijan mukaan tyypillinen III  $\rightarrow$  II -transitio b) sama näyte 24 h kuluttua<sup>52</sup>.



Kuva 5.17. Kosteuden vaikutus tansitioiden IV  $\rightleftharpoons$  III tai IV  $\rightleftharpoons$  II tapahtumislämpötilaan<sup>10</sup>.



Kuva 5.18. Kosteuden vaikutus transitiolämpötiloihin näytettä lämmitettäessä<sup>12</sup>.



### 5.2.3 Faasitransitioiden tapahtumislämpötilat

Kidefaasitransitioiden tapahtumislämpötiloista puhuttaessa voidaan erottaa transitioiden tapahtumislämpötilat lämmityssuunnassa  $T_{th}$  ja jäähtyysuunnassa  $T_{tc}$ . Lämmitettäessä näytettä transiatio tapahtuu korkeammassa lämpötilassa kuin jäähdytettäessä: syntyy hystereesisisilmukka. Silmukan laajuuteen vaikuttavista tekijöistä kerrotaan tarkemmin transitioiden kinetiikkaa selvittävässä kappaleessa 7. Reversiibelin reaktion tasapainolämpötila  $T_e$  kuvaa sitä lämpötilaa, jossa reaktio on tasapainossa. Kineettisistä tekijöistä johtuen  $T_e$  ei yleensä ole sama kuin  $T_{th}$ :n ja  $T_{tc}$ :n keskiarvo  $T_t$ .

$T_{th}$  = transition alkamislämpötila lämmitettäessä,  
 $T_{tc}$  = transition alkamislämpötila jäähdytettäessä,  
 $T_t$  =  $T_{th}$ :n ja  $T_{tc}$ :n keskiarvo,  
 $T_e$  = transition tasapainolämpötila.

#### 5.2.3.1 VII $\rightleftharpoons$ V -transitiot

Kirjallisuudessa esitetään VII  $\rightleftharpoons$  V -transitiolle erilaisia arvoja<sup>14</sup>. Sekaannusta vallitsee erityisesti  $T_{th}$ :n,  $T_{tc}$ :n ja  $T_t$ :n välillä. Kaikissa tutkimuksissa V  $\rightarrow$  VII -transitiota ei ole havaittu lainkaan<sup>19</sup>. Sitä kuvaillaan yleensä hitaaksi ja sitä on monilla menetelmillä vaikea havaita.

#### 5.2.3.2 V $\rightleftharpoons$ IV -transitiot

V  $\rightleftharpoons$  IV -transitioiden tutkimusta leimaa transition havaitsemisen vaikeus: transitiot ovat hitaita ja niissä tapahtuvat termodynaamiset ja rakenteelliset muutokset ovat pieniä<sup>14</sup>.  $T_e$ :ksi raportoidaan yleisesti  $-18^\circ\text{C}$ <sup>7</sup>.  $T_{th} = -8 - 0^\circ\text{C}$  ja  $T_{tc} = -50 - -29^\circ\text{C}$ <sup>51</sup>.

#### 5.2.3.3 IV $\Leftrightarrow$ III -transitiot

Teknisesti merkittävimmät transitiot ovat IV- ja III-faasien väliset transitiot<sup>14</sup>. Riippuen lämmitys- ja jäähtytysnopeudesta sekä näytteen termisestä historiasta vaihtelee transitioiden nopeus niin, että  $T_{th} = 35 - 55^{\circ}\text{C}$  ja  $T_{tc} = 25 - 0^{\circ}\text{C}$ .  $T_e = 32,2^{\circ}\text{C}$ <sup>7</sup>.

#### 5.2.3.4 III $\Leftrightarrow$ II -transitiot

III  $\Leftrightarrow$  II -transitioilla  $T_{th} = 85 - 87^{\circ}\text{C}$  ja  $T_{tc} = 81 - 60^{\circ}\text{C}$  hyvin toistettavasti, jos transitio tapahtuu.  $T_e = 84,2^{\circ}\text{C}$ <sup>7</sup>.

#### 5.2.3.5 II $\Leftrightarrow$ I -transitiot

II  $\Leftrightarrow$  I -transitioiden hystereesi on pieni,  $T_{th} = 128 - 132^{\circ}\text{C}$ <sup>52</sup> ja  $T_{tc} = 120 - 125^{\circ}\text{C}$ <sup>15</sup>.  $T_e = 125,1^{\circ}\text{C}$ <sup>7</sup>. Transitiot ovat hyvin toistettavia: yhtään transitioiden puuttumista lämmitys- tai jäähtytysuunnassa ei ole raportoitu.

#### 5.2.3.6 I $\Leftrightarrow$ sula -transitiot

Ammoniumnitraatin sulamispisteeksi on määritetty  $169,9^{\circ}\text{C}$ <sup>14</sup>.

#### 5.2.3.7 V $\Leftrightarrow$ II -transitiot

Pinta-aktiivisella aineella käsitellyillä näytteillä on havaittu transitio II- ja V-faasin välillä<sup>53</sup>. Transitio V  $\rightarrow$  II tapahtuu välivaiheen V\* kautta. Nagatani<sup>53</sup> raportoi transitiolle V  $\rightarrow$  V\*  $T_{th} = 42^{\circ}\text{C}$  ja transitiolle V\*  $\rightarrow$  II  $T_{th} = 45^{\circ}\text{C}$ .

#### 5.2.3.8 IV $\rightleftharpoons$ II -transitiot

III-faasi voi puuttua näytettä lämmitettäessä tai jäädytettäessä termisten käsittelyjen seurauksena tai lisäkomponenttien vaikutuksesta<sup>14</sup>. IV  $\rightleftharpoons$  II -transitioiden  $T_e = 52^\circ\text{C}$ <sup>14</sup>.  $T_{th} = 47 - 55^\circ\text{C}$ ,  $T_{tc} = 44 - 53^\circ\text{C}$ <sup>54</sup>. IV  $\rightleftharpoons$  II -transitioiden ja IV  $\rightleftharpoons$  III  $\rightleftharpoons$  II -transitioiden erottaminen tutkimuksissa on tuottanut vaikeuksia ja joissakin tulkinnoissa onkin ilmeisiä tulkitavirheitä. Tyypillistä on sekoittaa osittain päällekkäiset IV  $\rightarrow$  III/II -transitiot toisiinsa tai jättää huomiotta IV  $\rightarrow$  II -transition jälkeinen osittainen siirtyminen III-faasiin, jolloin näkyy epätäydellinen III  $\rightarrow$  II -transitio<sup>51</sup>.

### 5.3 Faasitransitiomekanismit

Ammoniumnitraatin kidefaasien välisten transitioiden mekanismeja on päätelty lähinnä vertailemalla tarkasteltavana olevaan transition osallistuvien faasien rakenteita<sup>15</sup> tai faasitransition tapahtumiseksi vaadittavia tyypillisiä olosuhteita<sup>14</sup>. Esimerkiksi transition IV  $\rightleftharpoons$  III mekanismiksi on esitetty liukenemis-uudelleenkiteytymismekanismia sen perusteella, että sen on joskus esitetty vaativan veden läsnäoloa. Kineettisten ominaisuuksien perusteella tapahtuvaa mekanismin päättelyä ei ole kirjallisuudessa esitetty. Yleisestihän kineettisten mittausten pohjalta luodaan matemaattiset mallit mekanismien selvittämiseksi. Seuraavassa käsitellään kirjallisuudessa tunnettuja faasitransitiomekanismeja toisaalta alkeiskopissa tapahtuvien muutosten kannalta ja toisaalta ionien vapausasteissa tapahtuvien muutosten kannalta. Alkeiskopin akseleiden valinnalla voi olettaa olevan merkitystä ammoniumnitraatin teknisten ominaisuuksien kannalta. Faasien stabiilien lämpötila-alueiden muuttumiseen vaikuttavien lisäaineiden käyttö perustune ionien vapausasteisiin vaikuttamiseen.

### 5.3.1 II $\Leftrightarrow$ I -transitiot

I- ja II-faasien rakenteessa suurin ero on anionien ja kationien vapausasteissa. I-faasissa molemmat ionilajit pyörivät jokseenkin vapaasti, kun taas II-faasissa ionien liike on rajoittunut heilahteluun ääriasemien välillä. Kuvassa 5.19 on esitetty kaavamaisesti eri faasien alkeiskopit<sup>15</sup>. Kuvat perustuvat röntgendiffraktioratkaisuihin, minkä vuoksi ammoniumionin protonit eivät ole näkyvissä. Tämä vaikeuttaa jonkin verran ammoniumionien orientaation hahmottamista. Kappaleessa 4 on rakenteista tarkemmat kuvaukset. I-faasin alkeiskoppi on kuutiollinen, mikä kuvaa hyvin tasomaisen nitraatti-ionin kolmidimensioista pyörimisliikettä. II-faasissa nitraatti-ionit asettuvat kahteen tasoon. Tämän seurauksena myös alkeiskopin symmetria laskee tetragonaaliseksi. I-faasiin kuvassa 5.19 kuvattu varsinaiset akselit a ja b sekä laajennettu alkeiskoppi, jonka pohjalta muodostuu II-faasin alkeiskoppi<sup>15</sup>.

I $\rightarrow$ II -siirtymässä tapahtuu siis<sup>15</sup>

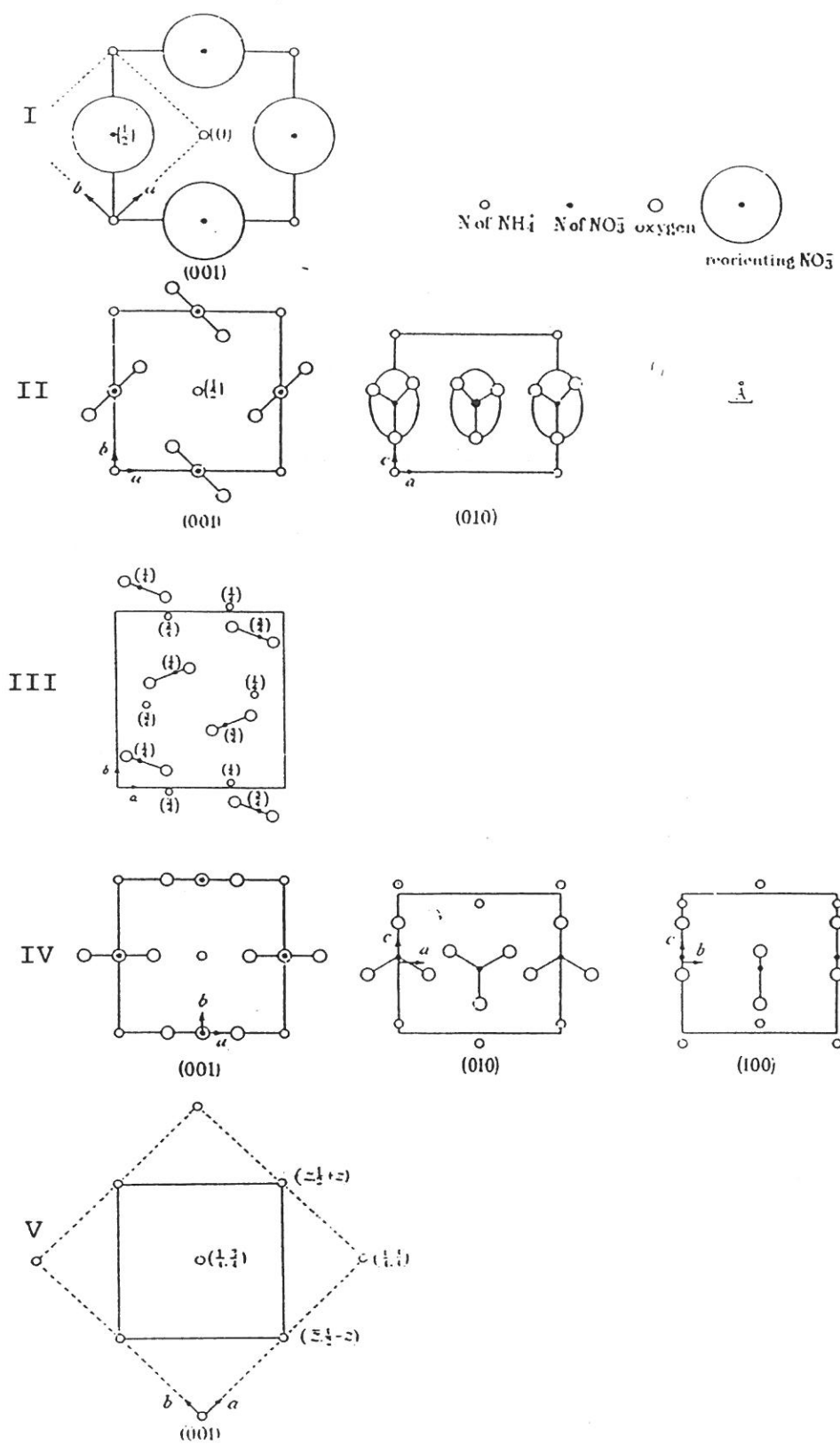
(1) osittaista nitraatti- ja ammoniumionien järjestäytymistä<sup>15,26</sup>

(2)  $a_1$ :n (sec 45):n lyheneminen, jolloin muodostuu  $a_{II}$  ja  $b_{II}$ , ja  $c_1$ :n piteneminen, jolloin muodostuu  $c_{II}$ <sup>15,26</sup> ja

(3) puolet ammoniumioneista siirtyy noin 1/2  $c_1$ :n verran<sup>15</sup>.

### 5.3.2 III $\Leftrightarrow$ II -transitiot

Kun II-faasissa olevaa puhdasta ammoniumnitraattia jäädytetään siirtyy se joko III- tai IV-faasiin. III-faasi eroaa II-faasista pääasiassa nitraatti-ionien vapausasteen kohdalla<sup>15</sup>. Nitraatti-ionien laaja-amplitudinen heilahtelu on sammunut. Transitiossa ei II-faasin alkeiskopin akseleista muodostu välttämättä vastaavia III-faasin akseleita, vaan saattaa tapahtua alkeiskopin vääristymistä.



Kuva 5.19. Ammoniumnitraatin faasien I-V alkeiskoppien kaavamainen kuvaus. Ammoniumionien protonit eivät näy kuvassa<sup>15</sup>.



II->III siirtymässä tapahtuu siis

(1) nitraatti-ionien orientoituminen mahdollisesti kahteen eri orientaatioon<sup>15,26</sup>

(2) hilan vääristyminen niin, että II:n alkeiskopin akseleista ei suoraan muodostu III:n akseleita<sup>15</sup>.

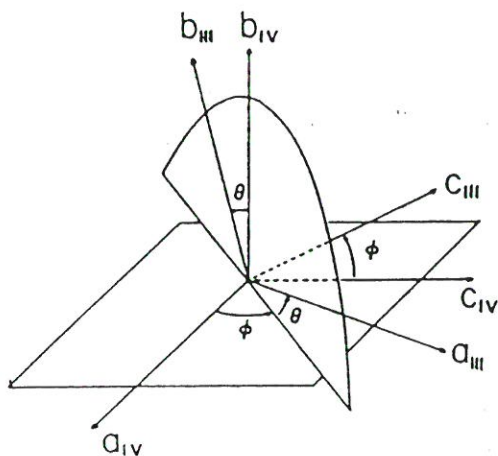
### 5.3.3 IV <=> III -transitiot

Siirryttäessä III-faasista IV-faasiin sammuu ammoniumionien laaja heilahteluliike ja ne asettuvat mahdollisesti kahteen orientaatioon<sup>26</sup>. Alkeiskopin akselien valinta tapahtuu sattumanvaraisesti kaikkien nitraatti-ionien asettuessa samaan tasoon. Kuvassa 5.20 on esitetty IV- ja III-faasin alkeiskopin akseleiden suuntautuminen suhteessa toisiinsa<sup>26</sup>. Kulma  $\theta$  voi saada arvot  $15^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $50^\circ$  tai  $75^\circ$ . Kulma  $\phi = (45 \pm 5)^\circ$ . Toisin sanoen IV <=> III -transitioissa alkeiskopin akselit voivat muuttua edestakaisten transitioiden tapahtuessa<sup>26</sup>.

III -> IV -siirtymässä tapahtuu siis

(1)  $\text{NH}_4^+$ -ionien orientoituminen mahdollisesti kahteen eri orientaatioon<sup>15,26</sup> ja

(2) kidehilan muotoutuminen II:n hilan kaltaiseksi<sup>15</sup>.



Kuva 5.20. Ammoniumnitraatin IV- ja III-faasien alkeiskoppien akseleiden suuntautuminen toisiinsa nähden<sup>26</sup>.  $\theta = 15^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $50^\circ$  tai  $75^\circ$ .  $\phi = (45 \pm 5)^\circ$ .



#### 5.3.4 IV $\rightleftharpoons$ II -transitiot

II-faasista ammoniumnitraatti voi siirtyä jäädytettäessä paitsi III-faasiin myös suoraan IV-faasiin. Mikroskoopitutkimukset osoittavat, että IV  $\rightarrow$  II -siirtymässä tapahtuu vain pientä kiteen muotoutumista<sup>15</sup>. Rakenteiden samankaltaisuus näkyy kuvassa 5.19. Voitaisiin sen vuoksi olettaa, että II  $\rightarrow$  IV-siirtymä tapahtuisi ilman alkeiskopin akseleiden orientaatioiden muutoksia. Koska kuitenkin (010)- ja (100)-tasot II:ssa ovat identtisiä, voi niistä kumpi tahansa muuttua joko IV:n (010):ksi tai (100):ksi, jolloin a ja b voivat vaihtua keskenään. Transformaatio orientaatioiden seokseksi yhteisellä c-akselilla on myös mahdollinen. Siirtymässä IV  $\rightarrow$  II ei ole mahdollisuutta valinnalle IV:n (010)- ja (100)-tasojen välillä<sup>15</sup>.

II  $\rightarrow$  IV -siirtymässä tapahtuu siis

- (1)  $\text{NO}_3^-$ -ionien tasojen asettuminen IV-faasin (010)-tasojen suuntaisiksi ja jokaisen  $\text{NO}_3^-$ - ja  $\text{NH}_4^+$ -ionin orientaatiojärjestäytyminen mahdollisesti kahteen vaihtoehtoiseen orientaatioon<sup>15,26</sup>
- (2)  $b_{II}$ :n lyheneminen  $b_{IV}$ :ksi<sup>15</sup> ja
- (3)  $\text{NH}_4^+$ -ionien siirtyminen noin  $1/2 c_{II}$ :n verran<sup>15</sup>.

#### 5.3.5 V $\rightleftharpoons$ IV -transitiot

Abolinsh *et al.*<sup>39</sup> esittävät, että IV  $\rightarrow$  V-siirtymässä vety-happi-sidosten vahvistuminen aiheuttaa  $\text{NO}_3^-$ -ionien siirtymisen vähemmän symmetrisiin paikkoihin ja että tämän seurauksena myös  $\text{NH}_4^+$ -ionien alihila vääristyy.

#### 5.3.6 VII $\rightleftharpoons$ V -transitiot

VII- ja V-faasien välisten transitioiden mekanismia ei tunneta. Tämä johtuu VII-faasin rakenteen huonosta tuntemisesta. Kuten aiemmin on jo todettu VII-faasin olemassa olostakaan ei ole täyttä varmuutta.

### 5.3.7 I $\rightleftharpoons$ sula -transitiot

Sulamisessa ammoniumnitraatin ionien väliset sidokset heikkenevät niin paljon, että ne voivat liikkua toisiinsa nähden hyvin vapaasti. Kiteytymisen aikana muodostuu heikkoja happi-vetysidoksia, jotka jaksavat pitää ionit järjestyneenä hilaan<sup>15</sup>.

### 5.3.8 V $\rightleftharpoons$ II -transitiot

V  $\rightleftharpoons$  II -transition mekaniismista tiedetään, että transitiio tapahtuu välivaiheen kautta: V  $\rightleftharpoons$  V\*  $\rightleftharpoons$  II<sup>53</sup>. Välivaiheen V\* rakennetta ei tunneta, eikä transitioiden mekaniismiakaan tiedetä tarkemmin<sup>53</sup>.

Klassinen termodynamiikka esittää keskeistä osaa kidefaasitransitioiden tutkimuksessa. Sen avulla voidaan paitsi ymmärtää transitioiden luonnetta myös ennustaa eri rakenteiden stabiilisuutta, minkä lisäksi useat kidefaasitransitioiden tutkimisessa käytetyistä menetelmistä perustuvat termodynaamisten muuttujien havainnointiin.

Tässä kappaleessa esitetään faasitransitioiden yleiset termodynaamiset teoriat ja referoidaan ammoniumnitraatin termodynaamisia tutkimuksia, minkä pohjalta esitetään joitakin johtopäätöksiä ammoniumnitraatin kidefaasikäytäytymisestä.

## 6.1 Ionisten yhdisteiden kidefaasitransitioiden termodynamiikkaa

### 6.1.1 Faasitransitioiden luokittelu termodynaamiselta pohjalta

Ehrenfestin<sup>43</sup> mukaan faasitransition voidaan termodynamiikan pohjalta luokitella olevan samaa kertalukua kuin, mitä on Gibbsin vapaan energian alin derivaatta, joka transitiopisteessä on epäjatkuva. Gibbsin vapaa energia kirjoitetaan

$$G = H - TS = E + pV - TS \quad (4-1)$$

ja sen derivaatat

$$dG = dE + p dV + V dp - T dS - S dT \quad (4-2)$$

$$(\delta G / \delta p)_T = V \quad (4-3)$$

$$(\delta G / \delta T)_p = -S \quad (4-4)$$

$$(\delta^2 G / \delta p^2)_T = (\delta V / \delta p)_T = -V\beta \quad (4-5)$$

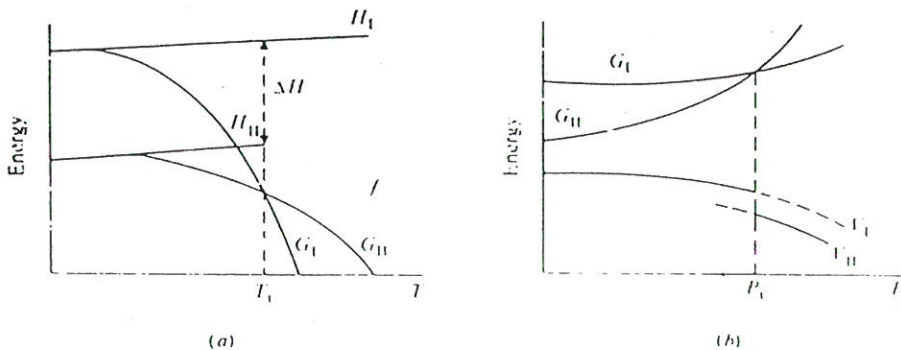
$$(\delta^2 G / \delta p \delta T) = (\delta V / \delta T)_p = V\alpha \quad (4-6)$$

$$(\delta^2 G / \delta T^2)_p = -(\Delta S / \Delta T)_p = -C_p / T. \quad (4-7)$$

$C_p$  on lämpökapasiteetti,  $\alpha$  lämpölaajenemiskerroin ja  $\beta$  kokoonpuristuvuus. Derivaatoista voidaan nähdä, että transitiot, joissa tilavuus tai entropia on epäjatkuva, ovat ensimmäistä kertalukua, ja transitiot, joiden lämpölaajenemiskerroin, kokoonpuristuvuus tai lämpökapasiteetti on epäjatkuva ovat toista kertalukua. Korkeamman kertaluvun transitiot vaatisivat lisää yhtälöitä.

Kuvissa 6.1 ja 6.2 on joitakin edellä olevista yhtälöistä graafisesti<sup>43</sup>. Kuvassa 6.1a on ensimmäisen kertaluvun transitiossa faasien I ja II entalpiat  $H_I$ ,  $H_{II}$  ja vapaat energiat  $G_I$ ,  $G_{II}$  esitetty lämpötilan  $T$  funktiona ja kuvassa 6.1.b tilavuudet  $V_I$  ja  $V_{II}$  ja vapaat energiat paineen  $p$  funktiona. Vapaiden energioiden kuvaajat leikkaavat  $T = T_t$ :ssa ja  $p = p_t$ :ssa, missä transiatio II  $\rightarrow$  I tapahtuu. Transitiopisteen yläpuolella  $G_{II}$  ja alapuolella  $G_I$  esittävät yllilämenneitä ja alijäähtyneitä tiloja lämpötilakuvaajalla ja ylipuristuneita ja alipuristuneita tiloja painekuvaajalla.

Kuvassa 6.2 esitetään toisen kertaluvun transition entalpian muutos, lämpökapasiteetin muutos ja järjestäytymisparametri lämpötilan funktiona<sup>43</sup>. Toisen kertaluvun transitiot liittyvät lähes aina järjestäytymisas-

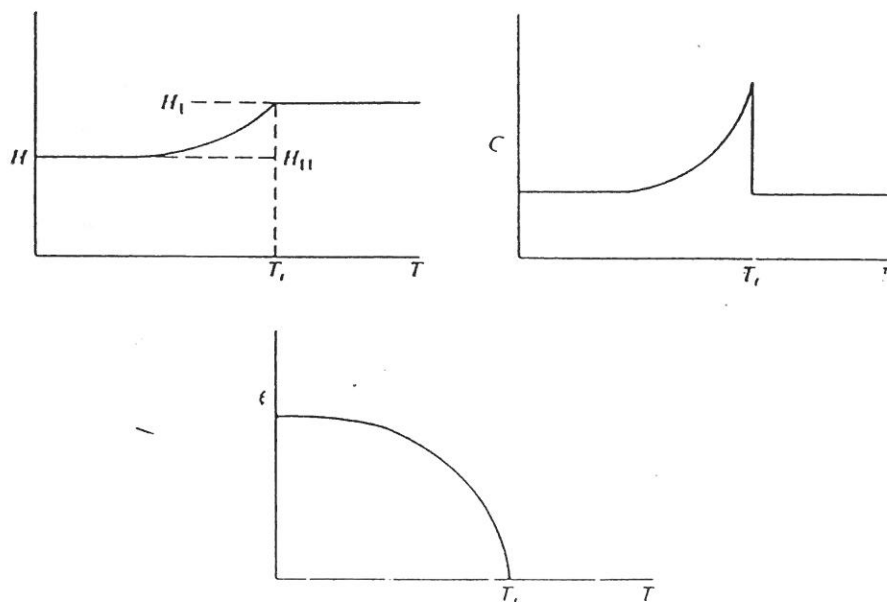


Kuva 6.1. Ensimmäisen kertaluvun transition energia vs. lämpötila ja energia vs. paine kuvaajat<sup>43</sup>.

teen muutokseen. Kuvassa 6.3 esitetään faasien I ja II Gibbsin energia lämpötilan funktiona toisen kertaluvun reaktiolle<sup>43</sup>. Verrattaessa sitä kuvan 6.1 Gibbsin energian lämpötilariippuvuuteen ensimmäisen kertaluvun reaktiolla voi havaita selvän leikkauspisteen puuttuvan ja kuvaajien kulkevan jonkin matkaa toisiaan sivuten. Tämä merkitsee sitä, että tilavuus ja entropia ovat jatkuvia.

Siirtymiä, joilla lämpökapasiteetti  $C_p$  kasvaa transitiopisteessä äärettömäksi, kutsutaan  $C_p$ -T-kuvaajansa muodon vuoksi  $\lambda$ -siirtymiksi. Lambdasiirtymien käsittely selkeytyy, jos  $C_p$ :n tilalla käytetään  $C_v$ :a. Tällöin näihin transitiioihin liittyvä voimakas tilavuuden muutos tulee huomioiduksi<sup>43</sup>.

Ubbelohde<sup>43</sup> on suositellut transitioiden luokittelua termodynaamisesti jatkuviin 1. vähittäisiin ja termodynaamisesti epäjatkuviin. Tämä luokittelu on perusteltua, kun otetaan huomioon mahdollisuus, että transitiolla voi olla termodynaamisesti sekä ensimmäisen että toisen kertaluvun luonnetta. Toisekseen reaktioiden kertaluku käsitetään yleisesti kineettisistä ominaisuuksista johdetuksi ei termodynamiikkaan liittyväksi suureeksi.



Kuva 6.2. Entalpiian, ominaislämmön ja järjestäytymisparametrin suhde lämpötilaan toisen kertaluvun transitiossa<sup>43</sup>.

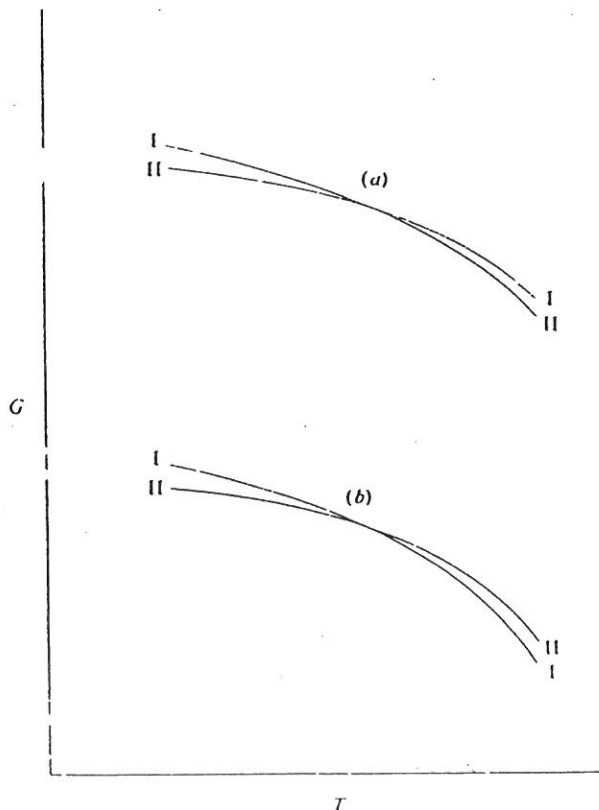
### 6.1.2 Faasitransitioiden termodynaamiset yhtälöt

Yhden komponentin systeemissä voidaan eri faasien vapaat energiat esittää paine- ja lämpötilapinnan avulla. Ensimmäisen kertaluvun transiitio tapahtuu näiden pintojen leikkauskohdassa, johon muodostuvaa käyrää kuvaa Clapeyronin-Clausiuksen yhtälö<sup>43</sup>. Leikkauskohdalla

$$G_I = G_{II} \quad (4-8)$$

$$\begin{aligned} G_{II} - G_I &= \Delta G \\ &= (V_2 - V_1)dp - (S_2 - S_1)dT \\ &= \Delta V dp - \Delta S dT = 0 \end{aligned} \quad (4-9)$$

$$dp/dT = \Delta S/\Delta V = \Delta H/T\Delta V. \quad (4-10)$$



Kuva 6.3. Gibbsin vapaan energian lämpötilariippuvuus toisen kertaluvun transiitiossa<sup>43</sup>.



Termodynaamisesti toisen ja sitä korkeamman kertaluvun reaktioissa  $S$  ja  $V$  ovat nollia, jolloin edellä olevaa yhtälöä ei voida käyttää. Clapeyronin yhtälön analogeja voidaan kuitenkin muotoilla seuraavasti<sup>43</sup>:

$$S_{II} - S_I = \Delta S = 0 \quad (4-11)$$

$$(\delta \Delta S / \delta T)_p dT + (\delta \Delta S / \delta p)_T dp = 0 \quad (4-12)$$

$$dp/dT = \Delta C_p / VT \Delta \beta. \quad (4-13)$$

$$(\delta S / \delta T)_p = C_p / T \quad (4-14)$$

$$(\delta S / \delta p)_T = -(\delta V / \delta T)_p = -V \alpha. \quad (4-15)$$

Koska  $V$  on epäjatkuva voidaan osoittaa, että

$$dp/dT = \Delta \alpha / \Delta \beta. \quad (4-16)$$

Lambda-tyyppisille reaktioille eivät edellä esitetyt yhtälöt päde, sillä  $C_p$  saa transitiopisteessä äärettömän suuria arvoja. Näille transitiioille voidaan kirjoittaa vastaavat yhtälöt lähtien entropian yhtälöstä

$$S_\lambda = S(p) + f(p - aT), \quad (4-17)$$

jossa  $a = (dp/dT)$  ja  $f$  on jokin transitiota kuvaava funktio. Tästä voidaan johtaa Pippardin teorian mukaan lämpökapasiteetille yhtälö

$$C_p = aT V \alpha + \text{vakio}. \quad (4-18)$$

Toisen kertaluvun siirtymiä voidaan käsitellä Landaun teorian avulla ja lambdasiirtymiä Tizzan teorian pohjalta.

### 6.1.3 Faasitransitioiden hystereesi

Hystereesillä tarkoitetaan ilmiötä, jossa lämpötilan tai paineen muutoksen aiheuttama transiitio tapahtuu lämpötilaa tai painetta nostettaessa eri kohdalla kuin sitä takaisin laskettaessa. Hystereesi on tyypillinen ensimmäisen kertaluvun transiitioille. Sen ilmeneminen tarkoittaa sitä, että Gibbsin vapaat energiat eivät ole täysin samat transiitipisteessä.

Yhdeksi syyksi hystereesikseen Ubbelohde<sup>43</sup> on esittänyt hybridiyksittäiskiteen muodostumisen. Tällöin vapaan energian lauseke saa lisätermeikseen jännitysenergian  $\epsilon$  ja välipintaenergian  $\eta$ .

$$G_I = G(p, T, \epsilon_{12}, \eta_{12}) \quad (4-19)$$

$$G_{II} = G(p, T, \epsilon_{21}, \eta_{21}) \quad (4-20)$$

Toinen hystereesiksen selitystapa on kineettinen. Tilavuuden muutos on jännitysenergian funktio ja  $\Delta V$ :n kasvaessa kasvaa myös tämä energia siten, että lämmitys- ja jäähtytyssuuntiin tapahtuvien transiitoiden tapahtumalämpötilat eroavat toisistaan.

Transiitoiden energiavallien kvantitatiivinen määrittäminen on mahdotonta ja sen vuoksi ei myöskään voida arvioida hystereesin suuruutta.

Transition katsotaan olevan täydellisesti reversiibeli, kun transiitoreitti kulkee lämpötilan tai paineen muuttuessa minimienergiapolkua.

### 6.1.4 Ammoniumnitraatin kidefaasitransitioiden termodynamiikka

Kuvassa 6.4 esitetään ammoniumnitraatin lämpökapasiteetti vakioaineessa  $C_p$  lämpötilan funktiona<sup>53</sup>. Kuvassa näkyvät Nagatanin *et al.*<sup>53</sup> mittaamat faasimuutosten  $V - > IV$ ,  $IV \rightarrow III$ ,  $IV \rightarrow II$ ,  $III \rightarrow II$ ,  $II \rightarrow I$  ja

lisäksi pinta-aktiivisena aineena tunnetun oktadekyyliamiiniasetaatin indusoiman muutoksen V  $\rightarrow$  II lämpökapasiteetit. Tutkimuksessa oli havainnoitu lämpötila-alueetta 15-140 K adiabaattisella kalorimetrillä ja johtokykykalorimetrillä. V  $\leftrightarrow$  II -transitio oli korkeamman kertaluvun muut transitiot ensimmäisen kertaluvun siirtymiä. Nagatani *et al.*<sup>53</sup> katsovat tulostensa noudattavan Stephensonin *et al.*<sup>53</sup> tuloksia paremmin kuin Eichenauerin *et al.*<sup>53</sup> mittauksia. Tutkimuksessa tulee esille myös VII-faasin esiintyminen 156 K:n alapuolella.

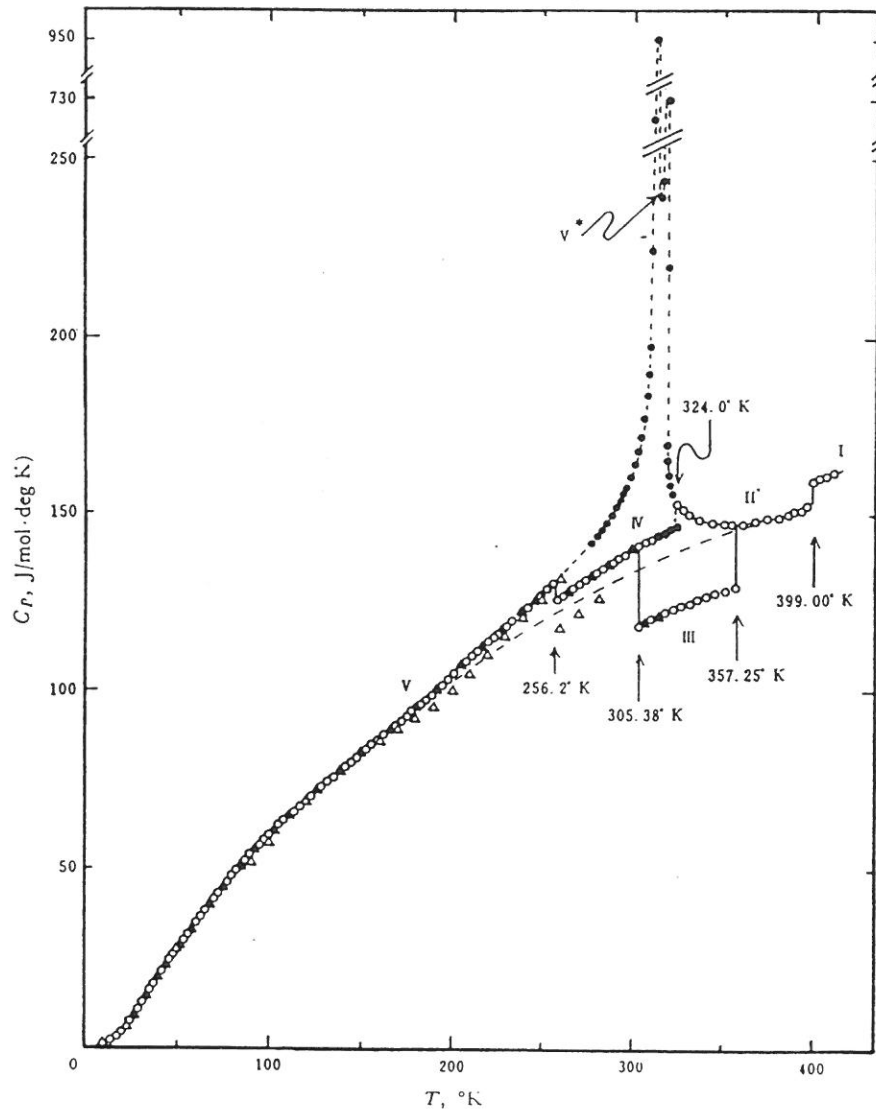


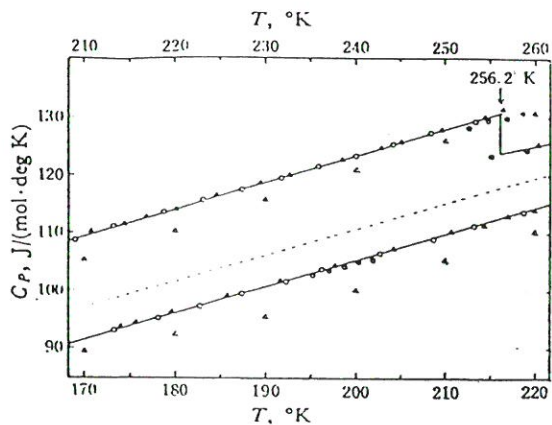
Fig. 6. The heat capacity of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

- |                                 |                                  |
|---------------------------------|----------------------------------|
| ○ Pure $\text{NH}_4\text{NO}_3$ | ● $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -add. |
| ▲ Stephenson <i>et al</i>       | △ Eichenauer and Liebscher       |

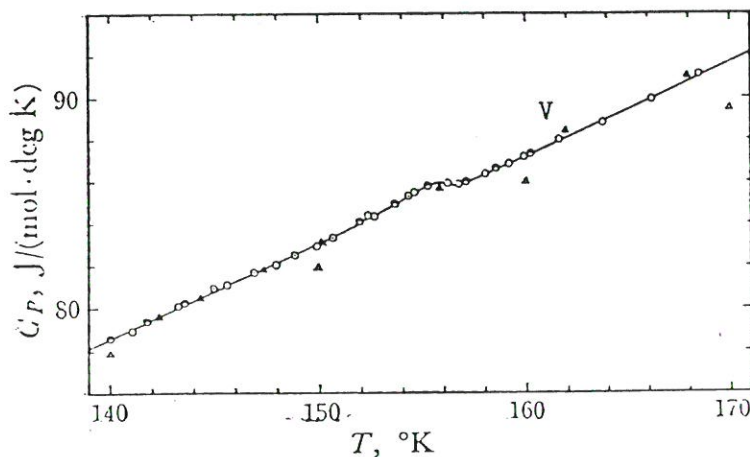
Kuva 6.4.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n lämpökapasiteetti lämpötilan funktiona<sup>53</sup>.

Nagatani *et al.*<sup>53</sup> esittävät tuloksensa kolmessa osassa: 1) adiabaattiset puhtaan aineen mittaukset, 2) johtavalla kalorimetrillä tehdyt puhtaan aineen mittaukset ja 3) johtavalla kalorimetrillä tehdyt pinta-aktiivista okta-dekyyliamiiniasetaattia 0,2% sisältävän näytteen mittaukset.

1) Mittauksia adiabaattisella kalorimetrillä puhtaalla ammoniumnitraatilla on tehty kuutena eri sarjana samalla näytteellä. Lämpötilavälit vaihtelivat kulloisenkin mielenkiinnon kohteen mukaan. Kuvissa 6.5, 6.6 ja 6.7 esitetään eri sarjojen sekä Stephensonin *et al.* ja



Kuva 6.5.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n lämpökapasiteetti 170–220 K:ssa<sup>53</sup>.



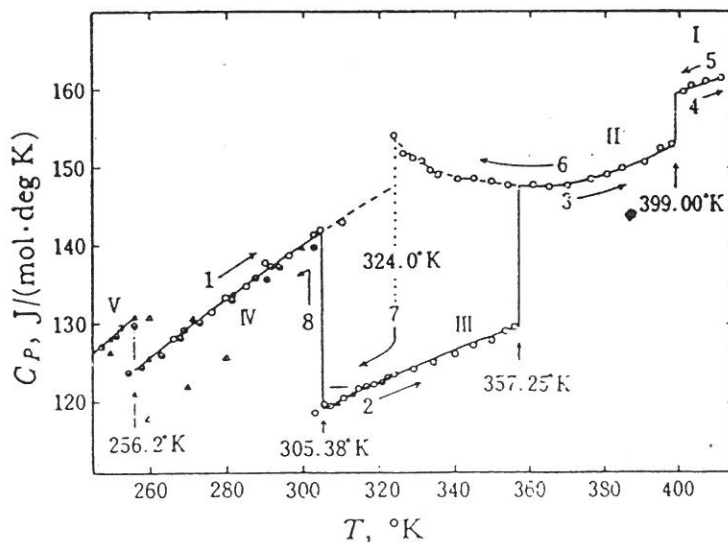
Kuva 6.6.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n lämpökapasiteetti 140–170 K:ssa<sup>53</sup>.

Eichenauerin *et al.* tulokset<sup>53</sup>. Voidaan havaita, että Stephensonin *et al.* tulokset ovat 1% sisällä saaduista tuloksista. Kuitenkin on havaittavissa näytteen termisen historian vaikutusta tuloksiin. Kuvassa 6.6 näkyy siirtymää V → IV vastaava kulmakertoimen muutos kuvajassa.

2) Mittaukset johtavalla kalorimetrillä puhtaalla näytteellä esitetään kuvassa 6.7.

3) Pinta-aktiivisella aineella modifioitu näyte mitattiin johtavalla kalorimetrillä. Havaittiin erilaisia IV → II ja V + IV → II -siirtymiä. Mittausten kulku on esitetty kuvassa 6.8. Nagatani *et al.*<sup>53</sup> ovat ehkä mittauksissaan käyttäneet näytettä, joka on pyrkinyt IV → II -transitioon.

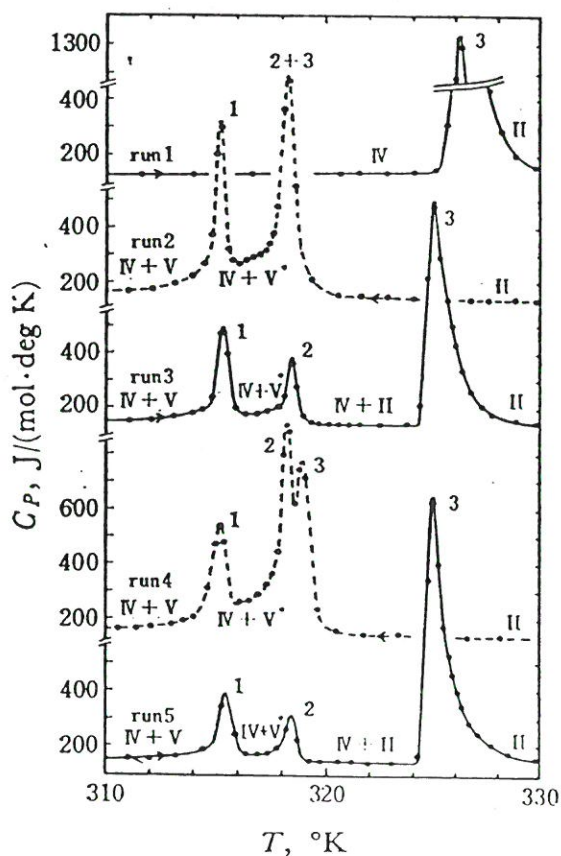
Taulukossa 6.1 on Nagatanin *et al.*<sup>53</sup> mitaamat transitiolämpötilat, -entalpiat ja -entropiat. Transitiot V ⇌ IV ja IV ⇌ III ovat niin hitaita, ettei niiden tapahtumislämpötiloja ole voitu määrittää. Kuvassa 6.9 on ammoniumnitraatin entalpia lämpötilan funktiona ja kuvassa 6.10 Gibbsin energia lämpötilan funktiona.



Kuva 6.7.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n lämpökapasiteetti 250 - 410 K:ssa<sup>53</sup>.

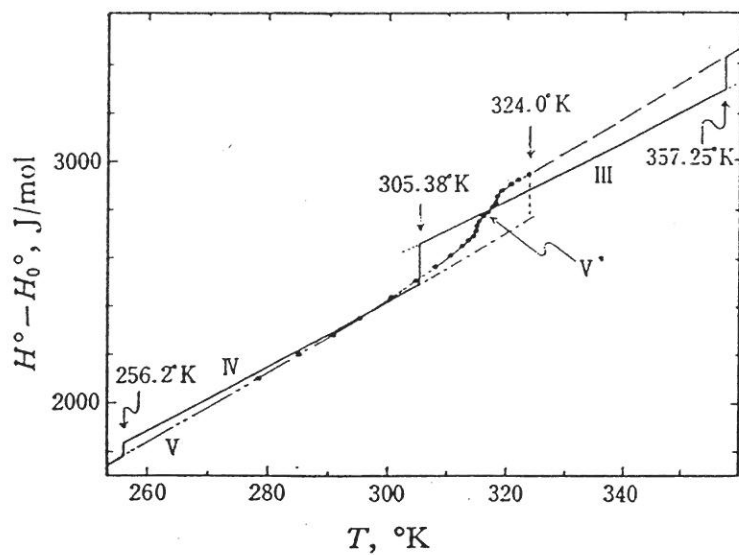
Taulukko 6.1. Nagatanin *et al.*<sup>53</sup> mittaamat transitiolämpötilat, -entalpiat ja -entropiat.

Transitio	$T_e$ [K]	$\Delta H$ [J mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
V-IV			473
IV-III			1700
III-II	357.2	1350	3.78
	324.0	590	1.82
II-I	399.0	4435	11.12
IV-I	324.0	1860	5.74
V-V*	315.2	(3524)	(10.92)
V*-II	318.2		

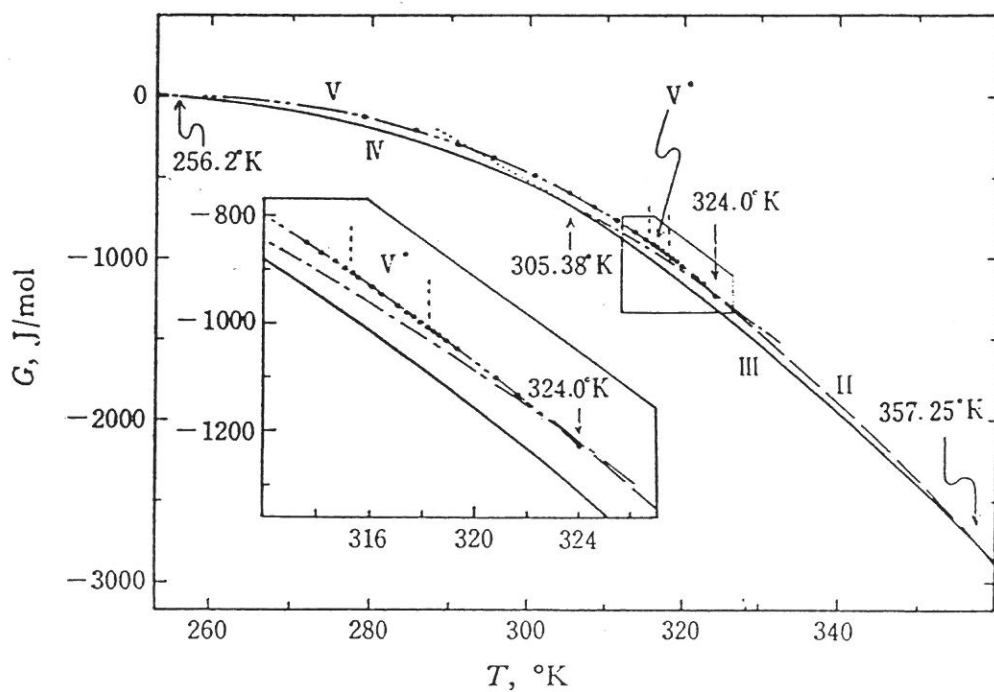


Kuva 6.8. Pinta-aktiivisella aineella käsitellyn  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n lämpökapasiteetti syklityksissä 310 - 330 K:ssa<sup>53</sup>.





Kuva 6.9.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n entalpia lämpötilan funktiona<sup>53</sup>.



Kuva 6.10.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n Gibbsin energia lämpötilan funktiona<sup>53</sup>.



Ammoniumnitraatin kidefaasitransitioiden nopeuksien merkitys teknisissä sovelluksissa on suuri. Tässä kappaleessa käsitellään eri tekijöiden vaikutusta transi-  
toiden nopeuksiin ja kinetiikan merkitystä lannoitteiden laatuun.

### 7.1 Ammoniumnitraatin kidefaasitransitioiden kinetiikka kirjallisuudessa

Taulukossa 7.1 on yhteenveto ammoniumnitraatin kinetiikkaa käsittelevästä kirjallisuudesta. Siinä esitetään kunkin julkaisun erityispiirteinä mahdollisesti tutkitut lisäaineet ja erityiset koejärjestelyt.

Tutkituin transitio on IV  $\rightleftharpoons$  III, kun taas V  $\rightleftharpoons$  IV -siirtymää ei tavoitettu kinetiikkaa käsittelevistä julkaisuista lainkaan. Harvinaisempiin VI-faasiin ja V  $\rightleftharpoons$  II -transitioon liittyviä kinetiikkaa käsitteleviä julkaisuja ei myöskään tavattu.

### 7.2 Tutkimusmenetelmät

Kineettisissä mittauksissa on vanhimpana menetelmänä käytetty dilatometriä. Uudemmissa tutkimuksissa on käytetty DTA:a. Dilatometri on tyypillinen isoterminen laite ja DTA ei-isoterminen laite.

#### 7.2.1 Dilatometri

Dilatometrillä kinetiikkaa mitattaessa seurataan tilavuuden muutoksen etenemistä suhteessa koko transition kokonaisuutokseen ajan funktiona<sup>55</sup>. Yamazoe *et al.*<sup>56</sup> esittävät dilatometrin pinnan korkeudelle  $h$  ja konversioasteelle yhtälön

$$\alpha = (h_t - h_0) / (h_\infty - h_0), \quad (7-1)$$

Taulukko 7.1. Yhteenvedo ammoniumnitraatin kidefaasi-transitioiden kinetiikkaa käsittelevästä kirjallisuudesta.

Transitio	Viite	Erityisaihe	
V -> IV	ei julkaisuja		
IV -> V	ei julkaisuja		
IV -> III	61		
	67	terminen historia	
	70	H <sub>2</sub> O, NaNO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ammonium-pyrofosfaatit, Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	78		
	56	H <sub>2</sub> O, säilytyslämpötila	
	72	pinta-aktiivinen aine	
	79	EtOH-höyry	
	74	glaukoniitti, pyrofylliitti	
	73	alifaattiset amiinit, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
	69	terminen historia	
	60		
	80		
	63		
	64		
	65	NaF, NaNO <sub>3</sub> , Fe(III)-suoloja, FeSO <sub>4</sub> , KNO <sub>3</sub> , KCl, Mg-suoloja, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , urea, polyetyleenimini, polysakkaridin ja glykolihapon esterit, CaF <sub>2</sub> , AlF <sub>3</sub> , CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub>	
yhteensä	66		
	71	CaCO <sub>3</sub> (lime)	
	17 kpl		
III -> IV	68		
	70	H <sub>2</sub> O, NaNO <sub>3</sub> , (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , ammonium-pyrofosfaatit, Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
	78		
	56	H <sub>2</sub> O, säilytyslämpötila	
	72	pinta-aktiivinen aine	
	74	glaukoniitti, pyrofylliitti	
	60		
	80		
	63		
	64		
	65	NaF, NaNO <sub>3</sub> , Fe(III)-suoloja, FeSO <sub>4</sub> , KNO <sub>3</sub> , KCl, Mg-suoloja, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , urea, polyetyleenimini, polysakkaridin ja glykolihapon esterit, CaF <sub>2</sub> , AlF <sub>3</sub> , CaHPO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub>	
	yhteensä	66	
		12 kpl	

1. jatkuu seuraavalla sivulla...

Taulukko 7.1. jatkuu...

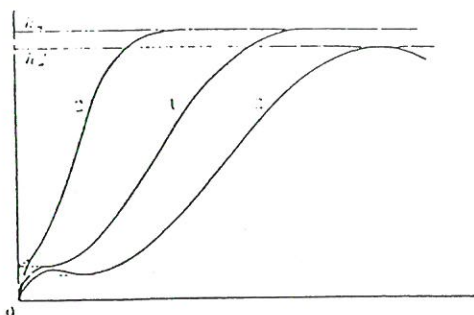
Transitio	Viite	Erityisaihe
IV -> II	57	
yhteensä	1 kpl	
II -> IV	75	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ammoniumpolyfosfaatti
	57	
yhteensä	2 kpl	
III -> II	76	
	77	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ammoniumpolyfosfaatti, pinta-aktiivinen aine
	55	
yhteensä	3 kpl	
II -> III	76	
	77	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ammoniumpolyfosfaatti, pinta-aktiivinen aine
	55	
yhteensä	3 kpl	
II -> I	75	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ammoniumpolyfosfaatti
	57	
	77	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ammoniumpolyfosfaatti, pinta-aktiivinen aine
yhteensä	3 kpl	
I -> II	75	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ammoniumpolyfosfaatti
	57	
	77	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ammoniumpolyfosfaatti, pinta-aktiivinen aine
yhteensä	3 kpl	
I -> I	75	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ammoniumpolyfosfaatti
	77	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ammoniumpolyfosfaatti, pinta-aktiivinen aine
yhteensä	2 kpl	
I -> I	75	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ammoniumpolyfosfaatti
	77	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , ammoniumpolyfosfaatti, pinta-aktiivinen aine
yhteensä	2 kpl	
<hr/>		
yhteensä 19 artikkelia		

missä  $h_t$  = dilatometrin nestepinnan korkeus ajan hetkellä  $t$ ,  $h_0$  = pinnan korkeus mittauksen alussa ja  $h_\infty$  = pinnan korkeus reaktion päätyttyä.

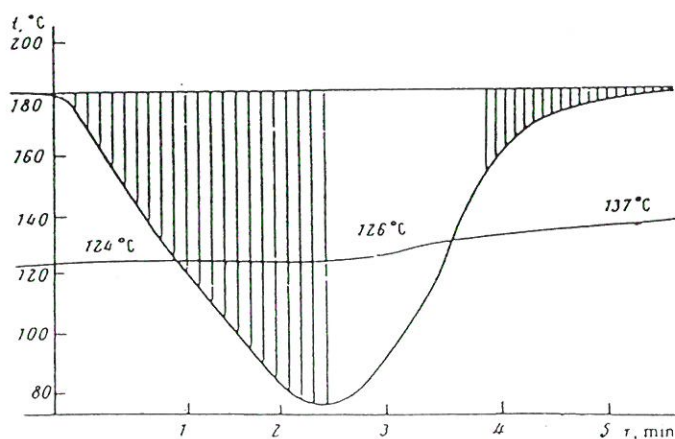
Kuvassa 7.1 esitetään  $h$ :n muutos erilaisilla mittausjärjestelyillä<sup>56</sup>.  $h_\infty$  ja  $h_\infty'$  ovat pinnan korkeudet erilaisilla näytteillä. On siis tarpeen määrittää jokaisen näytteen kokonaistilavuuden muutos antamalla reaktion mennä loppuun.

### 7.2.2 DTA

DTA:lla mitattaessa lämpötilaa nostetaan tasaisesti ja mittauksista voidaan laskea kineettisiä vakioita<sup>57</sup>. Laskut perustuvat DTA-piikin laskevan osan muotoon ja



Kuva 7.1. Dilatometrin nestepinnan muuttuminen faasitransition aikana kolmella erilaisella näytteellä<sup>56</sup>.



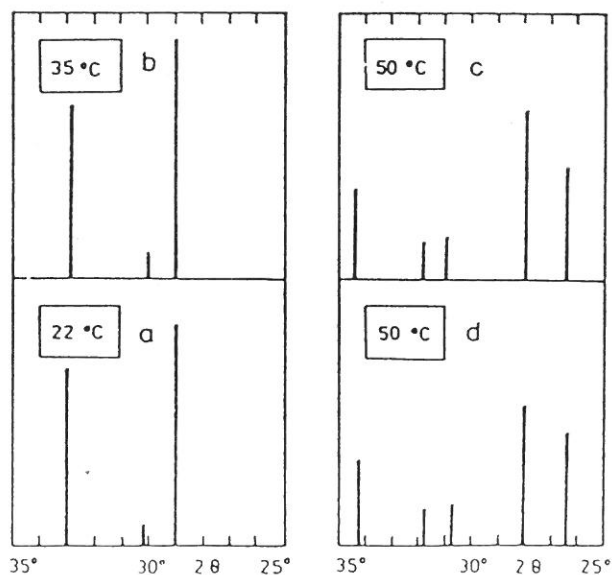
Kuva 7.2. DTA-piikin integroinnilla voidaan seurata transition edistymistä ajan funktiona. Reaktio on lopunut minimin kohdalla<sup>57</sup>.



leveyteen. Kuvan 7.2 II -> I -transitio on päättynyt DTA-piikin minimin kohdalla. Konversioaste  $\alpha = 1$  vastaa piikin pinta-alaa minimiin saakka.

### 7.2.3 Muut kineettisissä mittauksissa käytetyt menetelmät

Dilatometrien ja DTA:n lisäksi on kineettisiä mittauksia tehty muillakin menetelmillä. Kuvassa 7.2 on röntgenpulveridiffraktiogrammeja, joiden perusteella on arvioitu transitionopeuksia eri lämpötiloissa<sup>58</sup>. Kuvaajat a ja b ovat ennen lämmittämistä ja tunti sen jälkeen mitatut kuvaajat. Voidaan havaita, ettei transitio ole tapahtunut. Kuvaajat c ja d ovat vakio­lämpötilassa pidetyn näytteen kuvaajia III-faasissa. Menetelmä ei sovel­lu tarkkoihin transitionopeuden määrittämiseen, sillä diffraktiokuvion intensiteetit vaihtelevat samallakin näytteellä, eikä intensiteetin perusteella voida näin ollen päätellä transition konversioastetta.



Kuva 7.3. Röntgenpulveridiffraktio kineettisissä mit­tauksissa: a ja b näyte ennen lämmitystä ja tunti sen jälkeen, c ja d näyte III-faasissa vakio­lämpötilassa<sup>58</sup>.

7.3 Ammoniumnitraatin ja joidenkin sen binääristen seosten kinetiikka

7.3.1 IV  $\rightleftharpoons$  III -transition kinetiikan matemaattiset mallit

Vanhimpia puhtaan ammoniumnitraatin IV  $\rightleftharpoons$  III transition kinetiikkaa käsitteleviä julkaisuja ovat Early ja Lowryn<sup>59</sup> ja Sievertsin<sup>60</sup> artikkelit. Molemmissa on määritetty transition kinetiikkaa ja tasapainolämpötilaa dilatometrisesti.

IV  $\rightleftharpoons$  III transition kinetiikka voidaan esittää Erofeevin ja Mitskevichin mukaan muodossa<sup>61</sup>

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n), \quad (7-2)$$

Yhtälössä  $k$  on reaktionopeusvakio,  $\alpha$  konversioaste ajan hetkenä  $t$  ja  $n$  reaktion kertaluku. Yhtälö (1) esitetään myös logaritmimuodossa

$$\ln(1-\alpha) = -kt^n \quad (7-3)$$

tai kaksoislogaritmimuodossa:

$$\log[-\log(1-\alpha)] = n \log t + \log k + \log \log e, \quad (7-4)$$

Sakovichin<sup>62</sup> mukaan voidaan laskea todellinen reaktionopeusvakio  $K$

$$K = nk^{(1/n)}. \quad (7-5)$$

Esitettyjä reaktionopeusyhtälöitä luonnehditaan tyypillisiksi topokemiallisen reaktion<sup>61</sup> ja autokatalyyttisen reaktion nopeusyhtälöiksi<sup>55</sup>.

Yamazoe *et al.*<sup>56</sup> ovat käyttäneet Avramin yhtälöä

$$\alpha = 1 - \exp(-Bt^n), \quad (7-6)$$

missä B ja n ovat vakioita. Yhtälö vastaa Erofeevin yhtälöä (7-1). Yhtälöllä

$$\log B = c_2 + c_1 \log \alpha T_m \quad (7-7)$$

voidaan ilmaista transitionopeuden lämpötilariippuvuus.  $c_1$  ja  $c_2$  ovat vakioita.

IV  $\Leftrightarrow$  III -transition k:n lämpötilariippuvuutta ei Erofeevin ja Mitskevichin<sup>61</sup> mukaan voi esittää Arrheniuksen yhtälöllä

$$k = A e^{(E/RT)} \quad (7-8)$$

missä A on Arrheniuksen vakio, E aktivoitumisenergia.

Wolf ja Scharre käsittelivät IV  $\Leftrightarrow$  III -siirtymän kinetiikkaa<sup>63-66</sup> matemaattisesti kaavoilla (1) ja (2), joiden lisäksi he esittävät transitionopeudelle yhtälöt

$$\Delta\alpha / \Delta t = B\alpha^{2/3} \quad (7-9)$$

$$\Delta\alpha / \Delta t = C(1 - \alpha)^{2/3} \quad (7-10)$$

missä  $k^{1/n}$  on reaktionopeusvakio<sup>64</sup>. Yhtälö 7-9 on voimassa ennen reaktion maksiminopeutta ja yhtälö 7-10 sen jälkeen. t mitataan erotuksena maksiminopeuden saavuttamiseen. B ja C ovat vakioita. Wolf ja Scharre käyttävät termiä "kidehilan muodostumisenergia", jonka muuttumista he ovat tutkineet lisäaineiden vaikutuksesta ja suhteessa reaktiokinetiikkaan.

### 7.3.2 Näytteen säilytyslämpötilan ja -ajan vaikutus IV $\Leftrightarrow$ III -transition kinetiikkaan

Erofeev ja Mitskevich<sup>61</sup> määrittivät IV  $\rightarrow$  III -transition nopeuden näytteelle, jota oli säilytetty 17,3 - 20,3°C:ssa, olevan 4-6 kertaa suuremman kuin näytteelle, jota oli säilytetty 30,5-31,5°C:ssa. Säilytysajan  $t_a$  vaikutusta he tutkivat huoneen lämpötilassa säilytetyillä

näytteellä. Säilytysajan  $t_a$ :n kasvaessa 6:sta 140 h:iin ei reaktion suurin nopeus muuttunut, mutta sen saavuttaminen vaati pitemmän ajan. Säilytysajan pidentäminen aiheuttaa myös reaktion alun viivästymisen,  $t_l = 2-15$  min.  $t_l$  on latenttiaika ennen reaktion alkamista. Kun säilytyslämpötila  $T_a$  on juuri  $32,3^\circ\text{C}$ :n alapuolella  $t_a$ :lla ei ole vaikutusta reaktionopeuteen.

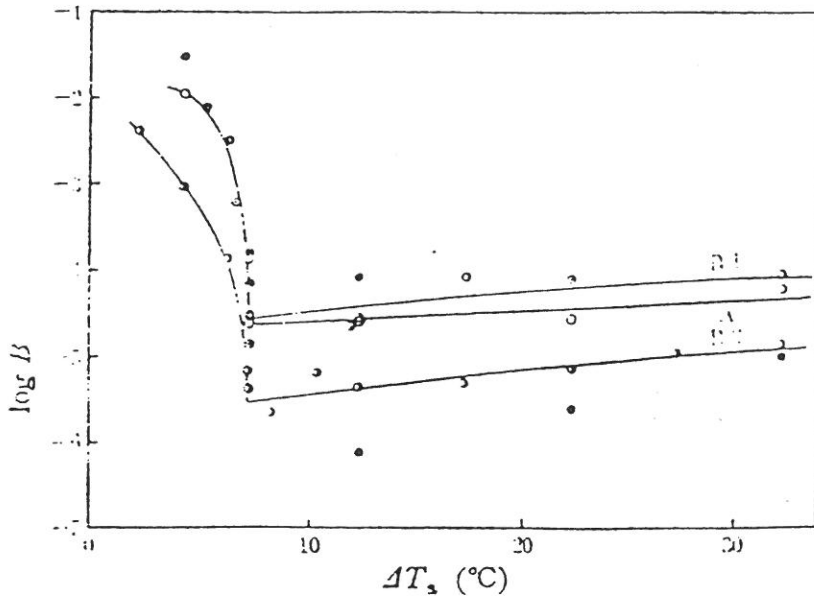
Eroveen ja Mitsksevich<sup>67</sup> ovat määrittäneet IV  $\rightarrow$  III -siirtymälle  $n \approx 3$ , jos näytettä on säilytetty huoneen lämmössä useita tunteja, ja  $n \approx 2$ , jos säilytys on tapahtunut lähellä  $30^\circ\text{C}$  alle 4 h.  $d\alpha/dt$  on pieni näytteillä, jotka eivät koskaan ole olleet  $T_0$ :n yläpuolella.  $t$  ei näissä tutkimuksissa sisällä latenttia aikaa ennen reaktion alkua. Lämmityssyklin jälkeen huoneen lämpötilassa säilytetyn näytteen  $d\alpha/dt$  kasvoi muutaman syklin ajan ja vakioitui syklejä edelleen toistettaessa. Transitionopeus  $d\alpha/dt$  on sitä suurempi, mitä pienempi on  $t_a$ , kun  $t_a < 30$  min. Myös aiempien lämmitysten lämpötilan vaikutus  $d\alpha/dt$ :hen loppui, kun  $t_a$  oli suuri.

Eroveen ja Mitsksevichin<sup>68</sup> mukaan lisälämmitys pienensi III  $\rightarrow$  IV -siirtymän nopeutta. Lämmityksellä  $55-60^\circ\text{C}$  8 min oli sama vaikutus kuin lämmityksellä  $35^\circ\text{C}$  8 h. Yhtälö (2) pätee myös siirtymälle III  $\rightarrow$  IV.  $n = n. 2$  näytteille, joille ei tehty lisälämmitystä, ja noin 3 näytteille, joille tehtiin lisälämmitys.  $\ln k$  lämpötilan funktiona ei ole lineaarinen myöskään III  $\rightarrow$  IV siirtymälle<sup>68</sup>.

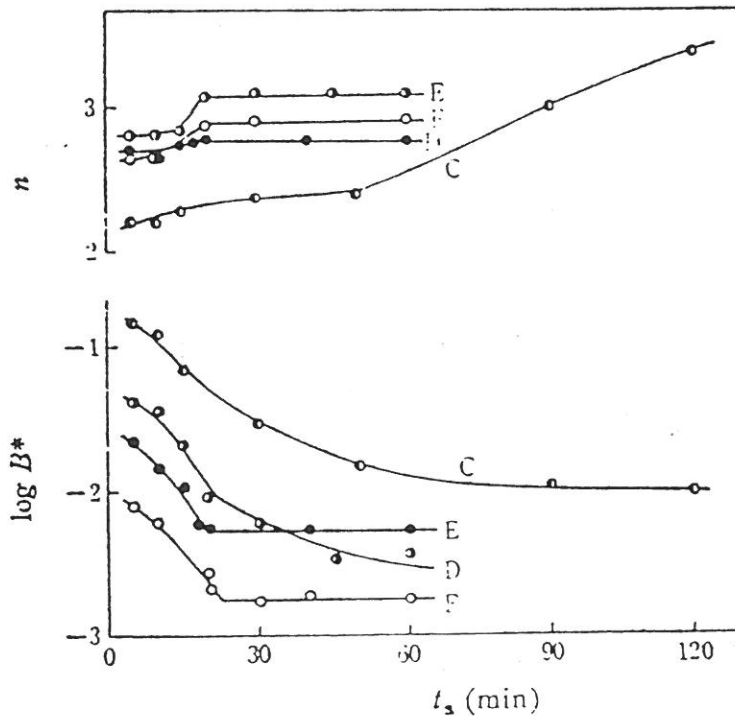
Kabesovan<sup>69</sup> mukaan  $-10^\circ\text{C}$ :ssa säilytetyssä näytteessä IV  $\rightarrow$  III -transitio tapahtuu täydellisesti  $40^\circ\text{C}$ :ssa 10 minuutissa, kun sitä vastoin  $30^\circ\text{C}$ :ssa säilytetyssä näytteessä transitio on epätäydellinen vielä 2 h kuluttua  $50^\circ\text{C}$ :ssa.

Yamazoe *et al.*<sup>56</sup> havaitsivat, että kun  $\Delta T_a = T_e - T_a$  on  $n. 8^\circ\text{C}$ , saavutetaan IV $\rightarrow$ III -transitiossa  $\log B$ :n minimi ts. reaktionopeus on pienimmillään. Tilanne havainnollistetaan kuvassa 7.4<sup>56</sup>. Kuvassa 7.5 näkyy  $t_a$ :n vaikutus

log B:hen IV->III -transitiossa. Noin 30 min seisotus pudottaa reaktionopeuden minimiin. III->IV -transitiossa  $t_a$ :n vaikutus reaktionopeuteen ei ole säännönmukainen, mikä näkyy kuvassa 7.6<sup>56</sup>.



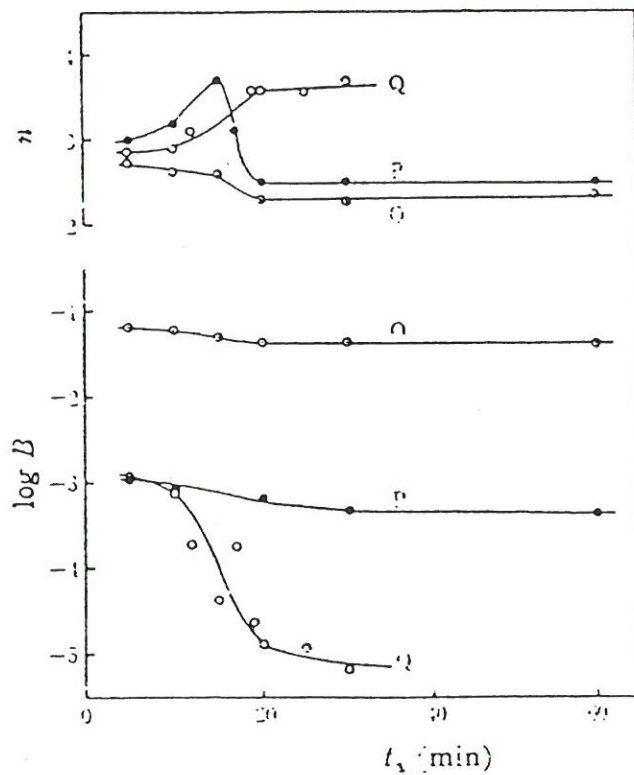
Kuva 7.4.  $\log B$   $T_a$ :n funktiona IV->III -transitiossa<sup>56</sup>. A ( $w = 0,07\%$ ,  $T_m = 34,20^\circ\text{C}$ ,  $t_a = 60$  min);  $\bullet$  on A laskettuna Avramin yhtälön mukaan; B1 ( $w = 0,18\%$ ,  $T_m = 34,50^\circ\text{C}$ ,  $t_a = 60$  min); B2 ( $w = 0,18\%$ ,  $T_m = 34,00^\circ\text{C}$ ,  $t_a = 60$  min).



Kuva 7.5.  $\log B$  ja vakio  $n$  varastointiajan funktiona transitiolla IV->III<sup>56</sup>. C ( $w = 0,13\%$ ); D ( $w = 0,05\%$ ); E ( $w = 0,01\%$ ); F ( $w = 0,01\%$ );  $T_a = 25^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 34,5^\circ\text{C}$ .



Näytteen jauhaminen kasvatti IV  $\rightarrow$  III:n  $d\alpha/dt$ :n noin kolminkertaiseksi. Uudelleen kiteyttäminen niin, että saatiin pienempiä kiteitä, vaikutti samoin<sup>67</sup>. Jauhaminen tai uudelleen kiteyttäminen pienensivät III  $\rightarrow$  IV:n  $d\alpha/dt$ :a noin kolminkertaisesti<sup>68</sup>.



Kuva 7.6.  $\log B$  ja vakio  $n$  varastointiajan funktiona transitiolla III $\rightarrow$ IV<sup>56</sup>.

O ( $T_a = 40^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 29,5^\circ\text{C}$ ,  $w = 0,07\%$ );  
P ( $T_a = 40^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 29,5^\circ\text{C}$ ,  $w = 0,01\%$ );  
Q ( $T_a = 40^\circ\text{C}$ ,  $T_m = 28,5^\circ\text{C}$ ,  $w = ?$ ).



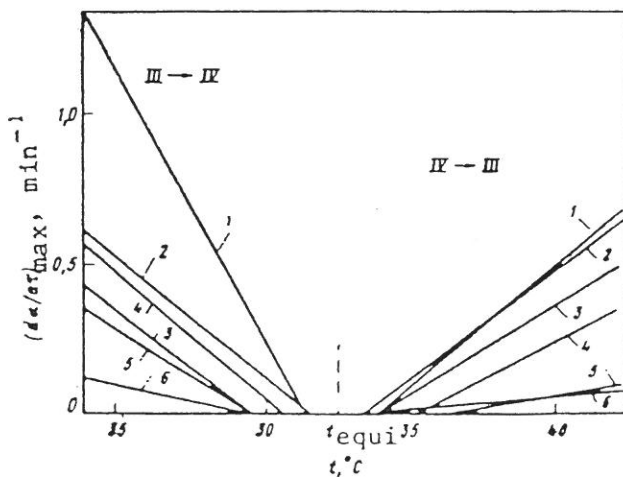
7.3.3 Ammoniumnitraatin binääristen systeemien IV  $\rightleftharpoons$  III -transitiokinetiikka

Tsekhanskaya et al.<sup>70</sup> ovat havainneet taulukossa 7.1 esitetyillä näytteillä eri lisäaineiden hidastavan IV  $\rightleftharpoons$  III -siirtymää. Kuvassa 7.7 on esitetty konversioasteen muutoksen maksiminopeus  $(d\alpha/dt)_{\max}$  lämpötilan funktiona. Voidaan havaita kaikkien käytettyjen lisäaineiden hidastaneen muutosta. Sekä puhtaalla ammoniumnitraatilla että sen seoksilla III  $\rightarrow$  IV -transitio on nopeampi kuin IV  $\rightarrow$  III -transitio.

Veden vaikutusta IV  $\rightleftharpoons$  III -transitioon on esitetty Tsekhanskayan et al.<sup>70</sup> taulukossa 7.2. Vesipitoisuuden vaikutusta on tutkinut myös Yamazoe et al.<sup>56</sup>. He ovat havainneet kasvavan vesimäärän pienentävän yhtälön 7-7 kerrointa  $c_1$  ja kasvattavan  $c_2$ :ta. Alifaattiset oktadekyyliamiinit kasvattivat  $c_1$ :ta.

Taulukko 7.1. Tsekhanskayan et al.<sup>70</sup> tutkimat binääriset systeemit.

No.	Yhdisteet	Kosteus [%]
1	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	0.05-0.5
2	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ + 5% natriumnitraattia	0.2
3	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ + 0.18% ammoniumsulfaattia + 0.3% ammoniumortofosfaattia	0.04-1.46
4	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ + 0.27% ammoniumsulfaattia	0.14-0.8
5	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ + 0.2% ammoniumsulfaattia + 0.2% boorihappoa	0.1
6	$\text{NH}_4\text{NO}_3$ + 6% magnesiumnitraattia	1.1



Kuva 7.7. Konversioasteen muutoksen maksiminopeus  $(d\alpha/dt)_{\max}$  lämpötilan funktiona IV  $\rightleftharpoons$  III -transitiolla taulukon 7.1. näytteillä<sup>70</sup>.

Wolf ja Scharre<sup>65</sup> ovat tutkineet ammoniumnitraatin kanssa toisena komponenttina lisäaineita: NaF, NaNO<sub>3</sub>, Fe(III)-suoloja, FeSO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, KCl, Mg-suoloja, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, urea, polyetyleenimini, polysakkaridin ja glykolihapon esteri, CaF<sub>2</sub>, AlF<sub>3</sub>, CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ja CaCO<sub>3</sub>. Kuvassa 7.8.a on IV  $\rightleftharpoons$  III-transitioiden puoliintumisaika lämpötilan funktiona puhtaalla ammoniumnitraatilla. Puoliintumisaika on se aika, joka vaaditaan, että puolet näytteestä on kokenut transition. Kuvassa 7.8.b on puoliintumisaika natriumfluoridin, kuvassa 7.8.c kaliumnitraatin ja kuvassa 7.8.d rauta(III)sulfaatin lisäämisen jälkeen. Voidaan havaita fluoridin nopeuttaneen transitioita ja kaliumnitraatin ja rauta(II)sulfaatin hidastaneen niitä. Kaliumnitraatti on lisäksi laskenut tasapainolämpötilaa.

Wolf ja Scharre<sup>66</sup> ovat tutkineet myös varastointikosteuden ja -lämpötilan vaikutusta ammoniumnitraattilannoitteiden laatuun.

Rasulic<sup>71</sup> on havainnut CaCO<sub>3</sub>:n kasvattavan IV  $\rightarrow$  III -transition E<sub>a</sub>:a ja näin hidastavan reaktiota. Tutkimuksessaan hän on havainnut käytetyn kalkkikiven partikkelikoon kasvaessa transition kineettisen kertaluvun pienenevän.

Zaicho *et al.*<sup>72,73</sup> havaitsivat ammoniumnitraatilla, johon oli lisätty ammoniumsulfaattia, alifaattisten amiinien nopeuttavan transitioita IV  $\rightleftharpoons$  III. Kokeissa käytettiin kationiaktiivisia alifaattisia amiineja, joiden hiilirungossa oli 10-24 atomia.

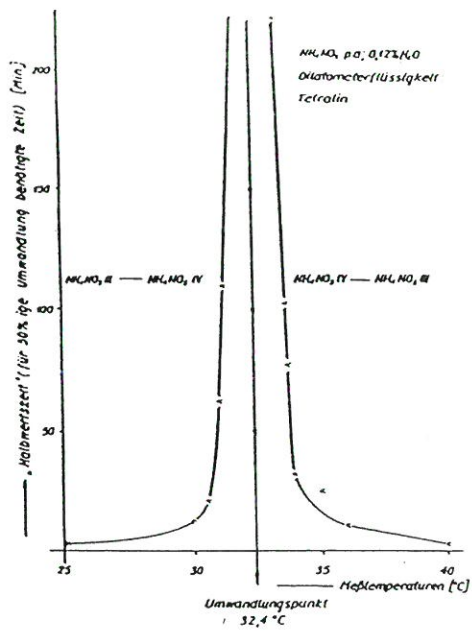
Kopilevich *et al.*<sup>74</sup> ovat havainneet 31,6°C:ssa transition III  $\rightarrow$  IV puoliintumisajan kasvavan 4,5 kertaiseksi ja IV  $\rightarrow$  III -transition puoliintumisajan 2,7 kertaiseksi, kun näytteeseen lisättiin 3 % hienojakoista glaukoniiattia. 0,5-1% pyrofylliittilisäys hidasti IV  $\rightarrow$  III -siirtymää, mutta 2%:n lisäys nopeutti sitä. Kopilevich *et al.*<sup>74</sup> selittävät transitioiden hidastumisen johtuvan ionien ja mineraalin välisistä adsorptiovuorovaikutuk-

Taulukko 7.2. Veden vaikutus IV  $\rightleftharpoons$  III -transition maksiminopeuteen kahdessa binäärisessä systeemissä<sup>70</sup>.

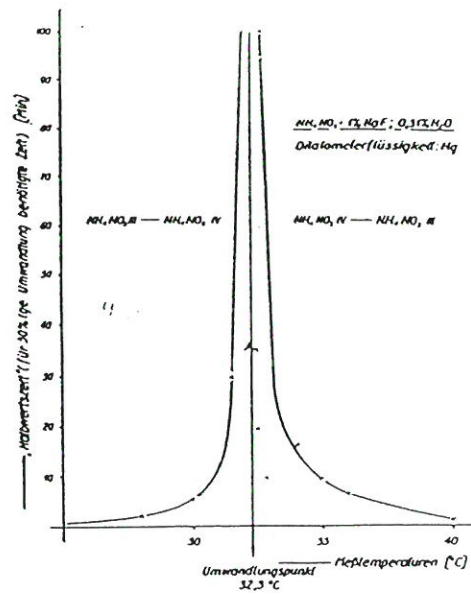
Veden konsent- raatio % H <sub>2</sub> O	IV->III maksimi- nopeus 36°C:ssa	III->IV maksimi- nopeus 28,6°C:ssa
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (näyte 4)		
0,14	0,06	-
0,20	0,06	0,18
0,50	0,05	0,16
0,80	0,04	0,14
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + sulfaatti-fosfaatti (näyte 3)		
0,04	0	0
0,25	0,16	0,05
0,56	0,17	0,01
0,86	0,07	0,02

Taulukko 7.3. Puhtaan ammoniumnitraatin ja joidenkin sen binääristen systeemien faasitransitioiden kineettisiä arvoja<sup>75</sup>. t<sub>cc</sub> on täydelliseen konversioon kulunut aika.

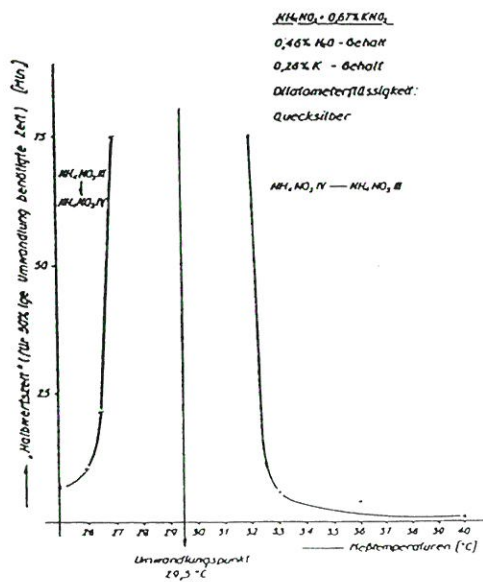
	T <sub>t</sub>	t <sub>cc</sub>	Vaihe 1		Vaihe 2		
			n <sub>1</sub>	10 <sup>-3</sup> k <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>	10 <sup>-3</sup> k <sub>2</sub>	
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>							
II->IV	47	75	0,02-0,79	1,7 5,3	0,79-0,97	0,7	4,7
II->I	125	123	0,01-0,59	0,8 1,7	0,59-0,96	1,4	2,3
I->II	125	35	0,01-0,99	1,7 12,0	-	-	-
I->1	169	125	0,01-0,97	2,6 2,5	-	-	-
->I	167	90	0,03-0,81	2,5 6,0	-	-	-
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + 1% Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>							
II->IV	40	47	0,13-0,78	2,2 7,0	-	-	-
II->I	126	89	0,01-0,33	5,2 11,0	0,33-0,99	2,9	4,2
I->II	126	9	0,02-0,67	2,9 39,0	-	-	-
I->1	168	299	0,01-0,20	1,2 0,2	0,20-0,54	2,4	0,9
1->I	157	28	0,01-0,91	2,5 14,3	-	-	-
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> + 2% NH <sub>4</sub> -polyfosfaatteja							
II->IV	46	37	0,15-0,77	1, 7,0	-	-	-
II->I	128	70	,19-0,94	,2 5,4	-	-	-
I->II	128	9	0,33-0,98	2, 63,0	-	-	-
I->1	167	307	0,06-0,29	1,3 0,4	0,29-0,92	3,7	1,6
1->I	159	9	,03-0,74	3,0 43,0	-	-	-



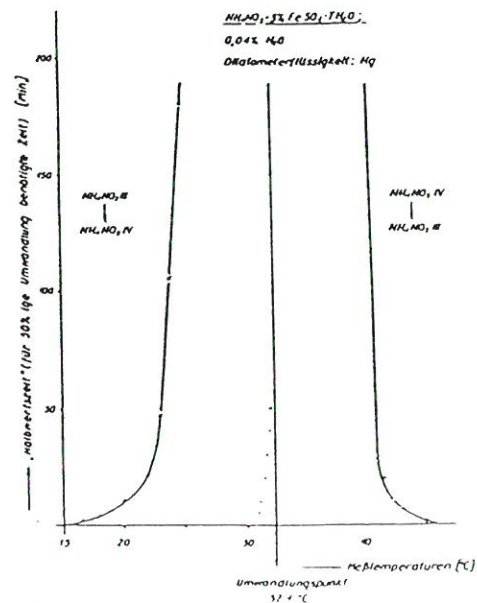
a)



b)



c)



d)

Kuva 7.8. Transition puoliintumisajat lämpötilan funktiona<sup>65</sup>. a) puhdas ammoniumnitraatti, b) 1 % NaF, c) 0,67 % KNO<sub>3</sub>, d) 3% FeSO<sub>4</sub>.

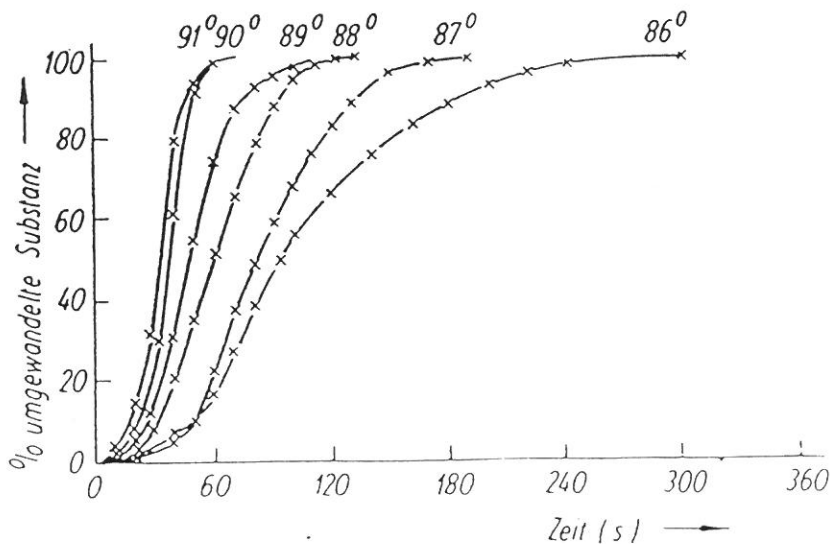
sista ja niiden välillä mahdollisesti muodostuvista vetysidoksista, joista aiheutuu steerinen este ionien liikkeelle.

#### 7.3.4 IV $\rightleftharpoons$ II -transition kinetiikka

IV  $\rightleftharpoons$  II -muutosten nopeuksia tutkittaessa on havaittu näiden nopeutuvan lisäaineiden vaikutuksesta<sup>75</sup>. Taulukossa 7.2 on esitetty  $Mg(NO_3)_2$ :n ja ammoniumpyrofosfaatin vaikutus täydellisen konversion vaatimaan aikaan ja kaksivaiheiseksi havaittujen siirtymien konversioasteet ja muutosvakiot  $n_i$  ja  $k_i$ .

#### 7.4 III $\rightleftharpoons$ II -transition kinetiikka

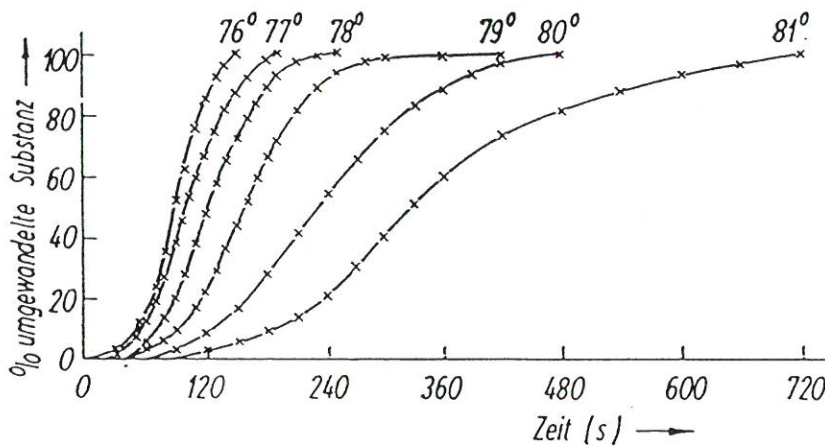
III  $\rightleftharpoons$  II -siirtymälle on Eroveevin ja Mitsksevichin<sup>76</sup> mukaan voimassa yhtälö  $\ln(1 - \alpha) = (-kt)^3$ .  $k$  kasvaa nopeasti, kun siirrytään kauemmaksi  $T_e$ :sta:  $k = 0,1$   $86,25^\circ C$ :ssa ja  $80,7^\circ C$ :ssa.  $84,8^\circ C$ :ssa  $k = 5 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ .  $\log k$  ei ole lineaarinen  $T$ :n suhteen.  $k$ :n arvoon vaikuttaa näytteen terminen historia.



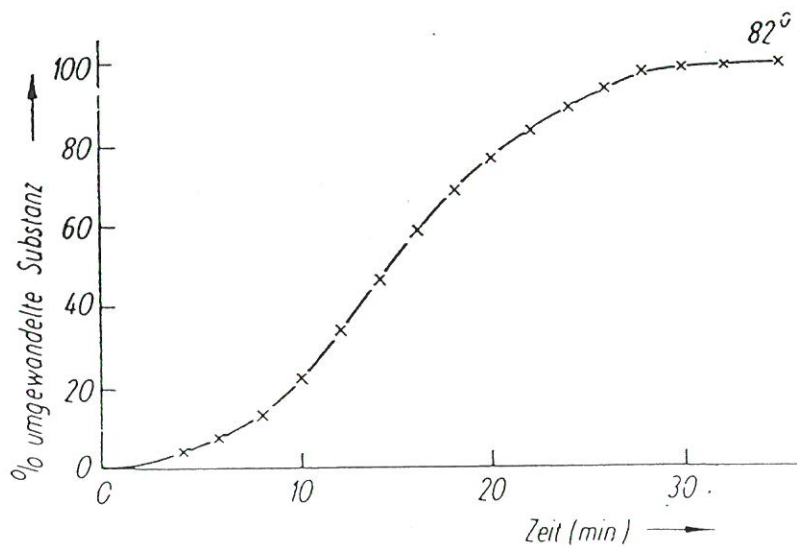
Kuva 7.9. Transition III  $\rightarrow$  II konversioaste ajan  $t_m$  funktiona eri mittauslämpötiloissa  $T_m^{55}$ . ( $w = 0,0\%$ ).



Transitiota III  $\rightleftharpoons$  II ovat tutkineet myös Wolf *et al.*<sup>55</sup>. He totesivat transition noudattavan Erofeevin yhtälöä ja määrittivät  $n = 3,0$ . Kuvissa 7.9 ja 7.10 on eri lämpötiloissa mitattujen reaktioiden konversioasteet ajan funktiona. Saadut kuvaajat ovat S-muotoa, jota yleisesti pidetään autokatalysoivan reaktion tunnuksena. Kuvassa 7.11 oleva kuvaaja on lämpötilassa 82°C mitattu konversion aikafuntio. Käyrä linearisoituu noin 30 min kuluttua mittauksen alkamisesta.



Kuva 7.10. Transition II  $\rightarrow$  III konversioaste ajan  $t_m$  funktiona eri mittauslämpötiloissa  $T_m^{55}$ . ( $w = 0,0\%$ ).



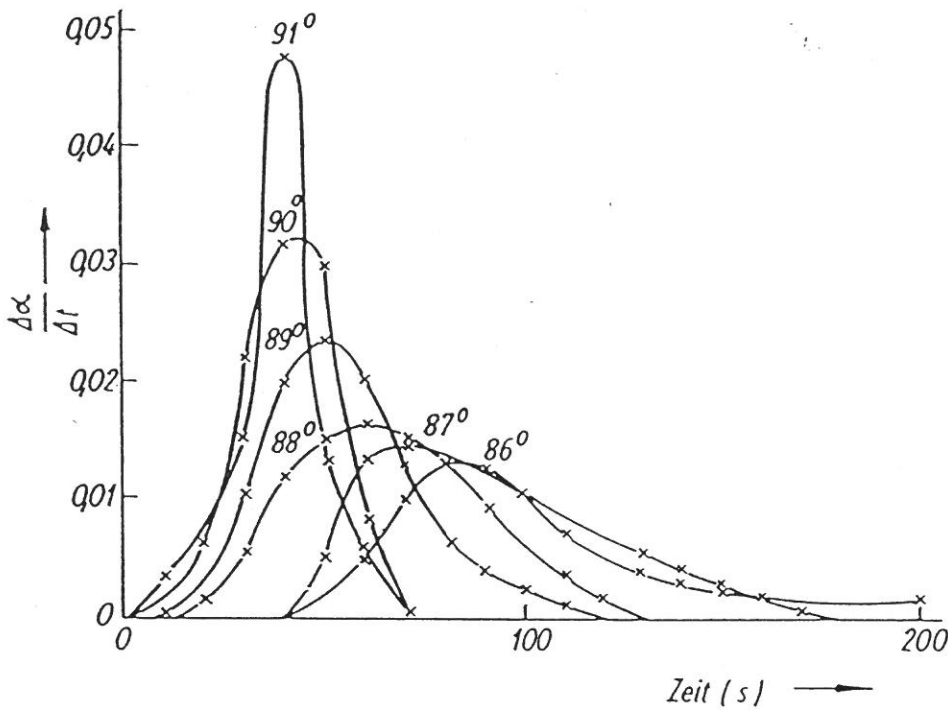
Kuva 7.11. Transition II  $\rightarrow$  III konversioaste ajan  $t_m$  funktiona eri mittauslämpötilassa  $T_m = 82^\circ\text{C}^{55}$ . ( $w = 0,0\%$ ). Huomaa pitkä mittausaika.



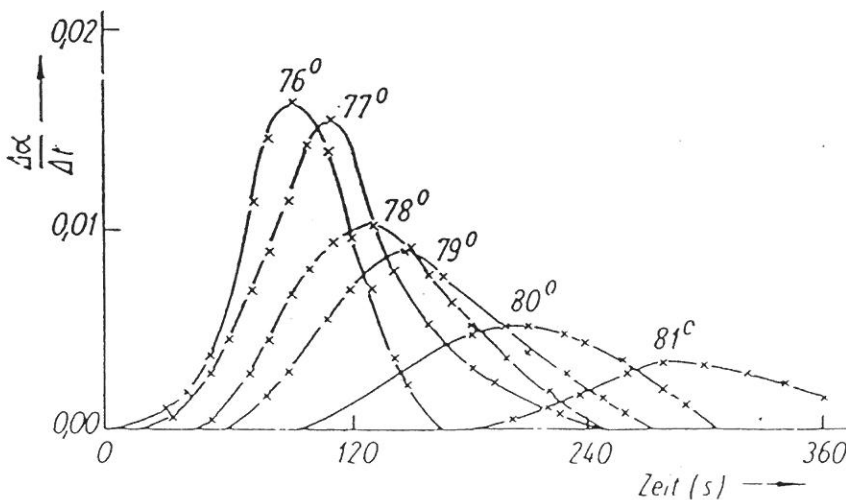
Wolf et al.<sup>55</sup> ovat modifioineet Erofeevin kaksoislogaritmiyhtälön muotoon

$$\log[-\ln(1-\alpha)] = \log k + n \log t. \quad (7-11)$$

Kuvissa 7.12 ja 7.13 on esitetty konversionopeus ajan funktiona eri lämpötiloissa ja kuvassa 7.14 edellisen yhtälön oikea puoli vasemman puolen funktiona. Kuvajista ratkaistuja  $\log k:n$  ja  $n:n$  arvoja on koottu taulukkoon 7.4<sup>55</sup>.



Kuva 7.12. Transition III->II transitionopeus ajan  $t_m$  funktiona eri mittauslämpötiloissa  $T_m^{55}$ . ( $w = 0,0\%$ ).



Kuva 7.13. Transition II->III transitionopeus ajan  $t_m$  funktiona eri mittauslämpötiloissa  $T_m^{55}$ . ( $w = 0,0\%$ ).

Reaktionopeusvakiön lämpötilariippuvuus saadaan yhtälöstä

$$\log k = a - (b/T). \quad (7-12)$$

a ja b ovat vakioita.

Kuvassa 7.15 on reaktiotasapainolämpötilan molemmiin puolin laskettu  $\log k (1/T)$ :n funktiona. Kuvassa 7.16  $\log k$  on esitetty  $1/T$ :n funktiona.

Aktivoitumisenergia on määritetty yhtälön

$$k = A e^{(-q/RT)} \quad (7-13)$$

mukaan.  $q$  on aktivoitumisentalpia. Tällöin

$$d\alpha/dt = kf(\alpha). \quad (7-14)$$

Integroimalla

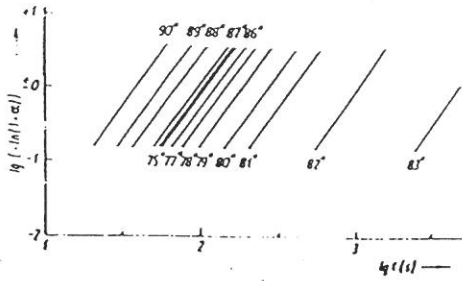
$$\int_{t_1}^t k dt' = \int_{\alpha_1}^{\alpha} (d\alpha'/f(\alpha')) = F(\alpha) - F(\alpha_1) \quad (7-15)$$

saadaan

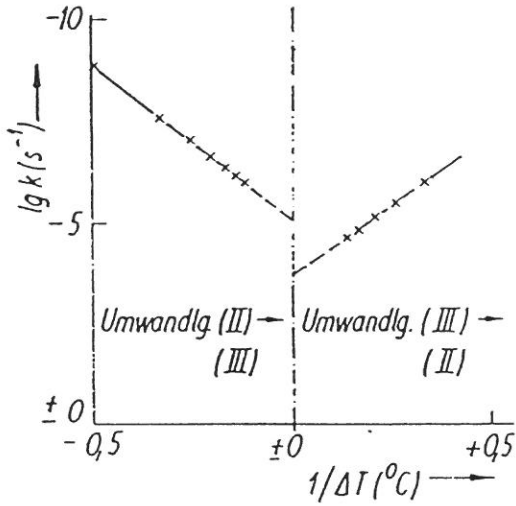
$$\tau_2/\tau_1 = k_1/k_2 = \exp \{(-q/R)[(T_2-T_1)/T_1T_2]\}. \quad (7-16)$$

Kuvissa 7.17 ja 7.18 on esitetty  $\tau$ :n Arrheniuksen kuvaajat eri konversioasteilla.

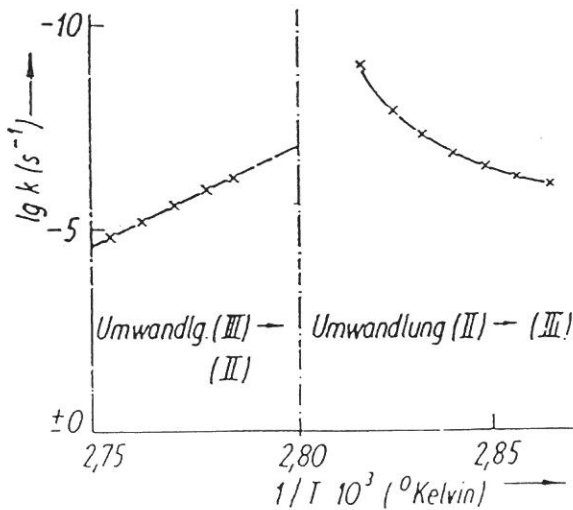
Titova et al.<sup>77</sup> ovat tutkineet  $(NH_4)_2SO_4$ :n,  $Mg(NO_3)_2$ :n, ammoniumpolyfosfaatin ja eräiden pinta-aktiivisten aineiden vaikutusta II  $\rightarrow$  III -transitioon. Tutkitut pinta-aktiiviset aineet - alkylibentseenisulfanoli, eräät rasvahapot ja alifaattiset amiinit - eivät vaikuttaneet termisen hajoamisen lämpötilaan eivätkä kinetiikkaan.



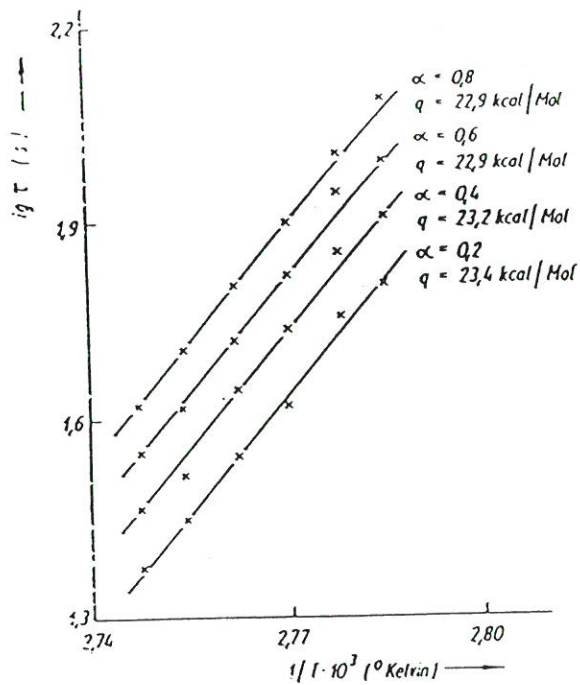
Kuva 7.14.  $\lg[-\ln(1-\alpha)] \lg t_m$ :n funktiona transitiolle III  $\rightleftharpoons$  II<sup>55</sup>. ( $w = 0,0\%$ ).



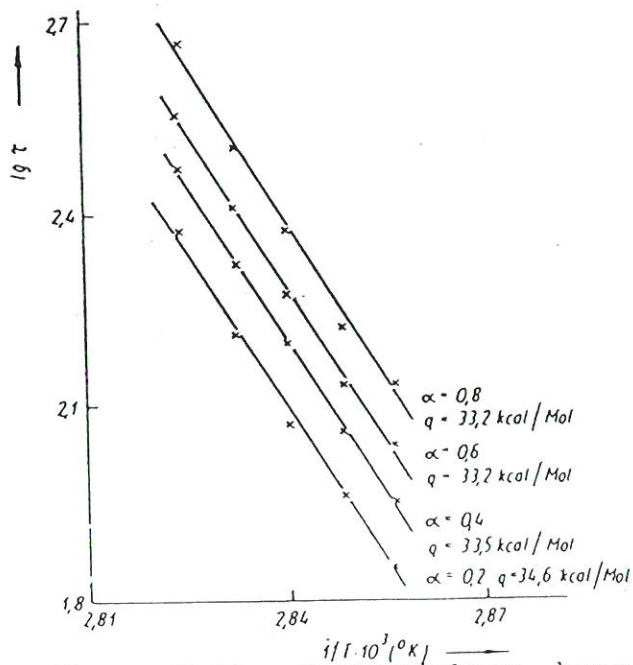
Kuva 7.16. Reaktiotasapainolämpötilan molemmin puolin laskettu  $\lg k (1/T)$ :n funktiona transitiolle III  $\rightleftharpoons$  II<sup>55</sup>.



Kuva 7.15. Reaktiotasapainolämpötilan molemmin puolin laskettu  $\lg k 1/T$ :n funktiona transitiolle III  $\rightleftharpoons$  II<sup>55</sup>.



Kuva 7.17. Arrheniuksen kuvaajat transitiolle III  $\rightarrow$  II<sup>55</sup>.



Kuva 7.18. Arrheniuksen kuvaajat transitiolle II  $\rightarrow$  III<sup>55</sup>.

Taulukko 7.4. Kuvien 7.12, 7.13 ja 7.14 ratkaistuja  $\log k:n$  ja  $n:n$  arvoja on<sup>55</sup>.

$T_m$ °C	n	$t_{1/2}$ s	log t, kun $\log[-\ln(1-\alpha)]$ = 0	log k	k s <sup>-1</sup>	k'' s <sup>-1</sup>
90	3,0	37	1,585	-4,755	$1,76 \cdot 10^{-5}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$
89	3,0	48	1,740	-5,220	$6,03 \cdot 10^{-6}$	$6,27 \cdot 10^{-6}$
88	3,0	59	1,840	-5,520	$3,02 \cdot 10^{-6}$	$3,39 \cdot 10^{-6}$
87	3,0	82	1,980	-5,940	$1,15 \cdot 10^{-6}$	$1,26 \cdot 10^{-6}$
86	3,0	92	2,025	-6,075	$8,41 \cdot 10^{-7}$	$8,93 \cdot 10^{-7}$
82	3,0	882	2,995	-8,985	$1,04 \cdot 10^{-9}$	$1,01 \cdot 10^{-9}$
81	3,0	329	2,575	-7,720	$1,88 \cdot 10^{-8}$	$1,95 \cdot 10^{-8}$
80	3,0	231	2,420	-7,260	$5,49 \cdot 10^{-8}$	$5,64 \cdot 10^{-8}$
79	3,0	157	2,255	-6,765	$1,72 \cdot 10^{-7}$	$1,79 \cdot 10^{-7}$
78	3,0	123	2,150	-6,450	$3,55 \cdot 10^{-7}$	$3,74 \cdot 10^{-7}$
77	3,0	100	2,080	-6,240	$5,75 \cdot 10^{-7}$	$6,92 \cdot 10^{-7}$
76	3,0	89	2,005	-6,015	$9,66 \cdot 10^{-7}$	$3,27 \cdot 10^{-6}$

#### 7.5 II $\rightleftharpoons$ I - transition kinetiikka

II  $\rightleftharpoons$  I -muutosten nopeuksia tutkittaessa on havaittu näiden nopeutuvan lisäaineiden vaikutuksesta<sup>77</sup>. Taulukossa 7.2. on esitetty  $Mg(NO_3)_2$ :n ja ammoniumpolyfosfaattien vaikutus konversion vaatimaan aikaan ja kaksivaiheiseksi havaittujen siirtymien konversioasteet ja muutosvakiot  $n_i$  ja  $k_i$ . Taulukossa 7.2 on transition II  $\rightleftharpoons$  I vakioita<sup>75</sup>.

Titova et al.<sup>77</sup> mukaan  $(NH_4)_2SO_4$  hidastaa II  $\rightleftharpoons$  I -transitiota, ja  $Mg(NO_3)_2$  ja ammoniumpolyfosfaatti kiihdyttävät I  $\rightarrow$  II -siirtymää.

#### 7.6 I $\rightleftharpoons$ sula -transition kinetiikka

Titova et al.<sup>77</sup> ovat tutkineet  $(NH_4)_2SO_4$ :n,  $Mg(NO_3)_2$ , ammoniumpolyfosfaattien ja eräiden pinta-aktiivisten aineiden vaikutusta I  $\rightleftharpoons$  l -transition kinetiikkaan.  $(NH_4)_2SO_4$ :lla ei ole vaikutusta I  $\rightleftharpoons$  l -transition nopeuteen.  $Mg(NO_3)_2$  ja ammoniumpolyfosfaatti hidastivat sulamista ja nopeuttivat kiteytymistä.

### 7.6.1. Yhteenveto kinetiikasta

Transitionopeuden voidaan todeta olevan mittauslämpötilan  $T_m$ , mittauksen ajanhetken  $t_m$ , joka sisältää latentin ajan  $t_l$  ennen reaktion alkua ja reaktion tapahtumisajan  $t_r$ , varastointilämpötilan  $T_a$ , varastointiajan  $t_a$ , veden konsentraation  $w$  ja muiden komponenttien konsentraation  $c_i$  funktio:

$$r = f(T_m, t_m, T_a, t_a, w, c_i).$$

$$t_m = t_l + t_r.$$

$$\text{Erityisesti } t_l = f(T_a, t_a).$$



Ammoniumnitraatin kidefaasitransitioiden tutkimuksessa ovat selvittämättöminä kysymyksinä olleet  $IV \rightleftharpoons III \rightleftharpoons II$  ja  $IV \rightleftharpoons II$  -transitioreittien väliseen valintaan,  $IV \rightleftharpoons III$  -transition tapahtumislämpötilaan vaikuttavat tekijät. Kosteuden ja näytteen termisen historian merkitys tulee esille erityisesti transitiokinetiikkatutkimuksissa.

Rakenneratkaisuja leimaa epätarkkuus, joka johtuu nitraatti- ja ammoniumionien lämpötilasidonnoisesta liikkeestä. Useat tutkijat ovat esittäneet, että esim. IV-faasin rakenne ei ole yksikäsitteinen, vaan että se voi olla epäjärjestäytynyt siten, että ionit ovat asettuneet eri orientaatioihin sen sijaan, että ne kaikki tarkasti asettuisivat tiettyihin orientaatioihin. Tähän liittyen on esitetty kationien ja anionien kytkeytymisen voimakkuuden vaihtelevan.

Termisen historian ja kosteuden vaikutusta k.o. epäjärjestäytymiseen tai heteroinisen kytkeytymisen voimakkuuteen on tutkittu, mutta tulokset ovat vain suuntaa antavia: tarkkoja riippuvuuksia ei ole kyetty mittaamaan tarkasti.

Näytteen termisen historian tunnetaan vaikuttavan ammoniumnitraatin faasitransitioiden esiintymiseen. Transitiomekanismeista ja eri faasien dynaamisesta luonteesta voi päätellä termisen muistin liittyvän ammonium- ja nitraatti-ionien orientaatioepäjärjestäytymisasteeseen tai ionien välisen kytkeytymisen voimakkuuteen. Orientaatioepäjärjestys vaikuttaa O..H-sidosten määrään ja vahvuuteen siten, että epäjärjestäytyneellä kiteellä k.o. sidokset eivät kykene estämään ammoniumionien libraatioita III-faasissa. III-faasissahan ammoniumionit libratoivat, mutta nitraatti-ionit eivät libratoi. Jos kide on järjestäytynyt, voimakkaat O..H-sidokset aiheuttavat sen, että sekä kationit että anionit alkavat libratoida näytettä lämmitettäessä samassa lämpötilassa.

Tällöin on kyseessä siis IV -> II transiatio.

III -> IV -siirtymässä ammoniumionien libraatiot samuvat. Tällöin ionit voivat asettua jompaan kumpaan libraation ääriasemaan. Samoin II -> III -siirtymässä nitraatti-ioneilla on mahdollisuus asettua eri orientaatioihin. II -> IV -siirtymässä on ilmeistä, että  $\text{NO}_3^-$ - ja  $\text{NH}_4^+$ -ionien keskinäinen kytkeytyminen estää nitraatti-ionien libraatioiden sammumisen, jolloin olisi seurauksena II->III -siirtymä. Sen sijaan sekä anionien että kationien heilahtelu pysähtyy samassa lämpötilassa näytettä jäähdytettäessä.

IV-faasin ammoniumionien orientaatiot voivat muuttua toisikseen yli  $17^\circ\text{C}$ :n lämpötilassa<sup>26</sup>. Oletettavaa on, että lähestyttäessä IV -> III transitiolämpötilaa ( $32,2^\circ\text{C}$ ), ammoniumionien reorientaatiot helpottuvat edelleen. Toisin sanottuna kide järjestäytyy helpommin lähestyttäessä IV -> III -siirtymän lämpötilaa.

Choin et al.<sup>18</sup> IV-faasin kiderakenteen ratkaisussa kiteet on kasvatettu hitaasti. Tällainen kide on hyvin järjestäytynyt, ja ratkaisuksi saadaan yksikäsitteinen rakenne. Värähtely- ja rotaatiospektroskooppisissa tutkimuksissa, joissa mainitut orientaatiovaihtoehdot on havaittu, voidaan käyttää epäjärjestäytyneitä kiteitä.

Kirjallisuudessa ei ole tavattu tutkimuksia, joissa olisi selvitetty lämpökäsittelyn vaikutusta IV-faasin epäjärjestäytymiseen. Tangin ja Torrien Raman-spektrissä havaitsema huonosti toistettava piikki  $60\text{ cm}^{-1}$ :ssa ja Brookerin<sup>78</sup> havaitsema  $1400\text{ cm}^{-1}$ -moodin hajoaminen voisivat hyvinkin toimia epäjärjestäytymisen indikaattoreina IV-faasissa. Näiden vertaaminen termiseen käyttäytymiseen vaikuttaa hyvältä ajatukselta.

Tunnetaan lisäaineita, joilla voidaan laajentaa tai siirtää ammoniumnitraatin eri faasien stabiileja lämpötila-alueita. Esim.  $\text{KNO}_3$ :n vaikutus ammoniumnitraatin faaseihin on esitetty aiemmin. Voidaan päätellä  $\text{K}^+$

-ionin vähentävän O..H-sidoksia ja näin helpottavan ionien libraatioita, jolloin mm. III-faasin esiintyminen on mahdollista jo alle 0°C:n lämpötiloissa.  $\text{KNO}_3$ :a käytetäänkin stabiloimaan III-faasia huoneen lämpötilassa. IV-faasin stabilointiin käytetään ammoniumnitraattisulaan lisättyjä kideytimiä. Tällaisia ydintämisaineita ovat esim. amorfinen silikaatti<sup>79</sup>, aragoniitti, perovskiitti ja arseniitti<sup>80</sup>. Ydintämisaineiden IV-faasia stabiloivan vaikutuksen voi päätellä johtuvan ammoniumionien sitoutumisesta ydinkiteen pintaan, jolloin ionien libraatiot lämmitettäessä vaikeutuvat, mikä nostaa IV->III -muutoksen tapahtumislämpötilaa. Näitä mahdollisia sidoksia koskevia tutkimuksia ei ole kirjallisuudesta tavattu. Tutkiminen olisi mahdollista värähely- ja rotaatiospektroskopiolla sekä sputteroivilla pintatutkimusmenetelmillä.

Eräs mahdollinen tapa vaikuttaa kiteen epäjärjestäytymiseen on ulkoisen magneettikentän käyttö<sup>81</sup>. Menetelmä perustuu ammoniumnitraatin IV-faasin magneettiseen anisotropiaan. Magneettikentän vaikutuksen tarkempaa tutkimusta ei ole suoritettu.



1. Shah, K.D & Roberts, A.G., Historical development of ammonium nitrate, *Nitric acid and fertilizer nitrates*, Keleti, C., (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 165-169.
2. Mellor's comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry; Vol VII, Supplement I, Nitrogen (Part I), Longman's, Lontoo, 1964, s. 500-570.
3. Honti, G.D., Production of ammonium nitrate, *Nitric acid and fertilizer nitrates*, Keleti, C., (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1985 197-223.
4. Roberts, A.G. & Shah, K.D., Prilling of ammonium nitrate, *Nitric acid and fertilizer nitrates*, Keleti, C., (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1985, 225-245.
5. Heggeboe, T., Granular ammonium nitrate, *Nitric acid and fertilizer nitrates*, Keleti, C., (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1985, 247-260.
6. Shah, K.D. & Roberts, A.G., Properties of ammonium nitrate, *Nitric acid and fertilizer nitrates*, Keleti, C., (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1985, 171-196.
7. 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.*, **54**(1932)2766-2786.
8. Ahtee, M., Smolander, K.J., Lucas, B.W. & Hewat, A.W., Low-temperature behaviour of ammonium nitrate by neutron diffraction, *Acta Cryst.*, **B39**(1983)681-687.
9. *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Syst. n:o 23*, 8. Auflage, Verlag Chemie, Berlin, 1936, s. 98.
10. Sjölin, C., The influence of moisture on the structure and quality of NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-prills, *J. Aggr. Food. Chem.*, **19**(1971)83-95.
11. Griffith, E.J., Phase transitions of the ammonium nitrate - magnesium nitrate system, *J. Chem. Eng. Data*, **8**(1963)22-25.
12. Rasulic, G., Milanovic, L. & Jovanovic, S., Influence of frequent rhombic-monoclinic crystal transformation and of moisture content on ammonium nitrate crystal transformation energies, *J. Therm. Anal.*, **34**(1988)1195-1205.
13. Juopperi, O., The influence of sample history on the transition temperatures of the II $\rightleftharpoons$ III, II $\rightleftharpoons$ IV, and IV $\rightleftharpoons$ III transitions in NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> and ND<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, *Ann. Acad. Sci. Fennicae, A,VI.*, **384**(1972)3-10.

14. Mellor's comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, Vol VII, Supplement I, Nitrogen (Part I), Longman's, Lontoo, 1964, s. 500-570.
15. Brown, R.N. & McLaren, A.C., On the mechanism of the thermal transformations in solid ammonium nitrate, *Proc. Roy. Soc.*, **266A**(1962)329-343.
16. Lucas, B.W., Ahtee, M. & Hewat, A.W., The crystal structure of phase II ammonium nitrate, *Acta Crystallogr.*, **B35**(1979)1038-1041.
17. Choi, C.S. & Prask, H.J., Single-crystal neutron diffraction study of ammonium nitrate phase III, *Acta Crystallogr.*, **B38**(1982)2324-2328.
18. Choi, C.S., Mapes, J.E. & Prince, E., The structure of ammonium nitrate (IV), *Acta Crystallogr.*, **B28**(1972)1357-1361.
19. Ahtee, M., Smolander, K.J., Lucas, B.W. & Hewat, A.W., The structure of the low-temperature phase V of ammonium nitrate,  $\text{ND}_4\text{NO}_3$ , *Acta Cryst.*, **C39**(1983)651-655.
20. Canut-Amoros, M. & Amoros, J.L., Optical analogs as tool in the analysis of disordered functions of the cubic form of ammonium nitrate, *Z. Kristallogr.*, **127**(1968)44-60.
21. Shinnaka, Y., X-ray study on the molecular rotation in cubic ammonium nitrate, *J. Physic. Soc. Jpn.*, **14**(1959)1073-1083.
22. Yamamoto, S. & Shinnaka, Y., X-ray study of polyorientational disorder in cubic ammonium nitrate, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **37**(1974)724-732.
23. Amoros, J.L. & Canut-Amoros, M., Effect of correlations in diffuse scattering and its applicatioes to phase transitions, *Trans. Amer. Crystallogr. Ass.*, **7**(1971)77
24. Herzberg, G., *Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules*, Van Nonstrand, New York, 1966.
25. Nakamoto, K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 3. Ed., Wiley & Sons, New York, 1978.
26. Tang, H.C. & Torrie, B.H., Raman study of ammonium nitrate and ammonium nitrate-d<sub>4</sub>-250-420K, *J. Phys. Chem.Solids*, **38**(1977)125-138.
27. Akiyama, K., Morioka, Y. & Nakagawa, I., Raman scattering and phase transition of ammonium nitrates, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**(1981)1662-1666.

28. Fernandez, J.R., Ganguly, S. & Rao, C.N.R., Infrared spectroscopic study of the phase transitions in cesium nitrate, rubidium nitrate and ammonium nitrate, *Spectrochim. Acta*, **B35**(1979)1013-1020
29. Gibby, M.G., Griffin, R.G., Pines, A. & Waugh, J.S., High resolution NMR of  $^{15}\text{N}$  in solids, *Chem. Phys. Lett.*, **17**(1972)80-81.
30. Wasylishen, R.E., Motion of the nitrate ion in the solid I and II phases of ammonium nitrate using nitrogen NMR, *Spectrochim. Acta*, **40A**(1984)115-116.
31. Abolinsh, J., Karpov, S.V. & Shultin, A.A., Disordering of nitrate ions in I, II, III phases of ammonium nitrate based on Raman spectral data, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)*, **23**(1981)1155-1157.
32. Kearley, G.& & Kettle, S.F.A., Solid-state studies. Part XXIV. Raman spectral consequences of disorder in the structure of phase II of ammonium nitrate, *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.*, **12**(1982)83-97.
33. Lucas, B.W., Ahtee, M. & Hewat, A.W., The structure of phase III ammonium nitrate, *Acta Cryst.*, **B36**(1980)2005-2008.
34. Choi, C.S., Prask, H.& & Prince, E., Phase transitions in ammonium nitrate, *J. Appl. Crystallogr.*, **13**(1980)403-409.
35. Kearley, G.& & Kettle, S.F.A., Raman spectroscopic evidence for heteroionic vibrational coupling in ammonium nitrate III, *J. Phys. Chem.*, **20**(1982)4007-4011.
36. Choi, C.S. & Prask, H.J., The structure of  $\text{ND}_4\text{NO}_3$  phase V by neutron powder diffraction, *Acta Cryst.*, **B39**(1983)414-420.
37. Amoros, J.L., Arrese, F. & Canut, M., The crystal structure of the low-temperature phase of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (V) at  $-150^\circ\text{C}$ , *Z. Kristallogr.*, **117**(1962)92-107.
38. Tang, H.C. & Torrie, B.H., Raman scattering study of the low temperature phase of ammonium nitrate, *J. Phys. Chem. Solids*, **39**(1979)845-850.
39. Abolinsh, Y.Y., Karpov, S.V. & Shultin, A.A., Raman studies of ammonium ion motion in  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -V crystals, *Phys. Stat. Sol.*, **115**(1983)K1-K5.
40. Abolinsh, J., Karpov, S.V. & Shultin, A.A., Raman spectra of low temperature phases of ammonium nitrate, *Fiz. Tverd. Tela (Leningrad)*, **19**(1977)3538-3541.



41. Kearley, G.J., Kettle, S.F.A. & Oxton, I.A., The IR spectra of ammonium nitrate, *Spectrochim. Acta*, **36A**(1980)507-509.
42. Parsonage, N.G. & Staveley, L.A.K., *Disorder in crystals. - (The international series of monographs on chemistry)*, Oxford University Press, Lontoo, 1978.
43. Rao, C.N.R. & Rao, K.J., *Phase transitions in solids*, McGraw-Hill, Lontoo, 1978.
44. Marino, R.A. & Bulusu, S., Investigation of phase transitions in ammonium nitrate by nitrogen-15 nuclear magnetic resonance, *J. Ener. Mat.*, **3**(1985)57-74.
45. Nilakantan, P., Temperature variation of the magnetic anisotropy of ammonium nitrate, *Phys. Rev.*, **52**(1937)383-384.
46. Cini, R., Ferroni, E. & Cocchi, M., Transitions in solids and magnetic properties, *Ann. Chim.*, **47**(1957)841-854.
47. Schulze, G.E.R., Magnetic behavior of diamagnetic salts in lattice transitions, *Z. Physik. Chem.*, **B40**(1938)308-317.
48. Kamiyoshi, K. & Yamakami, T., Study of the phase transition of ammonium nitrate by dielectric observation and by differential thermal analysis, *Sci. Repts. Research, Tohoku Univ. Ser. A.*, **11**(1959)418-421.
49. Kamel, R., Badr, Y. & Ismail, F., Ferroelectricity associated with the high temperature phase of ammonium nitrate, *Egypt. J. Phys.*, **9**(1979)33-41.
50. Ingman, J.S., Kearley, G.J. & Kettle, S.F.A., Optical and thermal studies of transtions between phases II, III and IV of ammonium nitrate, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **78**(1982)1817-1826.
51. Dellien, I., A DSC study of the phase tranformations of ammonium nitrate, *Thermochim. Acta*, **55**(1982)181-191.
52. Langfelderova, H. & Ambrovic, P., Study of the influence of experimental conditions on the course of the DSC curve of ammonium nitrate (20-140°), *Thermochim. Acta*, **56**(1982)385-389.
53. Nagatani, M., Seiyama, T., Sakiyama, M., Suga, H. & Seki, S., Heat capacities and thermodynamic properties of ammonium nitrate crystal phase transitions between stable and metastable phases, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **40**(1967)1833-1844.

54. Engel, W. & Eisenreich, N., The phase transition IV  $\rightleftharpoons$  II of ammonium nitrate investigated by x-ray diffraction, *Z. Krist.*, **164**(1983)211-217.
55. Wolf, F., Benecke, K. & Fürtig, H., Zur Kinetik der Umwandlung polymorpher Modifikationen des Ammoniumnitrates, *Z. phys. Chemie, (Leipzig)*, **249**(1972)274-284.
56. Yamazoe, N., Miohara, M. & Seiyama, T., Phase transitions of ammonium nitrate and its solidification due to moisture absorption. X. Kinetic study of phase transitions IV  $\rightleftharpoons$  III in ammonium nitrate, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **71**(1968)1813-1820.
57. Novikova, O.S., Tsekhanskaya, Yu. V., Titova, O.I. & Gontarenko, T.I., Determination of Erofeev equation constants for polymorphic transformations of ammonium nitrate by differential thermal analysis, *Zh. Fiz. Khim.*, **51**(1977)257-259.
58. Sramko, T. & Jona, E., Thermal properties of ammonium nitrate, II. Study of modification transformations and their completeness by the change of heating mode, *Thermochim. Acta*, **92**(1985)731-734.
59. Early, R.G. & Lowry, T.M., The properties of ammonium nitrate. Part I. The freezing point and transition temperatures, *J. Chem. Soc.*, **115**(1919)1387-1404.
60. Sieverts, A., The velocity of transformation of ammonium nitrate, *Z. anorg. allgem. Chem.*, **144**(1925)60-63.
61. Erofeev, B.V. & Mitskevich, N.I., Kinetics of the polymorphic changes in ammonium nitrate. I. General character of the kinetics of the IV  $\rightarrow$  III conversion., *Zhur. Fiz. Khim.*, **24**(1950)1235-1251.
62. Sakovich, T.V., *Uch. zap. Tomskogo un-ta, Tomsk*, (1955)26.
63. Wolf, F. & Scharre, W., Kinetics of ammonium nitrate polymorphic modifications  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$  and  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III})$ . I. Experimental determination of transformation isotherms and calculation of transformation rate constants, *Zesc. Nauk. Uniw. Poznaniu, Mat., Fiz., Chem.*, **1967**, No. 11, 3-24.
64. Wolf, F. & Scharre, W., Kinetics of ammonium nitrate polymorphic modifications  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$  and  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III})$ . II. Graphic determination of the transformation point, temperature dependence of the reaction rate, and half-life period, *Zesc. Nauk. Uniw. Poznaniu, Mat., Fiz., Chem.*, **1967**, No. 11, 25-44.

65. Wolf, F. & Scharre, W., Kinetics of ammonium nitrate polymorphic modifications  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$  and  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III})$ . III. The influence of different additives on the transformation  $\text{III} \rightleftharpoons \text{IV}$  of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  and crystal lattice formation energy  $E'$ , *Zesc. Nauk. Uniw. Poznaniu, Mat., Fiz., Chem.*, 1967, No. 11, 44-66.

66. Wolf, F. & Scharre, W., Kinetics of ammonium nitrate polymorphic modifications  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV})$  and  $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{IV}) \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3(\text{III})$ . IV. Discussion of the influence of the modification transformation of  $\text{III} \rightleftharpoons \text{IV}$  of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  on the caking of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  and other mixtures containing it, *Zesc. Nauk. Uniw. Poznaniu, Mat., Fiz., Chem.*, 1967, No. 11, 66-75.

67. Erofeev, B.V. & Mitskevich, N.I., Kinetics of the polymorphic changes in ammonium nitrate. II. Effect of the previous treatment on the rate of transformation  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{IV} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3\text{III}$ ., *Zhur. Fiz. Khim.*, 26(1952)848-861.

68. Erofeev, B.V. & Mitskevich, N.I., Kinetics of the polymorphic changes in ammonium nitrate. III. Kinetics of the transformation  $\text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ III} \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ IV}$ , *Zhur. Fiz. Khim.*, 24(1950)1235-1251.

69. Kabesova, M., Gazo, J., Jankovic, J. & Waradzin, W., Effect of the thermal history of the sample on the rate of the phase transition in ammonium nitrate, *Chem. Prum.*, 33(1983)121-126.

70. Tsekhanskaya, Yu.V, Sorina, G.A. & Mushkina, E.V., The effect of the concentration of moisture and of inorganic salt on the kinetics of the modification conversions of ammonium nitrate, *Sov. Chem. Ind.*, 13(1981)68-75.

71. Rasulic, G., Crystal transformation  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$  kinetics of ammonium nitrate in the lime ammonium nitrate, *Therm. Anal., Proc. Int. Conf.*, 7th, 1982, 1504-1509.

72. Zaicho, G.N., Tsekhanskaya, Yu.V. & Kuznetsova, V.V., Effect of surfactants on the kinetics of the  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$  polymorphic transformation of ammonium nitrate, *Khim. Prom-st., Ser.: Azotn. Prom-st.*, 1979, 1-7.

73. Zaicho, G.N., Tsekhanskaya, Yu.V. & Kuznetsova, V.V., Effect of aliphatic amines on the kinetics of the  $\text{IV} \rightarrow \text{III}$  polymorphic transformation of ammonium nitrate, *Zh. Fiz. Khim.*, 53(1979)2918-2919.



74. Kopilevich, V.A., Streltsov, O.A., Vovkotrub, N.F. & Rusin, G.G., Effect of highly dispersed mineral additives on modification transitions of ammonium nitrate, *Ukr. Khim. Zh. (Russ. Ed.)*, **42**(1976)96-97.
75. Gontarenko, T.I., Blinova, M.B., Titova, O.I., Tsekhanskaya, Yu.V. & Novikova, O.S., Kinetics of modifying transitions of ammonium nitrate with additives of inorganic salts, *Zh. Fiz. Khim.*, **54**(1980)1007-1008.
76. Erofeev, B.V. & Mitskevich, N.I., Kinetics of the polymorphic changes in ammonium nitrate. IV. Transformation  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{NO}_3\text{II}$ , *Zhur. Fiz. Khim.*, **24**(1950)1235-1251.
77. Titova, O.I., Zaicho, G.N., Tsekhanskaya, Yu.V., Kuznetsova, V.V., Gontarenko, T.I. & Blinova, M.B., Kinetic constants of phase transitions and thermal decomposition of ammonium nitrate, *Term. Anal., Tezisy Dokl. Vses. Soveshch.*, 7th, **1971**, 171-173.
78. Brooker, M.H., Raman evidence for thermally disordered energy states in various phases of ionic nitrates, *J. Chem. Phys.*, **68**(1978)67-73.
79. Solismaa, P., *Ammoniumnitraatin stabilointi kidemuodon muutosta vastaan*, diplomityö, TKK, Helsinki, 1983.
80. Nebel, R., Wolstein, F.-W., *Verfahren zur Erzeugung von Ammoniumnitrat der IV-Kristall-Modifikation*, **DE 37,06,328 A1**.
81. Olevskii, V.M., Gelperin, N.I., Ivanov, M.E., Tsekhanskaya, Y.V. & Taran, A.L., Ways of improving the quality of granulated ammonium nitrate, *Khimicheskaya Promyshlennost*, **19**(1987)36-42.

## II KOKEELLINEN OSA





## 1 JOHDANTO

Yksi ammoniumnitraatin kidefaasitutkimuksen painopiste-alueita on ollut faasitransitioihin vaikuttavien tekijöiden selvittäminen. On tutkittu mm. lämmitys- ja jäähdytysnopeuksien, kosteuden ja näytteen säilytyslämpötilan vaikutusta faasitransitioiden tapahtumislämpötiloihin, transitionopeuteen ja transitioreitin valintaan. Kirjallisuuskatsauksessa ovat jo tulleet esiin ne epäselvyydet ja ristiriitaisuudet, joita faasitransitioiden peruskysymyksiä tutkittaessa on ilmennyt. Mitkä transitiot ovat mahdollisia? Mitkä tekijät vaikuttavat ammoniumnitraatin faasitransitioreitin valintaan? Mikä on kosteuden osuus transitioidissa?

Tämä tutkimus antaa vastauksia edellä esitettyihin kysymyksiin ja luo pohjaa jatkotutkimukselle niin perustutkimuksen kuin teknisten sovellustenkin tasolla.

Runsaan mittausmateriaalin pohjalta on luotu yleiskuva ammoniumnitraatin faasitransitioreiteistä ja reitin valintaan vaikuttavista tekijöistä. Muodostettuja malleja on testattu ja tarkennettu kokeita toistamalla ja koejärjestelyjä parantelemalla.

Tutkimuksen alkuaikana käytettiin Perkin Elmer DSC-4, joka oli kytketty PE Interfacella PE Thermal Analysis Data Station -mikrotietokoneeseen. Kesäkuussa 1989 otettiin käyttöön Perkin Elmer PC Series DSC7, joka oli kytketty Epson AT-tietokoneeseen PE Instrument Controller TAC7/PC:lla. Mittaus- ja laskuohjelmalla käytettiin PE DSC Multitasking -ohjelmistoa. Mittalaite jäähdytettiin PE Intracooler II:lla, jolla saavutettiin jäähdytysnopeudella 5°C/min n. -50°C:n lämpötila. Mittausastiat olivat Perkin Elmerin alumiinisia näyteastioita. Käytössä oli sekä reiällisiä että reiättömiä astioita. Yleisin käytetty koko oli 30 mikrolitraa.

Röntgenpulveridiffraktiolaitteisto oli Philips PW 1729 X-ray Generator ja Philips PW 1840 Diffractometer Control. Säteilynä käytettiin Cu K<sub>α</sub>-säteilyä 1,54060 Å. Laitteistoa ohjattiin ja mittauksia tulkittiin PW 1877 Automated Powder Diffraction (vs 1.1.) -ohjelmistolla. Huoneenlämpötilaa korkeammat lämpötilat saavutettiin Jyväskylän yliopiston Kemian laitoksella rakennetulla näyttteenpitimellä, jota lämmitettiin ja ohjattiin sähköisesti. Pitimen maksimilämpötila oli n. 130°C. Lämpötilan lukematarkkuus oli 0,1°C. Näytepitimen lämpötilakalibrointi tehtiin kalibroidun lämpömittarin avulla. Näytteen pinnan tarkkaa lämpötilaa ei voitu määrittää, sillä lämpövirtauksista johtuen näytteeseen muodostui todennäköisesti lämpötilagradientteja, minkä lisäksi ammoniumnitraatin huono lämmönjohtavuus ja röntgensäteilyn lämmittävä vaikutus huononsivat mittauksia.

Kosteusmääritystitraukset tehtiin Methrom-Herisau Karl Fischer-Automat E 547 ja Multi Dosimat E 415 -laitteilla. Elektrodina oli platinaelektrodi.

Termogravimetrimitaukset tehtiin Perkin Elmer TGS-2 Thermogravimetric Analyzer -mittalaitteella, joka oli kytketty PE Interfacella PE Thermal Analysis Data Station -mikrotietokoneeseen.

Kiinteän olomuodon  $^1\text{H-NMR}$ -mittaukset tehtiin Joensuun yliopiston Bruker NMR-spektrometrilla.

Mikrokalorimetrimitaukset tehtiin Suomen Puolustusvoimien Tutkimuskeskuksessa Lakialassa. Laitteisto oli Thermometric AB:n Thermal Activity Monitor.

Näytteiden kuivauksessa, kostutuksessa ja vakiokosteudessa säilyttämisessä käytettiin eksikaattoreita, joihin oli luotu vakiokosteuksinen ilmakehä kylläisillä suolaliuoksilla. Taulukossa 2.1. on käytetyt suolat ja niiden eksikaattoriin muodostaman ilmakehän kirjallisuudessa<sup>1</sup> annetut ja mitatut suhteelliset kosteudet. Kosteusmittaukset on tehnyt Kemira OY:n Espoon tutkimuskeskus. Muut tutkimuksissa käytetyt reagenssit on esitelty taulukossa 2.2.

Taulukko 2.1. Vakiokosteuseksikaattoreissa käytetyt yhdisteet ja niiden kylläisten vesiliuosten muodostaman ilmakehän suhteelliset kosteudet kirjallisuuden perusteella<sup>1</sup> ja mitattuna.

Yhdiste	RH%(kirj)	RH%(hav)
$\text{LiNO}_3$	10,2	12
$\text{CaCl}_2$	-	35
$\text{K}_2\text{CO}_3$	42,8	46
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	52,9	-
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	-	55
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	62,7	-
$\text{NaNO}_2$	65,0	65
$\text{NaCl}$	75,3	75

Taulukko 2.2. Tutkimuksissa käytetyt reagenssit valmistajineen ja puhtausasteineen.

Yhdiste	Puhtaus	Valmistaja
LiNO <sub>3</sub>	p.a.	Merck
CaCl <sub>2</sub>	p.a.	Merck
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	p.a.	Merck
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	p.a.	Merck
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	p.a.	Merck
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	p.a.	Merck
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	p.a.	Baker
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	p.a.	Riedel-deHaen
NaNO <sub>2</sub>	p.a.	Merck
NaCl	p.a.	Merck
Karl-Fischer ReAquant Titrant		Baker
Karl-Fischer ReAquant Solvent Sprint		Baker
Metanoli	p.a.	Baker
Metanoli	HPLC	Rathburn
Indium	p.a.	PE (toim.)
n-oktadekaani	purum	Merck

### 3 MITTAUKSET, TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

#### 3.1 Näytteiden valmistus

Ammoniumnitraatin lämpökäsittelyn tiedetään vaikuttavan kidefaasitransitiokäyttäytymiseen, minkä vuoksi näytteid<sup>en</sup> valmistuksessa ja säilytyksessä kiinnitettiin erityistä huomiota niiden termisen historian tuntemiseen. Valmistajan toimittamassa reagenssipurkissa olevan aineen termistä historiaa ei tunneta, joten katsottiin tarpeelliseksi uudelleenkiteyttää näytteet ennen mittauksia. Tällöin kiteiden terminen menneisyys tunnetaan niiden syntymästä saakka.

Käytetyt uudelleenkiteytystavat voidaan luokitella seuraavasti:

##### *i. Isotermiset kiteytykset*

Lähes kylläinen liuos konsentroidiin haihduttamalla. Kiteytymisnopeutta säädeltiin kontrolloimalla haihtumisnopeutta.

##### *ii. Jäähdytyskiteytykset*

###### a) Sulasta

Kuiva tai alle 2% vettä sisältävä ammoniumnitraatti sulatettiin lämmittämällä ja kiteytettiin jäähdyttämällä.

###### b) Vesiliuoksesta

Sopivassa suhteessa valmistettua ammoniumnitraatin ja veden seosta lämmitettiin kunnes ammoniumnitraatti liukeni. Kiteytys tapahtui jäähdyttämällä. Sekoitettamalla ammoniumnitraattia ja vettä painosuhteessa 8:1 saadaan kidemäinen ja helposti käsiteltävä irtonainen näyte. Seoksen sulamispiste on noin 100°C.



Kiteytymisnopeutta säädeltiin jäädyttämällä seoksia eri nopeuksilla. Nopeat jäädytykset tehtiin kaatamalla liuokset jää-vesihauteeseen upotettuun dekantterilasiin ja hitaat jäädytykset antamalla liuosten jäähtyä lämpölevyllä lämmityksen katkaisun jälkeen. Molemmissa tapauksissa näytteitä sekoitettiin kiteytymisen ja jatkojäädytyksen ajan.

### 3.2 Mittausmenetelmät

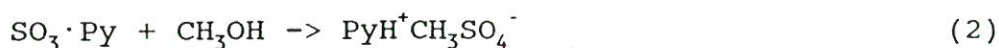
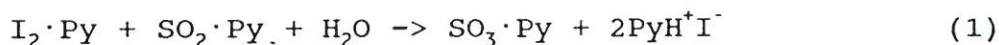
Kokeellisten menetelmien kehittäminen jatkui koko tutkimuksen ajan. Tässä kappaleessa selvitetään perusmittaukset ja käytetyt laitekalibroinnit.

#### 3.2.1 Kosteusmääritykset

Ammoniumnitraatin kosteudet määritettiin pääosin Karl-Fischer-titrauksilla ja joissain tapauksissa DSC:lla. TG ei antanut luotettavia tuloksia. Kosteuden määrittämisessä ja säilytettäessä näytteitä ilmakehässä, jonka kosteus saattoi vaihdella, on otettava huomioon ammoniumnitraatin mahdollinen hajoaminen. Hajomaist tuotteena syntyy mm. vettä. Ammoniumnitraatti hajoaa vähän jo huoneen lämpötilassa ja hajoaminen kiihtyy 60°C:n yläpuolella ja erityisesti sulassa tilassa yli 170°C:ssa<sup>2</sup>. Toinen tarkkojen tulosten saavuttamista vaikeuttava seikka on veden siirtyminen ympäröivän ilmakehän ja näytteen välillä.

##### 3.2.1.1 Karl-Fischer-titraukset

Johtokyvyn muutoksen seuramiseen perustuvaa Karl-Fischer-titrausta pidetään pienten vesipitoisuuksien määrittämisessä parhaimpana menetelmänä. Johtokyvyn muuttuminen perustuu peräkkäisiin reaktioihin (1) ja (2)<sup>3</sup>. Yhtälöissä Py = pyridiini.





Yksi mooli vettä kuluttaa yhden moolin reagenssia. Mittausten toistettavuus riippuu ympäristön lämpötilan ja ilman suhteellisen kosteuden sekä näytteen käsittelyn vakioinnista.

Näytteitä käsiteltäessä kiinnitettiin huomiota kosteuden säilymiseen vakiona näytteen oton ja liuottamisen välillä. Näytteitä ei sen vuoksi jauhettu, mikä olisi ollut hyvän liukoisuuden vuoksi tarpeetonakin. Näytteet punnittiin juuri ennen liuottamista ja säilytettiin suljetussa punnitusruuhessa punnituksen ja liuotuksen välillä.

Mittaus aloitettiin liuottimen vaihdon jälkeen titraamalla liuottimessa ollut vesi pois, minkä jälkeen lisättiin punnittu näyte. Näytteen annettiin liueta vakioaika siten, että kalibrointimittaukset tehtiin aina vastaavalla tavalla. Aika vaihteli näytteen kosteuden ja näytemäärän mukaan. Vakioajan kuluttua suoritettiin automaattinen titraus.

Kustakin näytteestä pyrittiin suorittamaan vähintään kolme onnistunutta rinnakkaismäärittystä. Näytteen vähyyden vuoksi vähemmillä titrauksilla suoritettuihin määrittäksiin suhtauduttiin suuntaa antavina. Titrausliuoksen pitoisuus määritettiin käyttämällä vertailuaineena ionivaihdettua vettä. Usein mittausten jälkeen tehtiin vielä tarkistuskalibrointi. Näytemäärät valittiin niin, että kulutus olisi ollut vähintään 1 ml. Kuivimmilla näytteillä titrausliuosta laimennettiin metanolilla noin puoleen.

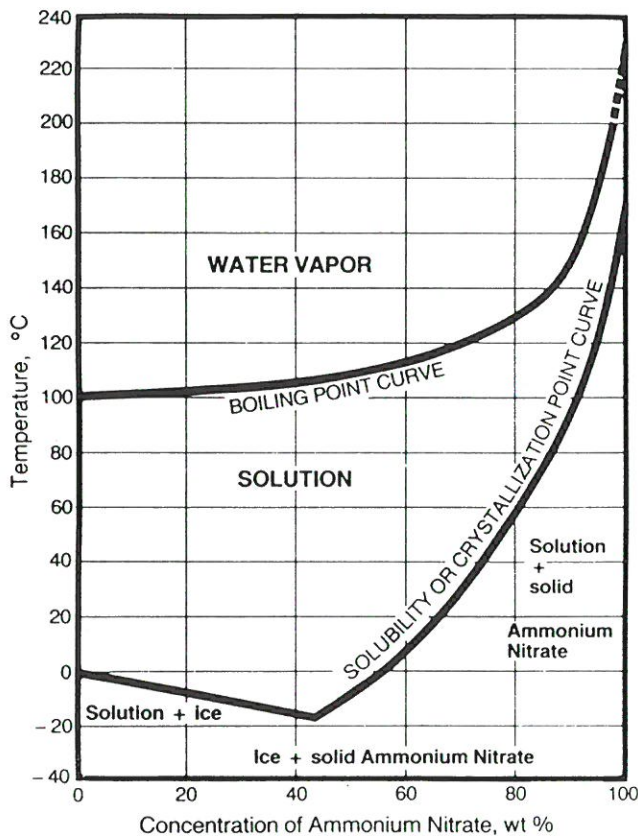
Näytteillä tehtyjen rinnakkaismäärittysten perusteella arvioidaan titrauksen tarkkuudeksi  $\pm 10\%$ . Kalibrointimittausten toistotarkkuus oli  $\pm 4\%$ .

Virhelähteinä mittauksissa havaittiin aluksi käytetyn vetokaapin lämpötilavaihtelut. Lämpötila kaapissa nousi aina päivän aikana imurin käynnistyksen jälkeen. Virhettä pienennettiin määrittämällä titrausliuoksen pitoi-

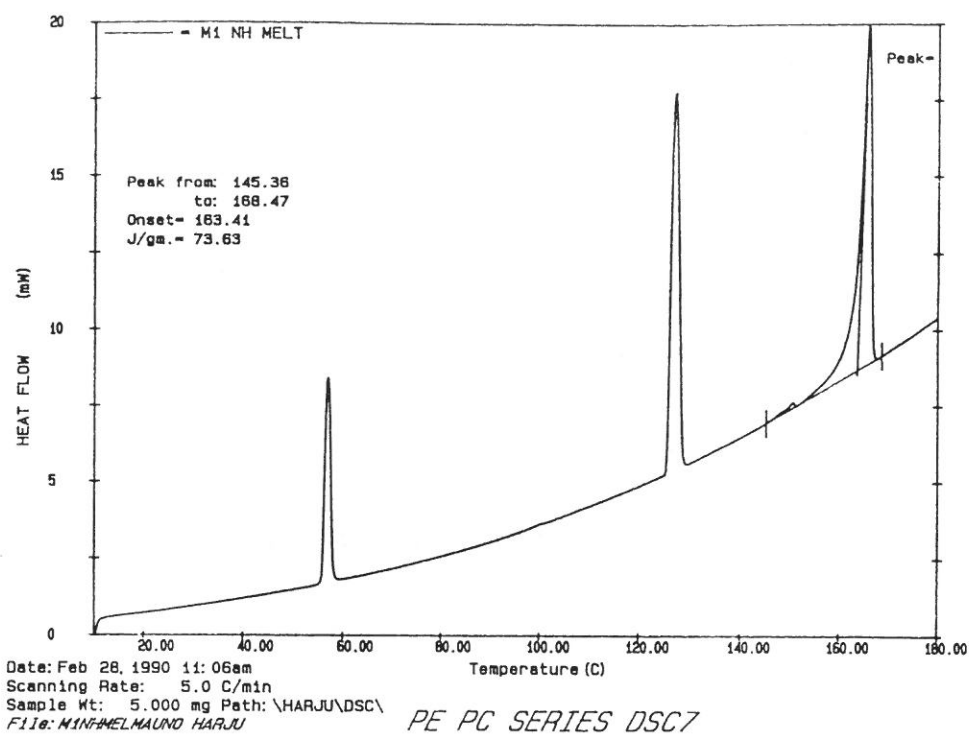
suus riittävän usein ja aina työn päätteeksi. Myöhemmin käyttöön saatiin lämpötilaltaan stabiilimpi kaappi. Ilmakehän suhteellisen kosteuden muutoksista ei ole havaintoja. Menetelmästä johtuvia häiriötekijöitä ei ammoniumnitraatin Karl-Fischer-titrauksissa ole.

### 3.2.1.2 Kosteusmääritykset DSC:lla

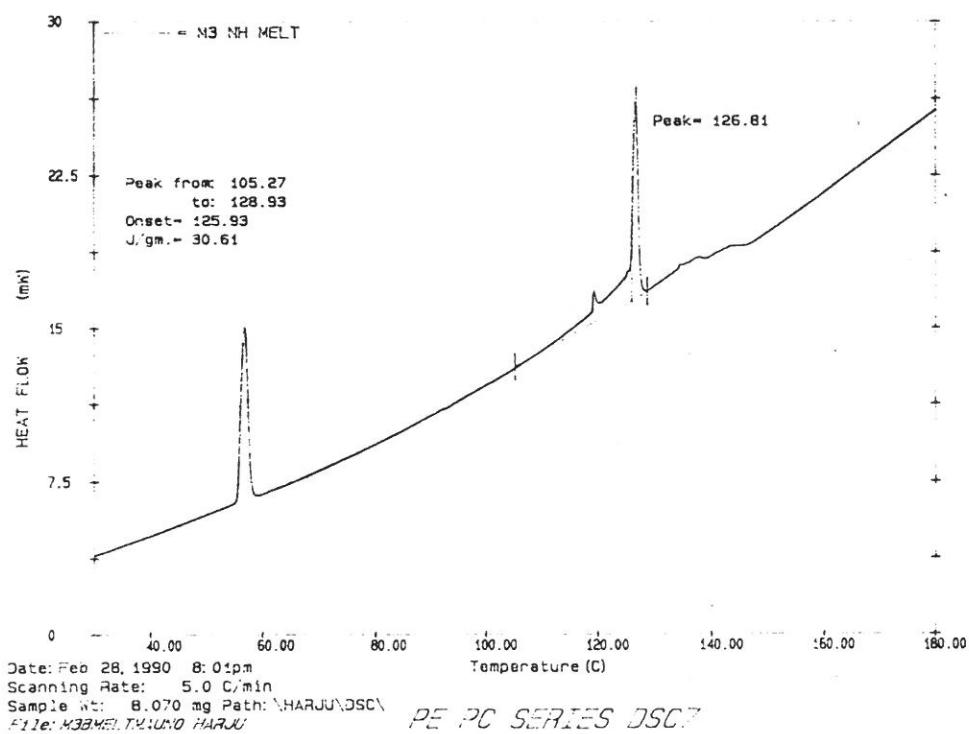
Haluttaessa tietää, onko näytteen kosteus muuttunut DSC-mittauksen aikana, verrattiin käsittelemättömän ja käsitellyn näytteen sulamispisteitä riittävässä näyteastiassa. Ammoniumnitraatin sulamispiste veden konsentraation funktiona on kuvassa 3.1<sup>4</sup>. Sulamispiste putoaa jyrkästi jo pienen vesimäärän vaikutuksesta, joten vähäisen kosteuden tarkka määrittäminen ei onnistu DSC:lla. Kuvassa 3.2 on ajettu sulaksi näyte, jonka kosteus on 0.13%. Sulamispiikin  $T_0 = 163.41^\circ\text{C}$ . Kuvan 3.3 näytteen kosteus on 4.86% ja  $T_0 = 125.93^\circ\text{C}$ . Sula-



Kuva 3.1. Ammoniumnitraatti-vesi-systeemin sulamis- ja kiehumispiste lämpötilan funktiona<sup>4</sup>.



Kuva 3.2. Kosteuden arviointi DSC-sulamispisteestä,  $w = 0,13\%$ .



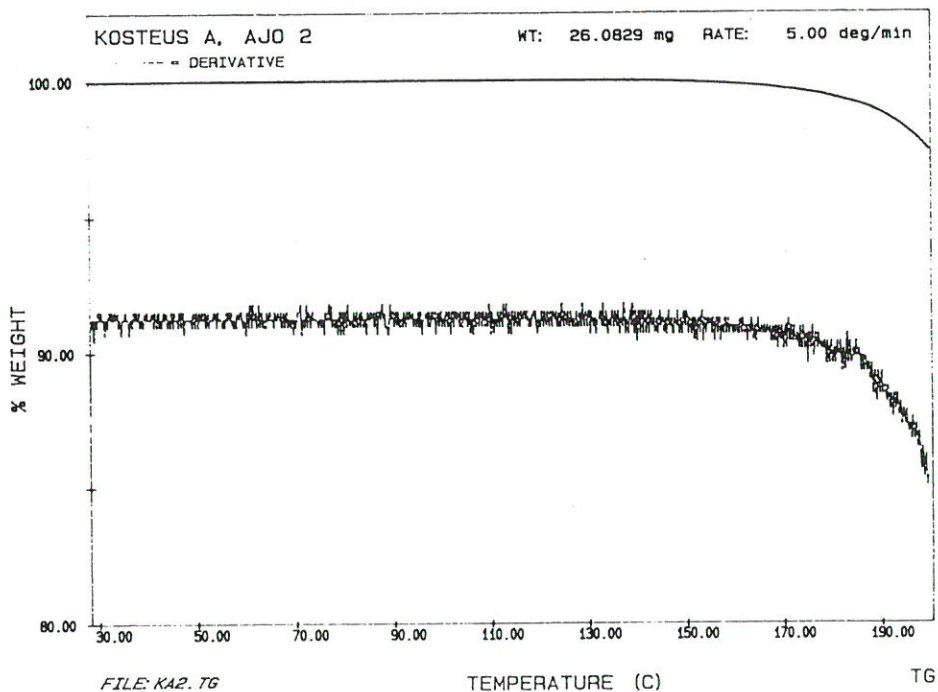
Kuva 3.3. Kosteuden arviointi DSC-sulamispisteestä,  $w = 4,86\%$ .

mispiikki on päällekkäin II -> I -transitiopiikin kanssa. Mittaukset tehtiin DSC:lla reiättömissä upokkaissa.

DSC:lla kokeiltiin myös vesikonsentraation laskemista sulamispiikistä Perkin Elmer Purity -ohjelmalla. Lasku perustuu van't Hoffin menetelmään aineen puhtauden määrittämiseksi sulamispisteen ja kaavapainon perusteella<sup>5</sup>. Menetelmä ei kokeilujen perusteella sovellu ammoniumnitraatin kosteuden määrittämiseen.

### 3.2.1.3 Kosteuden määrittäminen termogravimetrilla

Termovaakaa käytetään usein vesipitoisuuden määrittämiseen, mutta näytteen hajoaminen lämmitettäessä estää menetelmän soveltamisen ammoniumnitraatilla. Kirjallisuuden mukaan pientä hajoamista tapahtuu jo 60°C:ssa<sup>6</sup>. Kuvassa 3.4 on ammoniumnitraatin TG-grammi 25-200°C. Painon lasku on tasaista - derivaattakuvaajastakaan ei voi havaita kulmakertoimen muutoksia, joten veden konsentraatiota ei voi määrittää TG:lla.

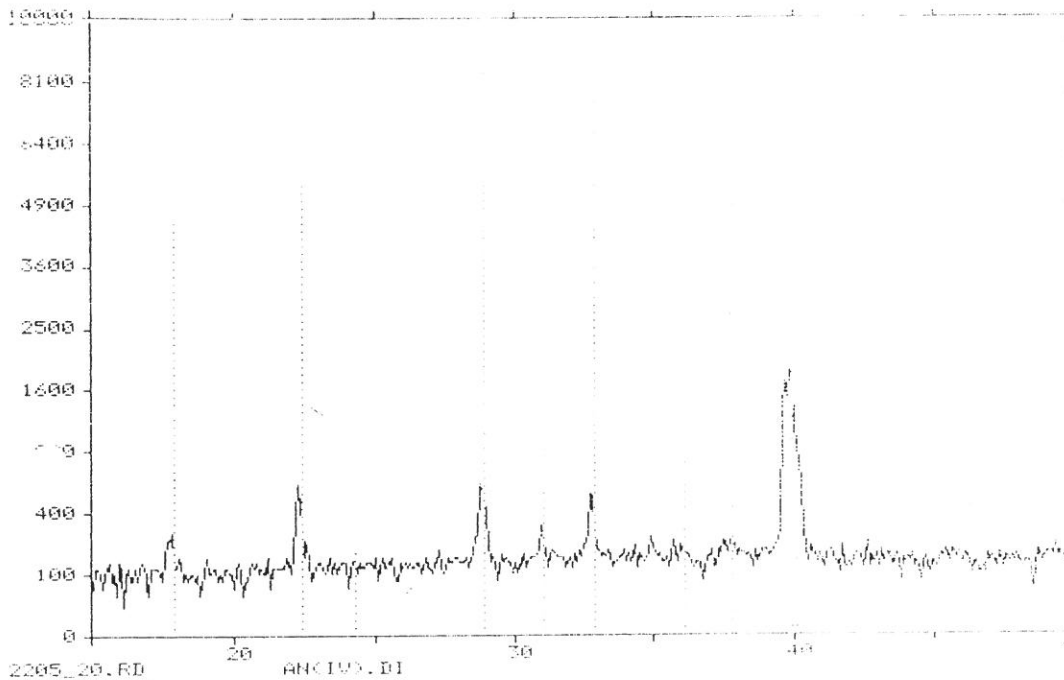


Kuva 3.4. Ammoniumnitraatin TG- ja DTG-kuvaaja 25-200°C.

### 3.2.2 Röntgenpulveridiffraktiomittaukset

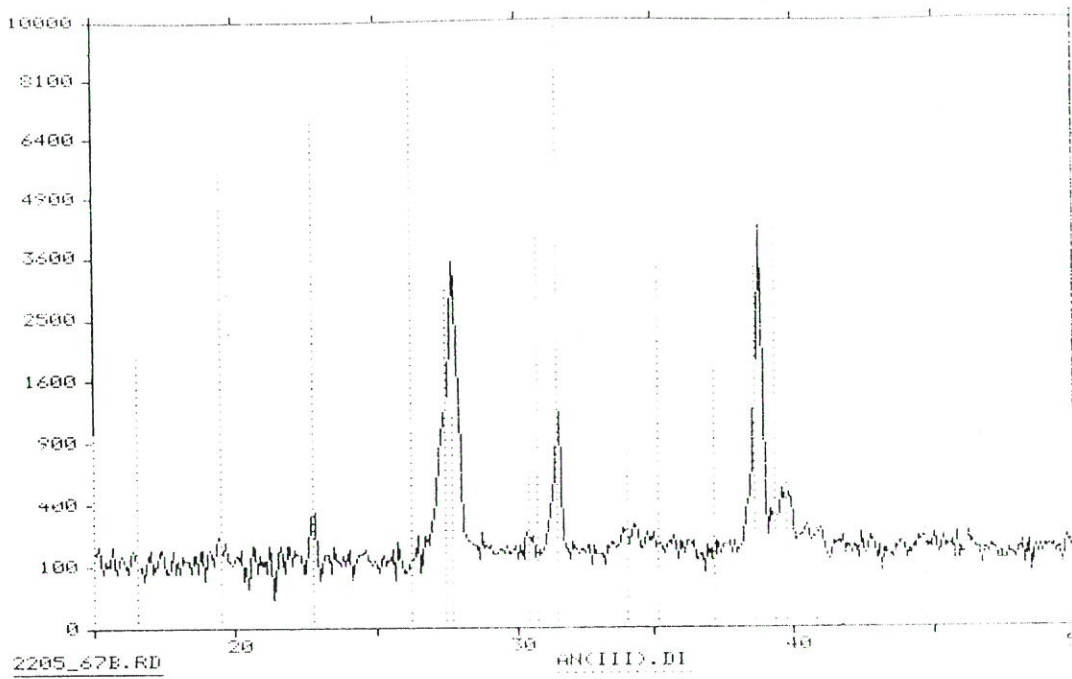
Röntgenpulveridiffraktiomittauksia käytettiin faasien tunnistamiseen ja jossain määrin kineettisiin mittauksiin.

Röntgenpulveridiffraktiogrammien tulkinnessa käytettiin vertailuheijastuksina JSPD:n toimittamasta ja Philipsin ylläpitämästä APD-tietokannasta haettuja ammoniumnitraatin eri faasien heijastuksia<sup>7</sup>. Kuvissa 3.5. - 3.8. on lämpötiloissa 20, 67, 100 ja 130°C mitatut  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n RPD-grammit, joihin on merkitty tietokannan mukaiset ammoniumnitraatin vertailupiikit. Kaikki neljä faasia on tunnistettavissa. Faasitransitiolämpötilan lähellä on usein havaittavissa kahden eri faasin heijastuksia. Näitä faasitransitioiden kinetiikkaan liittyviä havaintoja selostetaan tarkemmin kappaleessa 3.4. Kaikkia kirjallisuuden esittämiä piikkejä ei havaita missään kuvassa, eivätkä intensiteettisuhteet useinkaan ole kirjallisuuden esittämässä järjestyksessä. II-faasin grammissa on selvä lineaarinen piikin paikan siirtymä.

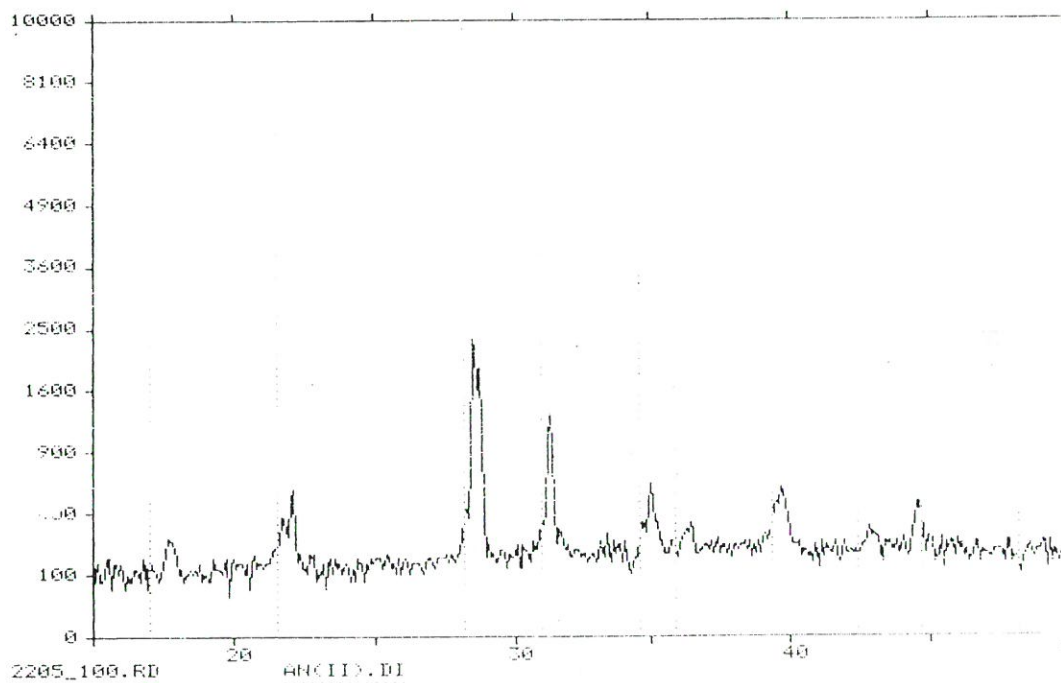


Kuva 3.5. Lämpötilassa 20°C mitattu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n RPD-grammi. Kuvaan on merkitty tietokannan mukaiset ammoniumnitraatin IV-faasin vertailupiikit<sup>7</sup>.



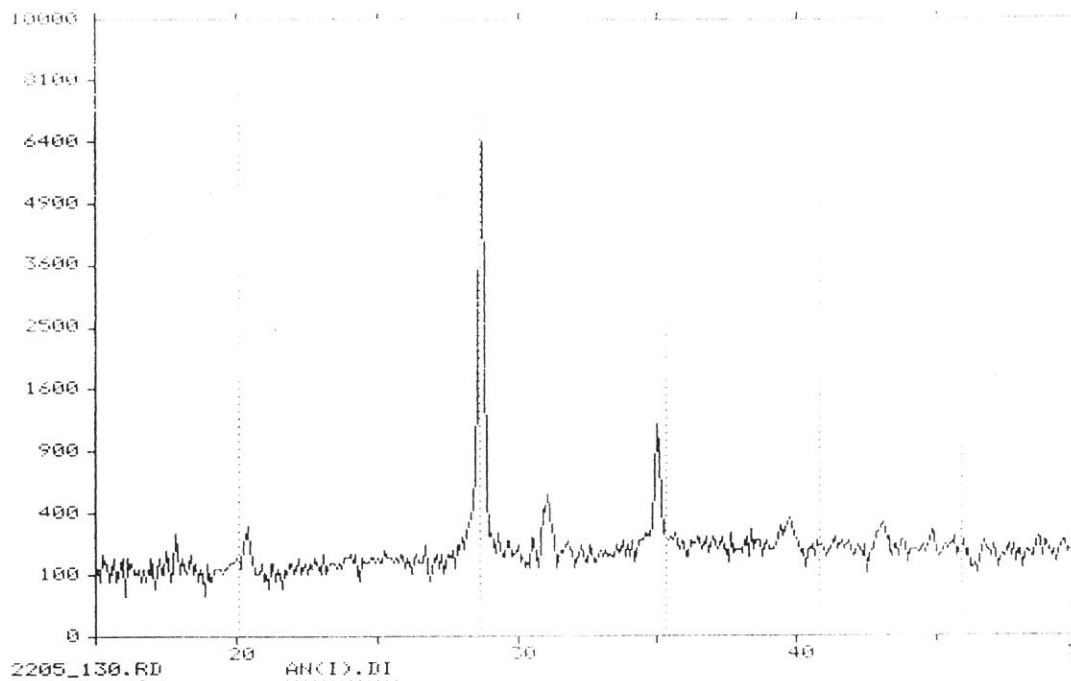


Kuva 3.6. Lämpötilassa 67°C mitattu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n RPD-grammi. Kuvaan on merkitty tietokannan mukaiset ammoniumnitraatin III-faasin vertailupiikit<sup>7</sup>.



Kuva 3.7. Lämpötilassa 100°C mitattu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n RPD-grammi. Kuvaan on merkitty tietokannan mukaiset ammoniumnitraatin II-faasin vertailupiikit<sup>7</sup>.





Kuva 3.8. Lämpötilassa 130°C mitattu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ :n RPD-grammi. Kuvaan on merkitty tietokannan mukaiset ammoniumnitraatin I-faasin vertailupiikit<sup>7</sup>.

### 3.2.3 DSC

DSC on ollut tutkimuksessa keskeisessä osassa. DSC-mittauksilla on selvitetty ammoniumnitraatin kidefaasitransitioiden tapahtumislämpötiloja, reaktioenergioita, lämpökapasiteetin muutoksia, faasitrantioireitin valintaa ja jonkin verran faasitransitioiden kinetiikkaa. Seuraavassa selostetaan DSC-laitteiston kalibrointiin, lämmitys- ja jäähtytysnopeuteen sekä näyteastian valintaan liittyviä seikkoja. Esille tulevat myös DSC-mittauksissa käytetyt mittausjärjestelyt kuten esim. lämmityksen jälkeiset vakiolämpötilassa suoritettut seisotukset.

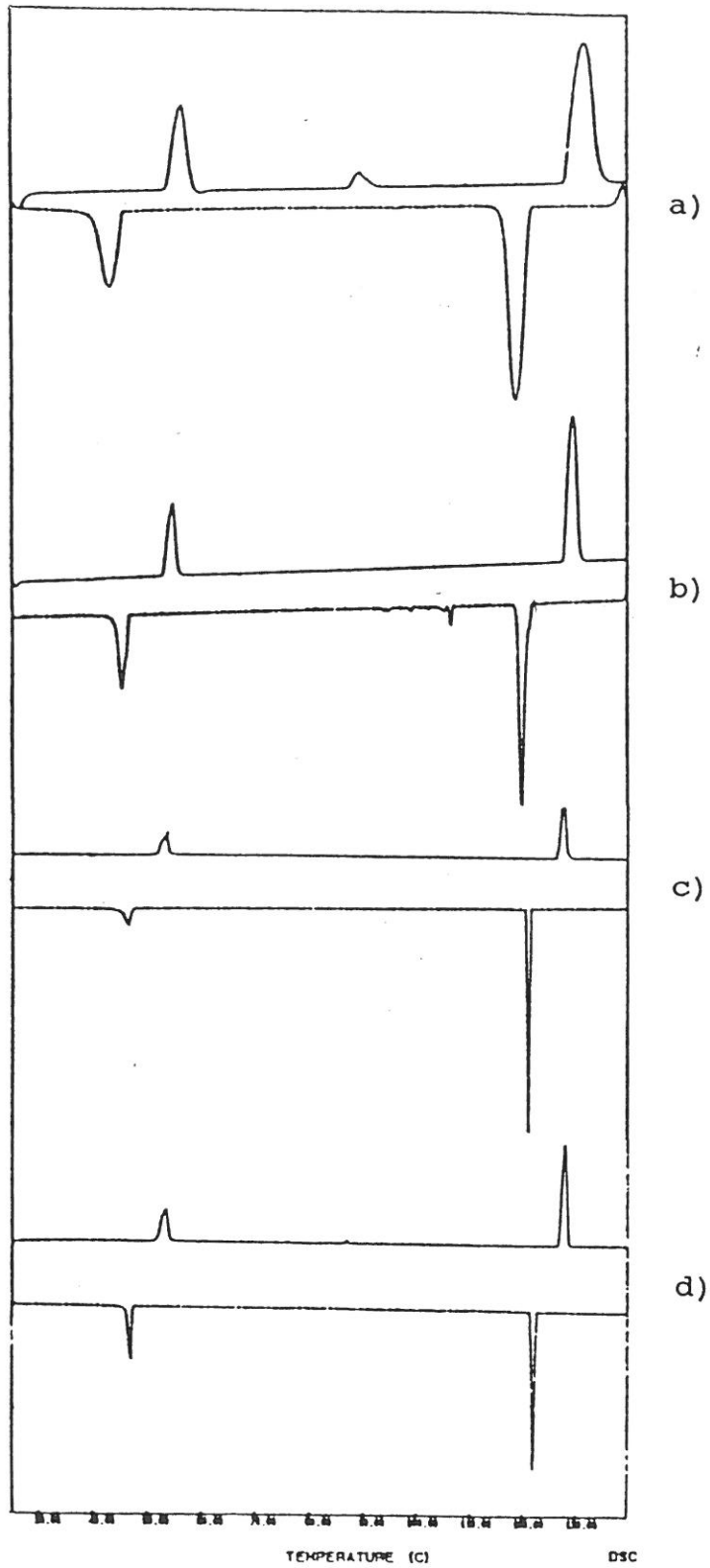
### 3.2.3.1 DSC-laitteiston kalibrointi

PE DSC7 -laitteiston voi kalibroida lämpötilan suhteen kahdella ja energian suhteen yhdellä arvolla. Perinteisesti DSC-mittauksissa on katsottu yhden kalibroinnin riittävän myös lämpötilalle<sup>8</sup>. Kalibrointi suoritettiin indiumin sulamispisteen ja -energian sekä n-oktadekaanin sulamispisteen avulla lämmitysnopeudella 5°C/min, joka oli yleisin mittaussnopeus. Indiumin sulamispisteenä käytettiin 156,6°C ja energiana 28,45 J/g. n-oktadekaanille käytettiin valmistajan ilmoittaman sulamisvälin 26 - 29°C keskiarvoa 27,5°C. Tutkimuksen aikana havaittiin ammoniumnitraatin puhtaan IV -> II -siirtymän tapahtuvan alle 10 mg painavilla näytteillä onsetlämpötilassa  $T_0 = (55,5 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ . Myös tätä lämpötilaa käytettiin kalibroinnissa.

Laitteisto kalibroitiin aina, kun mittalaitteen pohjaviivan säätöjä oli muutettu tai kun mittausten arvot antoivat aiheutta epäillä kalibrointia. Pohjaviivan kulma-kerroin kasvoi jäähdytyslaitteen ollessa päällä ja laski takaisin alkuarvoonsa, kun laitteisto sulatettiin. Muutos johtuu ilmeisesti vähäisestä kosteuden tiivistymisestä ja jäätymisestä mittalaitteessa. Kulmakertoimen muuttuessa pohjaviiva pysyi suorana, eivätkä energia- tai lämpötila-arvot muuttuneet.

### 3.2.3.2 Mittausnopeuksien vertailu

DSC-mittausten perustoina selvitettiin ajonopeuden vaikutusta faasitransitioiden tapahtumiseen, tapahtumislämpötiloihin ja reaktioenergioihin. Tämä tapahtui vertaamalla lämpötilojen ja entalpian muutosten arvoja eri ajonopeuksilla lämpösykleissä. Lämpösykleissä näytteet lämmitettiin minimilämpötilasta maksimilämpötilaan, josta ne välittömästi jäädytettiin takaisin minimilämpötilaan. Kuvassa 3.9. on eri nopeuksilla ajettuja lämpösyklejä 25-140°C. Laitteisto oli kalibroitu nopeudelle 5°C/min. Mitattaessa tästä huomattavasti poikkeavilla nopeuksilla tulisi kalibrointi tehdä vastaavalla



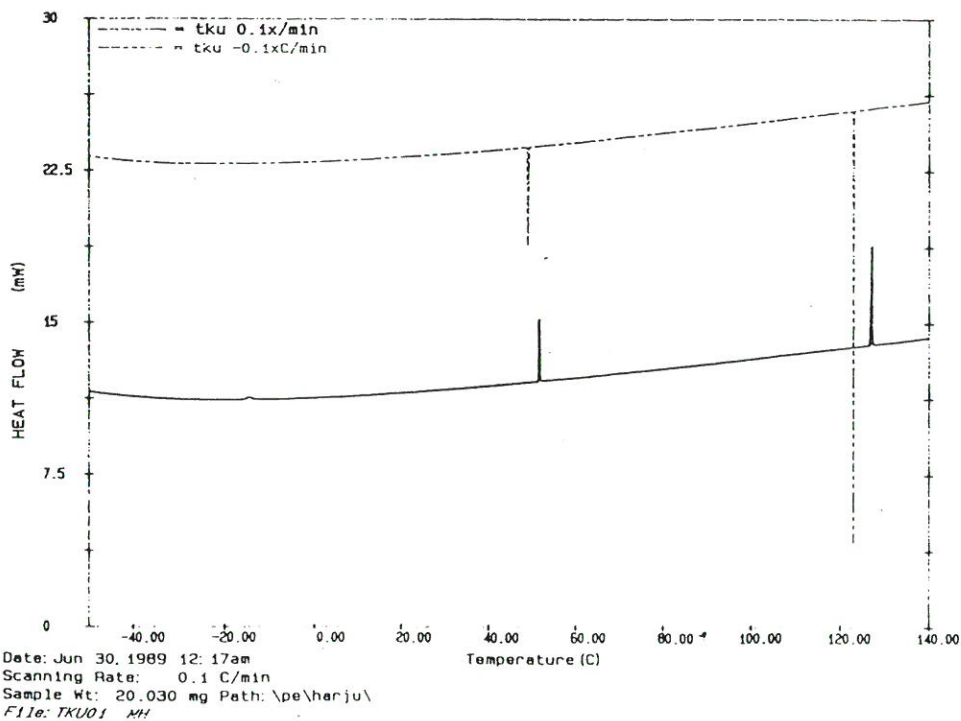
Kuva 3.9. DSC-ajonopeuksien vertailu. Ajettu sykli 25-140-25°C ilman odotusta maksimilämmössä nopeuksilla a) 10, b) 5, c) 2 ja d) 1°C/min. Lämmityskuvaajissa on piikit ylöspäin ja jäähdytyskuvaajissa alaspäin.

nopeudella, jolloin  $T_0$ :t vastaisivat vertailuaineiden mukaisia arvoja.

Kun on tarkasteltu ajonopeusvertailuja jälkikäteen, on huomattu, että transitiot ovat olleet lähinnä IV  $\Leftrightarrow$  II ja II  $\Leftrightarrow$  I -transitioita. IV  $\Leftrightarrow$  III -transitioiden onsetlämpötilat vaihtelevat nykytiedon mukaan enemmän.

Kuvassa 3.10 on nopeudella  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$  ajettu termosykli. Sen perusteella voi päätellä, että IV  $\Leftrightarrow$  II -transitio tapahtuu myös pienellä ajonopeudella (vrt. kappale 3.3.2.).

Tehtiin myös koe, jossa ajo pysäytettiin  $45^\circ\text{C}$  ja annettiin seisoa 16 h, jolloin IV  $\rightarrow$  III -transition olisi tullut tapahtua, minkä jälkeen lämmitystä jatkettiin. Ennen pysäytystä ei havaittu transitioita. Pysäytyksen jälkeen tapahtui IV  $\rightarrow$  II -transitio  $53,9^\circ\text{C}$ :ssa. Lämmitysnopeus ei siis normaalitapauksessa vaikuta transition esiintymiseen.



Kuva 3.10. DSC-sykli  $(-50)-140-(-50)^\circ\text{C}$  nopeudella  $0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Näiden mittausten ja Langerfelderovan<sup>9</sup> tutkimusten mukaan nopeus 2°C/min tai 5°C/min on mittauksissa sopiva. Hitaampi ajonopeus ei tuo oleellista uutta, vaan hidastaa mittauksia. Tässä työssä on käytetty pääasiassa nopeutta 5°C/min.

### 3.2.3.3 Upokasvertailut

DSC-mittauksissa on käytettävissä näyteastioita, joissa on pienet reiät, joista näyteastiaan syntyvät kaasut voivat paeta ja näyteastioita, joissa ei ole reikiä. Vertailtaessa erilaisissa näyteastioissa tapahtuvia transitiota havaittiin, että *tapahtuessaan* transitiot tapahtuvat erilaisissa astioissa samoissa lämpötiloissa. Kappaleessa 3.3.3.3 palataan kosteuden muuttumisen aiheuttamiin eroihin transitioreitin valinnassa. Reiät vaikuttavat oleellisesti näytteen kosteuden muuttumiseen.

### 3.3. Havaitut ammoniumnitraatin kidefaasitransitiorei- tit


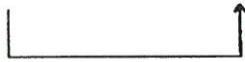
Tutkimuksen alkuvaiheessa DSC-tulosten tulkinta lämpötilavälillä 10-100°C perustui kirjallisuuden esittämiin transitiiovaihtoehtoihin IV  $\Leftrightarrow$  III  $\Leftrightarrow$  II ja IV  $\Leftrightarrow$  II. Tulkinta tapahtui yksinkertaisesti transitiopiikkien lukumäärän ja onsetlämpötilojen mukaan. Tämä menetelmä toimii, jos transitiot tapahtuvat täydellisinä. Epätäydellisten transitioiden tapahtuminen aiheuttaa transitiopiikkien lukumäärän lisääntymisen yli odotetun, jolloin tulkinta ei onnistu. Toisaalta lämmityskuvaajissa eksotermisinä ja jäähdytyskuvaajissa endotermisinä esiintyvät jälkipiikit IV  $\Leftrightarrow$  II -transition lämpötilassa kaipasi tarkempaa selitystä. Mittausmateriaalin ja transitioiden termodynaamisten ominaisuuksien tuntemuksen lisääntyä voitiin kehittää menetelmä, jolla assignoidaan yksittäinen piikki johonkin tiettyyn transitiotapahtumaan. Seuraavassa selostetaan havaitut transitioreittivaihtoehdot, piikkien tunnistamismenetelmän yksityiskohdat ja kerrotaan havaituista reitinvalintaan



vaikuttavista tekijöistä.

### 3.3.1 Mahdolliset kidefaasitransitioreitit 10-100°C

Tutkimuksen kuluessa ajettiin useita satoja DSC-ajoja. Näiden perusteella syntyi selvä kuva mahdollisista faasitransitioreiteistä lämpötila-alueella 10-100°C. Ammoniumnitraatti voi tällä alueella olla faaseissa IV, III ja II. Reittivaihtoehtoja on yhteensä kymmenen:

- A IV → III → II (lämm.)  
B II → III → IV (jäähd.)
- C IV → II (lämm.)  
D II → IV (jäähd.)
- E IV → III → II (lämm.)  

- F II → III → IV (jäähd.)  

- G IV → II → III → II (lämm.)  
H II → IV → III → IV (jäähd.)
- I IV → II/III → II (lämm.)  
J II → IV/III → IV (jäähd.)

On huomattava, että jäädytettäessä näytettä se voi palata II-faasista IV-faasiin eri reittiä, kuin se on mennyt II-faasiin lämmitettäessä. Lämpötilat IV- ja III-faasien välisissä transitiioissa vaihtelevat, muut transitiot tapahtuvat *tapahtuessaan* lähes vakio-*lämpötiloissa*.

Kuvassa 3.11 on esitetty lämmitettäessä esiintyvät reittivaihtoehdot A, C, E ja G. Transitiopiikit on assignoitu seuraavasti:  $a = IV \rightarrow III$ ,  $b = III \rightarrow II$ ,  $c = IV \rightarrow II$  ja  $c' = IV \rightarrow II$  -transition jälkeinen jälkipiik-



ki, jonka mekanismi selitetään myöhemmin. Kuvassa 3.12 on jäähdytyksessä esiintyvät reitit B, D, E ja H. Piikit on assignoitu lämmityskuvaajia vastaavasti. Taulukoihin 3.1 ja 3.2 on koottu kuvien 3.11 ja 3.12 kuvaajien arvoja.

### 3.3.2. DSC-grammien tulkinta

Tunnistettaessa DSC-grammeista ammoniumnitraatin kidefaasitransitioita lämpötilavälillä 10 - 100°C käytettiin seuraavia indikaattoreita:

#### *i. Transition onsetlämpötila $T_0$*

Lämmitettäessä 5°C/min IV -> III -transitio alkaa aina 40-53°C ja IV -> II -transitio 53-58°C. 80-100°C:ssa tapahtuu vain III -> II -transitioita. 50-70°C voi tapahtua eksotermisiä II -> III -transitioita.

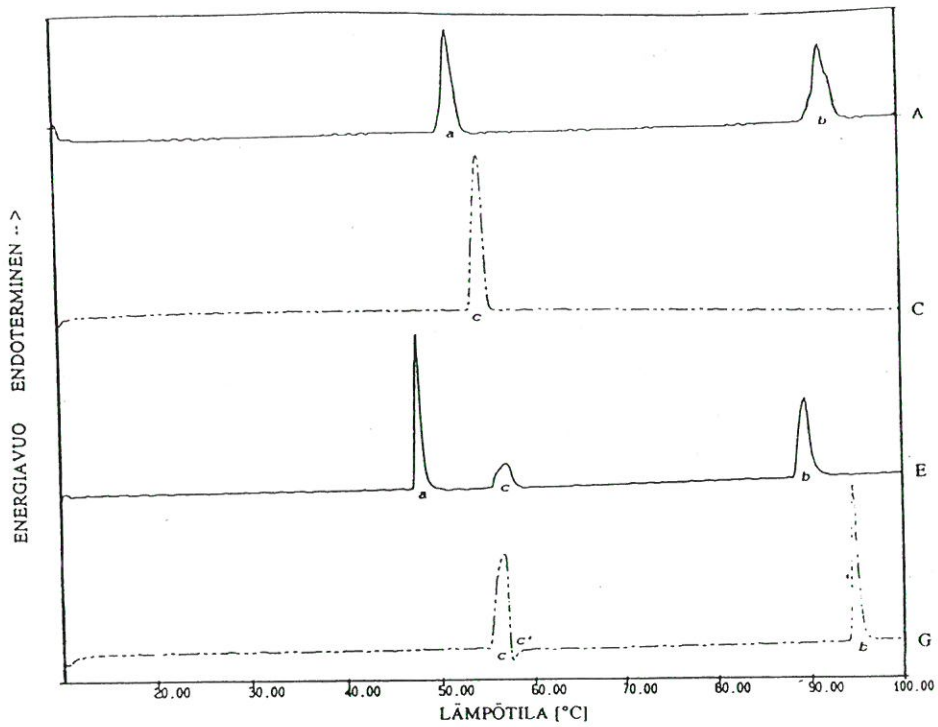
Jäähdytyksessä transitio yli 60°C on aina II -> III ja alle 30°C III -> IV. 45-52°C tapahtuvat transitiot ovat II -> IV ja endotermisiä IV -> III -transitioita.

#### *ii. Transition entalpiian muutos $\Delta H$*

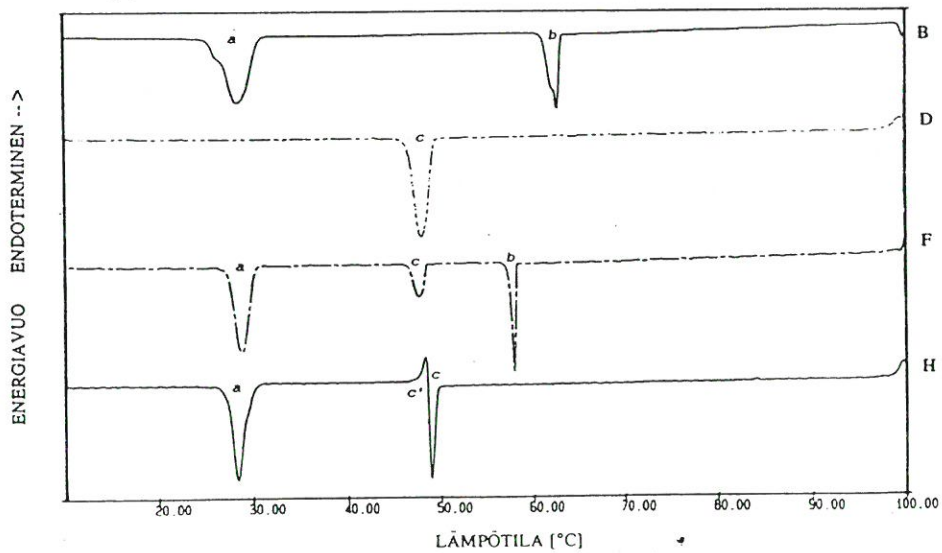
Lämmityskuvaajissa transitiot ovat endotermisiä II -> III -paluutransitioita lukuun ottamatta ja jäähdytyksessä eksotermisiä, paitsi IV -> III -paluutransitio.

Eri transitioiden entalpiian muutos voidaan laskea kuvan 3.13 entalpia vs. lämpötila -kuvaajasta<sup>10</sup>. IV -> III -transition muutos 35°C:ssa on noin 21 J/g (1680 J/mol) ja noin 50°C:ssa 17 J/g (1200 J/mol). IV -> II -transition  $\Delta H = 22$  J/g (1680 J/mol) ja III -> II -transition 16 J/g (1280 J/g).

Jäähdytyksessä entalpiian muutokset saadaan myös kuvasta 3.13. Kuvaan 3.14 on kuvattu entalpiian muutoksen kirjallisuusarvot ja havaitut arvot lämpötilan funktiona.



Kuva 3.11. Ammoniumnitraatin kidefaasitransitioreitit lämmitettäessä DSC-mittauksissa. a = IV  $\rightarrow$  III, b = III  $\rightarrow$  II, c = IV  $\rightarrow$  II ja c' = IV  $\rightarrow$  II -transition jälki-  
piikki.



Kuva 3.12. Ammoniumnitraatin kidefaasitransitioreitit jäädytettäessä DSC-mittauksissa. a = III  $\rightarrow$  IV, b = II  $\rightarrow$  III, c = II  $\rightarrow$  IV ja c' = II  $\rightarrow$  IV -transition jälki-  
piikki.

Taulukko 3.1. Kuvan 3.11 DSC-grammien onsetlämpötilat  $T_0$  [ $^{\circ}\text{C}$ ], entalpian muutokset  $\Delta H$  [ $\text{J g}^{-1}$ ;  $\text{J mol}^{-1}$ ] ja lämpökapasiteetin muutokset  $\Delta C_p$  [ $\text{J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ;  $\text{J mol}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]. Piikkikombinaatioille käytetty lämpötilaväli aaltosuluissa [ $^{\circ}\text{C}$ ]. Kuvaajan kirjaintunnus (A, C, E, G) viittaa käytettyyn reitinvalintaluokitteluun. Piikin kirjaintunnus (a, b, c, c') viittaa käytettyyn siirtymän luokitteluun. Lämmitysnopeus  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

$T_0$  [ $^{\circ}\text{C}$ ]

KUVAAJA	Piikki			
	a	b	c	c'
A	50.79	90.71		
C			53.52	
E	47.31	88.36	55.60	
G		94.05	55.23	57.31

$\Delta H$  [ $\text{J g}^{-1}$ ;  $\text{J mol}^{-1}$ ]

KUVAAJA	Piikki			
	a	b	c	c'
A	16.95; 1357	17.26; 1381		
C			23.07; 1847	
E	13.60; 1089	12.97; 1038	5.16; 413	
G		14.26; 1137	{54.81-57.33}	{57.35-59.00}
			16.15; 1292	-0.66; -53
			{54.81-59.00}	
			15.36; 1229	

$\Delta C_p$  [ $\text{J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ;  $\text{J mol}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]

KUVAAJA	Piikki			
	a	b	c	c'
A	{26.59-83.00}	{62.15-98.80}		
	0.21; 16.81	0.24; 19.21		
C			{42.72-69.03}	
			0.02; 1.60	
E	{37.63-54.27}	{63.43-97.75}	{51.09-68.86}	
	0.19; 15.21	0.34; 27.21	0.08; 6.40	
G		{61.46-99.80}	{38.21-82.59}	
		0.23; 18.41	0.17; 13.61	

Taulukko 3.2. Kuvan 3.12 DSC-grammien onsetlämpötilat  $T_0$  [ $^{\circ}\text{C}$ ], entalpian muutokset  $\Delta H$  [ $\text{J g}^{-1}$ ;  $\text{J mol}^{-1}$ ] ja lämpökapasiteetin muutokset  $\Delta C_p$  [ $\text{J g}^{-1} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ;  $\text{J mol}^{-1} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]. Piikkikombinaatioille käytetty lämpötilaväli aaltosuluissa [ $^{\circ}\text{C}$ ]. Kuvaajan kirjaintunnus (B, D, F, H) viittaa käytettyyn reitinvalintaluokitteluun. Piikin kirjaintunnus (a, b, c, c') viittaa käytettyyn siirtymän luokitteluun. Lämmitysnopeus  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

$T_0$  [ $^{\circ}\text{C}$ ]

KUVAAJA	Piikki			
	a	b	c	c'
B	30.71	63.19		
D			47.95	
F	30.21	58.23	48.49	
H	29.51		49.58	48.53

$\Delta H$  [ $\text{J g}^{-1}$ ;  $\text{J mol}^{-1}$ ]

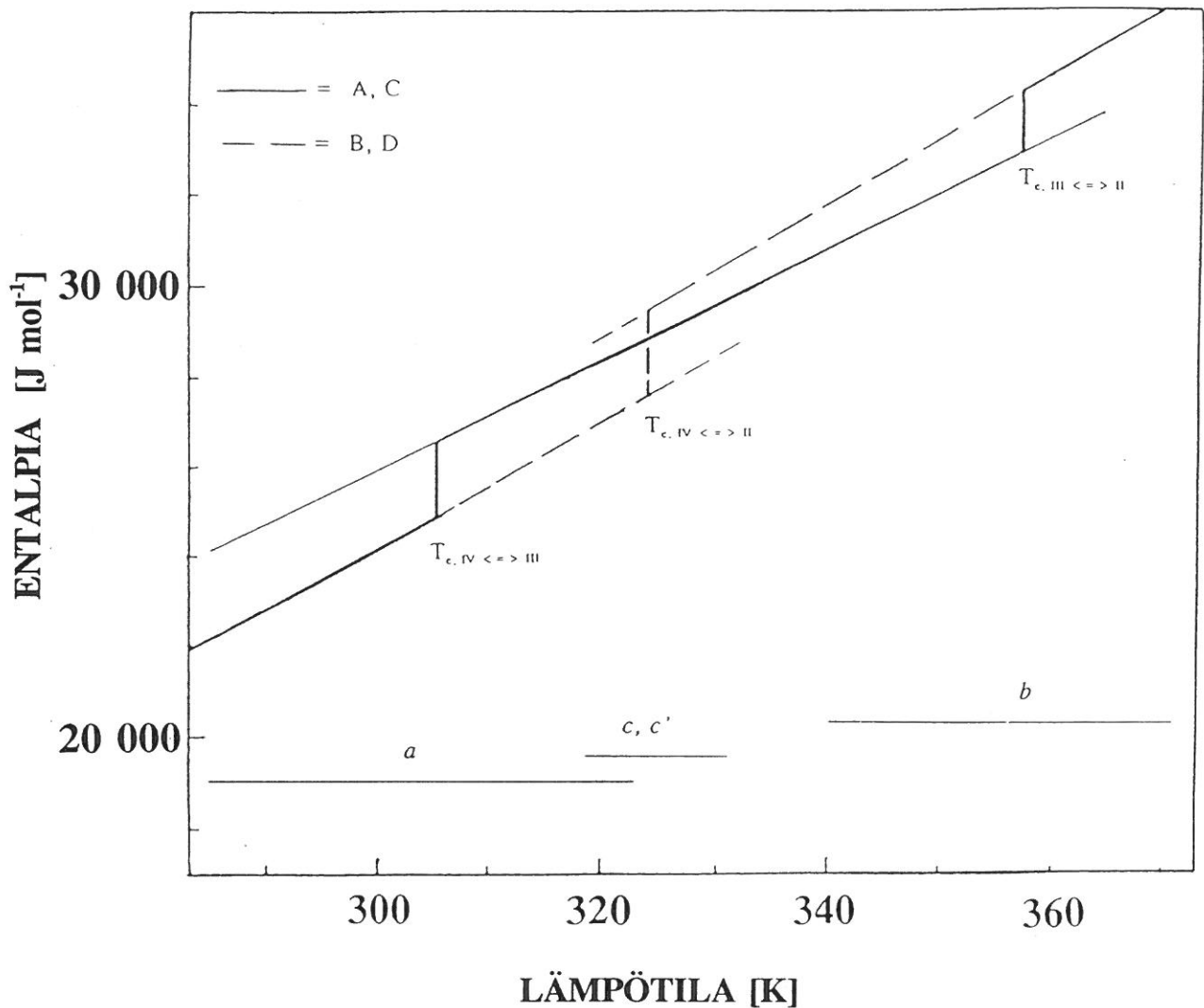
KUVAAJA	Piikki			
	a	b	c	c'
B	-23.50; -1881	-10.18; -815		
D			-22.01; -1762	
F	-17.46; -1397	-6.93; -555	-4.82; -386	
H			{48.56-51.21}	{46.34-48.56}
	-17.26; -1381		-6.92; -554	2.13; 170

$\Delta C_p$  [ $\text{J g}^{-1} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ;  $\text{J mol}^{-1} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]

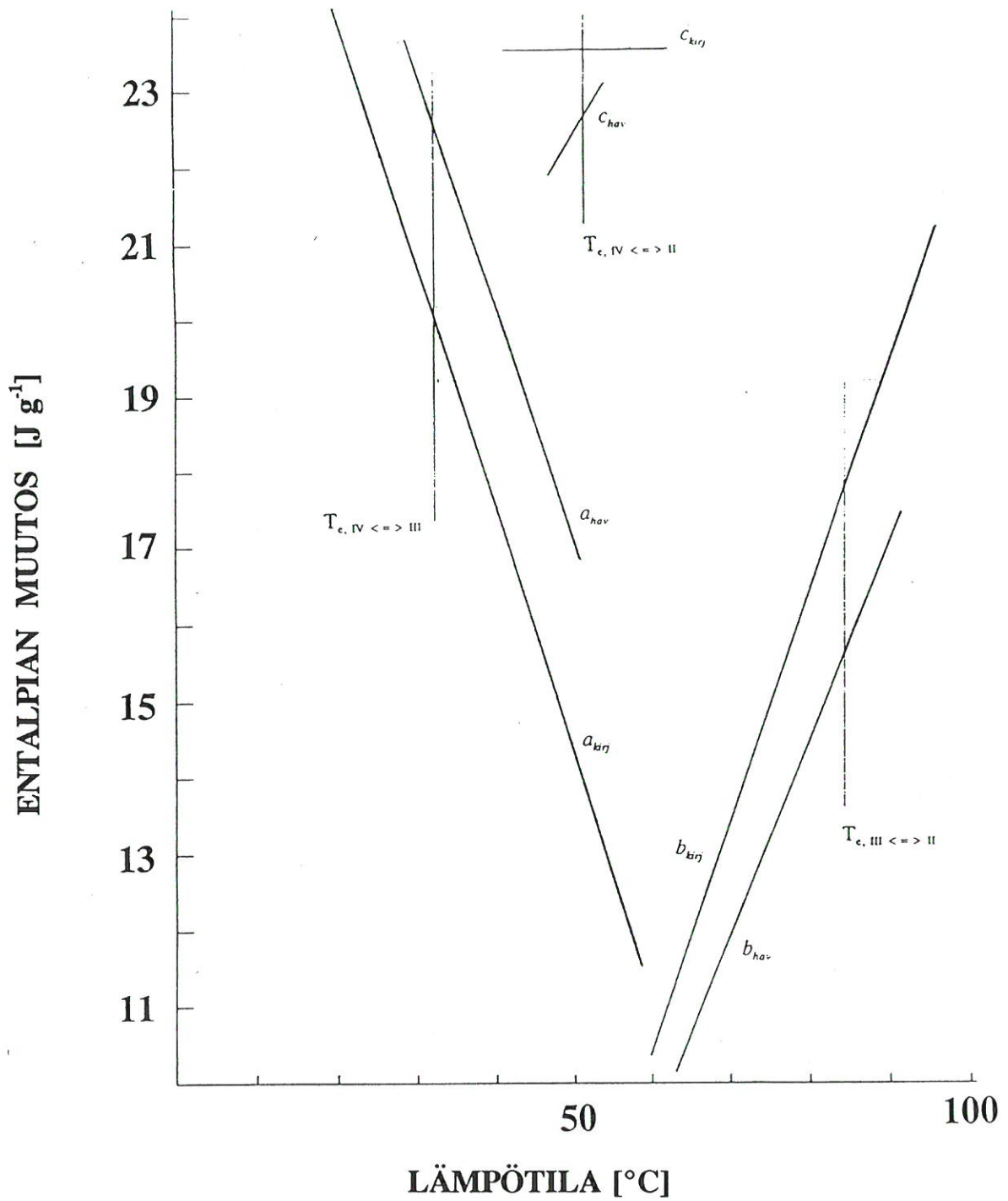
KUVAAJA	Piikki			
	a	b	c	c'
B	{20.17-42.43}	{50.13-73.65}		
	0.24; 19.21	0.28; 22.41		
D			{13.98-68.00}	
			0.02; 1.60	
F	{23.28-54.88}	{50.60-64.73}	{31.31-54.88}	
	0.12; 9.60	0.13; 10.41	0.09; 7.20	
	{21.67-54.88}	{34.53-64.59}		
	0.10; 8.00	0.15; 12.00		
H	{15.87-43.05}		{34.35-57.92}	
	0.29; 23.21		0.44; 35.22	

iii. Transition lämpökapasiteetin muutos  $\Delta C_p$

Transitioiden tunnistamisessa käytetään myös lämpökapasiteetin muutosta  $\Delta C_p$ , joka näkyy DSC-kuvaajassa suuntaissiirtymänä. Tämä tekijä on merkittävässä osassa nimenomaan IV  $\Leftrightarrow$  II - transitioiden jälkipiikkien mekanismin tulkinnessa.  $\Delta C_p$  on noin 0,18 J/g°C IV  $\rightarrow$  III -transitiossa ja noin 0,19 J/g°C III  $\rightarrow$  II -siirtymässä Kuvassa 3.15 on IV  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  II -transitioiden yksityiskohtia. Kuvassa 3.16 olevan IV  $\rightarrow$  II -transition  $\Delta C_p \approx 10^{-7}$  J/g°C.

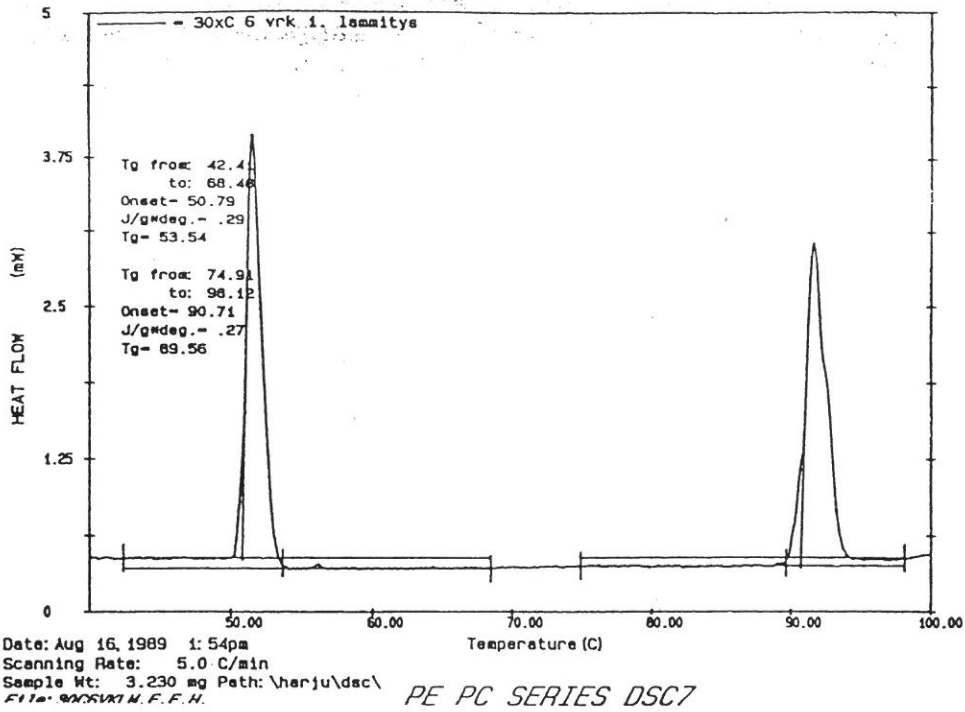


Kuva 3.13. Ammoniumnitraatin entalpia lämpötilan funktiona 10 - 100°C:ssa.

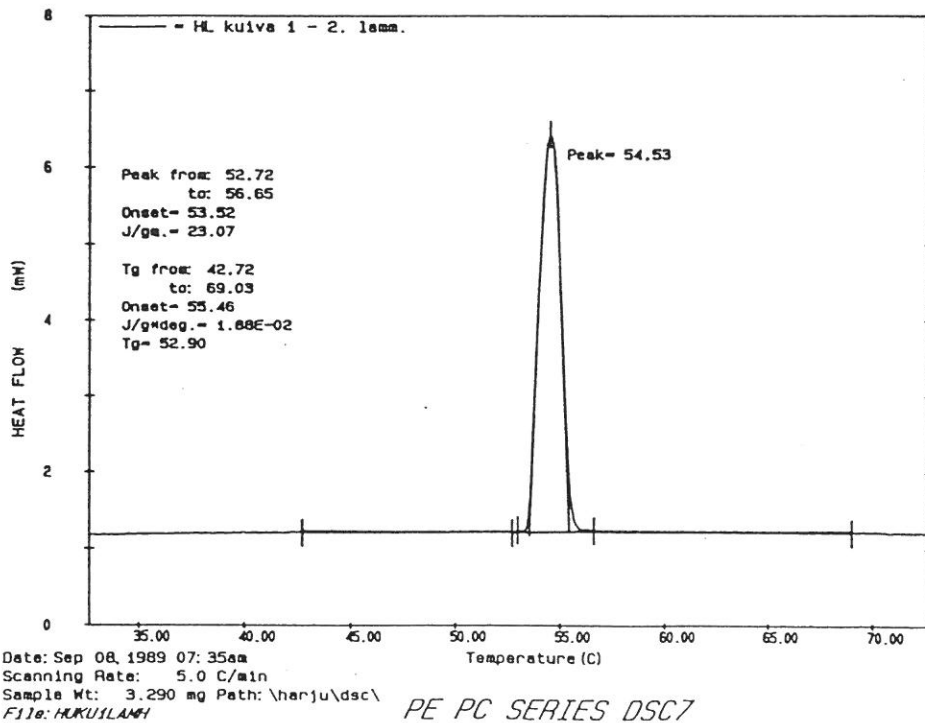


Kuva 3.14. Entalpiian muutos lämpötilan funktiona ammonium-nitraatin faasitransitioissa: (a) IV <=> III, (c) IV <=> II ja (b) III <=> II kirjallisuusarvot ja havaitut arvot.





Kuva 3.15. IV -> III -> II -transition yksityiskohtia.



Kuva 3.16. IV -> II -transition yksityiskohtia.

Taulukko 3.3. Kuvan 3.17 DSC-grammien onsetlämpötilat  $T_0$  [ $^{\circ}\text{C}$ ], entalpian muutokset  $\Delta H$  [ $\text{J g}^{-1}$ ;  $\text{J mol}^{-1}$ ] ja lämpökapasiteetin muutokset  $\Delta C_p$  [ $\text{J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ;  $\text{J mol}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]. Piikkikombinaatioille käytetty lämpötilaväli aaltosuluissa [ $^{\circ}\text{C}$ ]. Kuvaajan kirjaintunnus (G1, G2) viittaa käytettyyn reitinvalintaluokitteluun. Piikin kirjaintunnus (a, b, c, c') viittaa käytettyyn siirtymän luokitteluun. Lämmitysnopeus  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

$T_0$  [ $^{\circ}\text{C}$ ]

KUVAAJA	Piikki			
	a	b	c	c'
G1		94.05	55.23	57.31
G2		89.75	57.36	62.56

$\Delta H$  [ $\text{J g}^{-1}$ ;  $\text{J mol}^{-1}$ ]

KUVAAJA	Piikki			
	a	b	c	c'
G1		14.26; 1137	{54.81-57.33} 16.15; 1292 {54.81-59.00} 15.36; 1229	{57.35-59.00} -0.66; -53
G2		1.94; 155	22.13; 1771	-1.39; -111

$\Delta C_p$  [ $\text{J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ;  $\text{J mol}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]

KUVAAJA	Piikki			
	a	b	c	c'
G1		{61.46-99.80} 0.23; 18.41	{38.21-82.59} 0.17; 13.61	
G2		-	-	

Taulukko 3.4. Kuvan 3.18 DSC-grammien onsetlämpötilat  $T_0$  [ $^{\circ}\text{C}$ ], entalpian muutokset  $\Delta H$  [ $\text{J g}^{-1}$ ;  $\text{J mol}^{-1}$ ] ja lämpökapasiteetin muutokset  $\Delta C_p$  [ $\text{J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ;  $\text{J mol}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]. Piikkikombinaatioille käytetty lämpötilaväli aaltosuluissa [ $^{\circ}\text{C}$ ]. Kuvaajan kirjainnumerotunnus (H1, H2, H3, H4) viittaa käytettyyn reitinvalintaluokitteluun ja kuvan numerointiin. Piikin kirjaintunnus (a, b, c, c') viittaa käytettyyn siirtymän luokitteluun. Lämmitysnopeus  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ .

$T_0$  [ $^{\circ}\text{C}$ ]

KUVAAJA	Piikki			
	a	b	c	c'
H1	30.15		48.40	44.26
H2	30.31		48.56	45.79
H3	30.17		49.27	48.53
H4	29.51		49.58	48.53

$\Delta H$  [ $\text{J g}^{-1}$ ;  $\text{J mol}^{-1}$ ]

KUVAAJA	Piikki			
	a	b	c	c'
H1	-17.96; -1438		-18.42; -1474	14.19; 1136
H2	-19.18; -1535		-10.31; -825	5.20; 416
H3			{47.53-50.00}	{44.93-47.53}
	-19.34; -1548		-14.26; -1141 {44.93-50.00}	9.66; 773
H4			-4.49; -357	
	-17.26; -1381		{48.56-51.21} -6.92; -554	{46.34-48.56} 2.13; 170

$\Delta C_p$  [ $\text{J g}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ;  $\text{J mol}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ ]

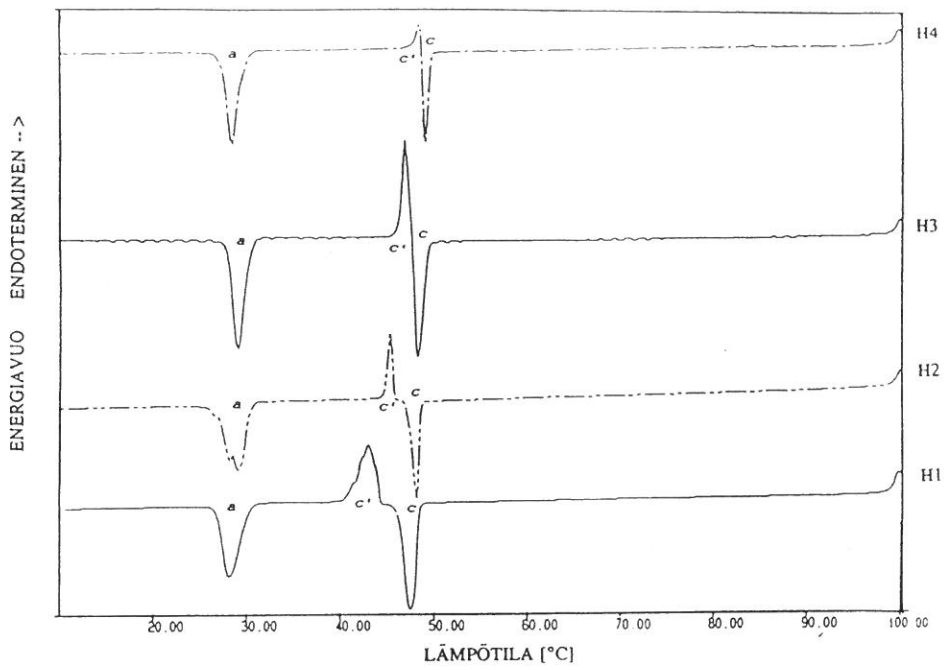
KUVAAJA	Piikki			
	a	b	c	c'
H1	{20.67-39.94}		{45.00-52.96}	{31.92-44.27}
	0.26; 20.81		0.14; 11.21	0.42; 33.62
			{32.61-55.08}	
H2	{14.88-43.13}		0.22; 17.61	
	0.30; 24.01		{32.04-57.63}	{32.04-46.27}
H3	{21.30-42.44}		0.41; 32.82	0.15; 12.01
	0.42; 33.62		{38.80-53.69}	
H4	{15.87-43.05}		0.36; 28.81	
	0.29; 23.21		{34.35-57.92}	
			0.44; 35.22	

### 3.3.3 IV $\rightleftharpoons$ II -transitioiden jälkipiikit ja transitiomekanismit

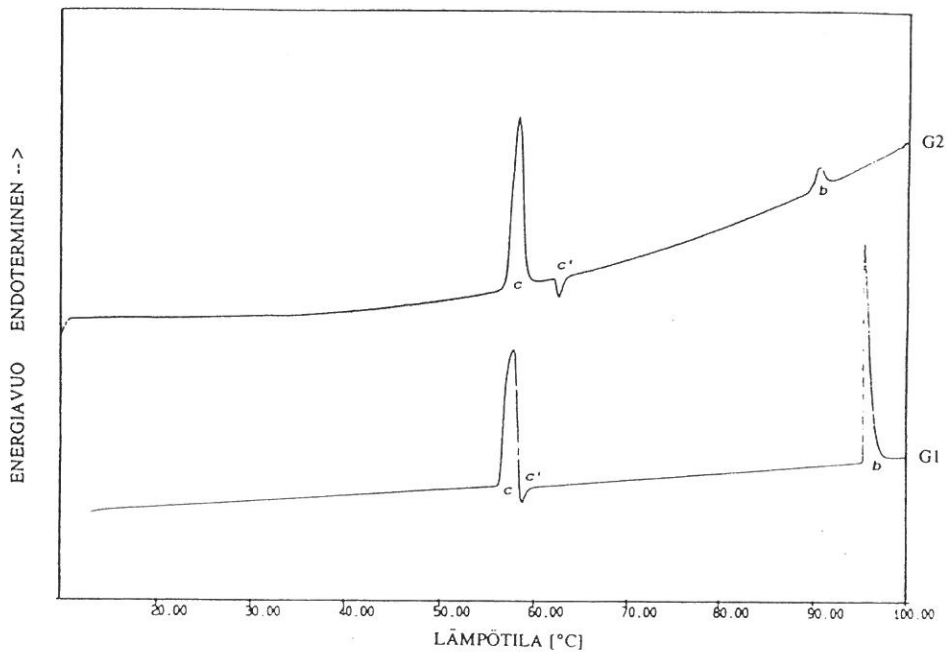
Kuvassa 3.11 kuvaajassa G on 50-60°C:ssa piikkikombinaatio, jossa IV  $\rightarrow$  II -transitiolle tyypillisessä lämpötilassa on ensotermäinen piikki, jonka energia on IV  $\rightarrow$  II -transitiolle liian pieni. Tätä piikkiä seuraa eksotermäinen pieni piikki. Noin 95°C:ssa on piikki, jonka energia on pienempi kuin III  $\rightarrow$  II -transition energia k.o. lämpötilassa olisi. Näillä perusteilla on päätelty, että kombinaatiopiikissä täytyy tapahtua IV-faasin siirtymistä III-faasiin, koska tapahtuu noin 80% III  $\rightarrow$  II transitiota, ja tämä lisäksi IV  $\rightarrow$  II transitiota. Vastaavanlainen paluupiikki on kuvan 3.12 H-kuvaajassa.

Kuvassa 3.17 on erilaisia jäädytettäessä havaittuja II  $\rightarrow$  IV -transition lämpötilassa havaittuja paluupiikkejä. H1- ja H2-piikkeissä eksotermäinen piikki on irronnut II  $\rightarrow$  IV -piikistä niin, että voidaan  $T_0$ :n,  $\Delta H$ :n ja  $\Delta C_p$ :n perusteella sanoa tapahtuneen II  $\rightarrow$  IV -transition. Endotermäinen piikki  $c'$  on suhteessa toisaalta  $\Delta H_c$ :aan ja toisaalta  $\Delta H_a$ :aan siten, että  $c'$ :n voidaan päätellä johtuvan IV  $\rightarrow$  III -transitiosta. Vastaavanlaisia piikkejä on kuvan 3.18 lämmityskuvaajissa.

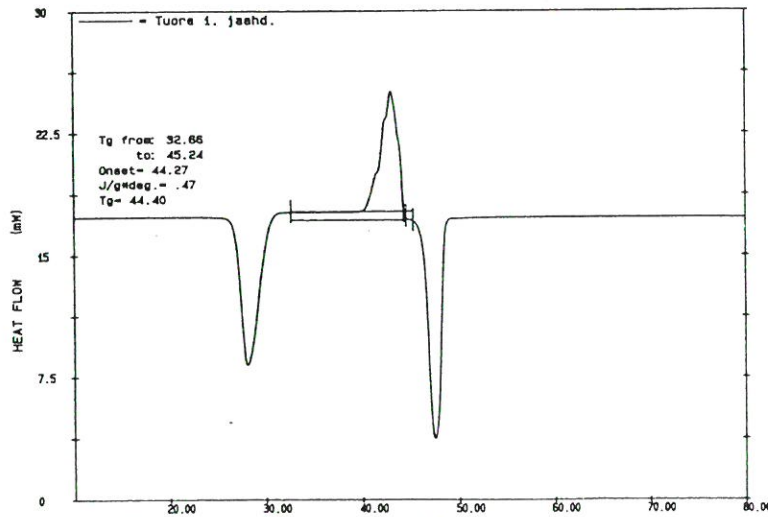
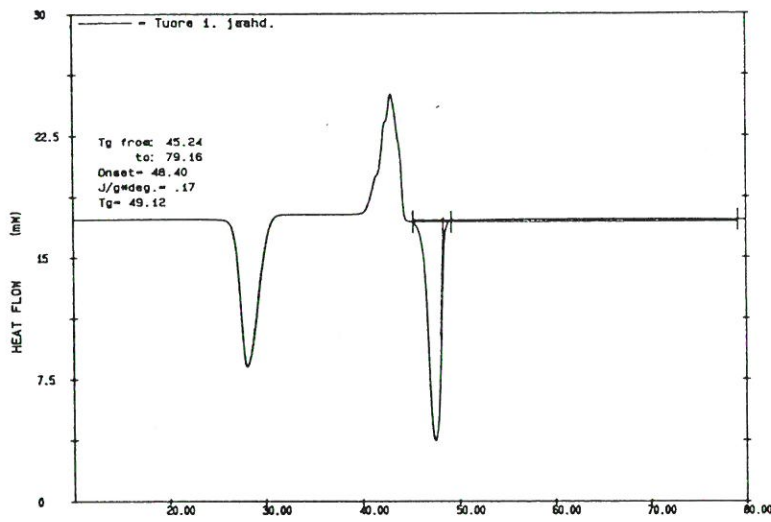
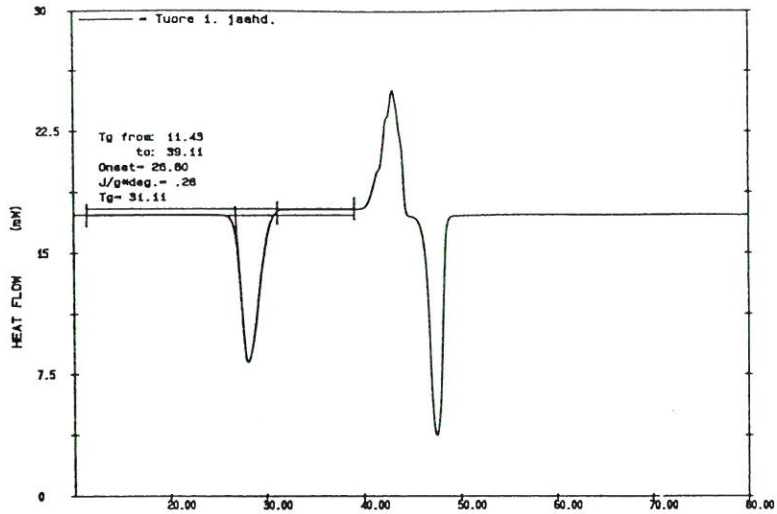
Kirjallisuuden perusteella tiedetään II  $\rightarrow$  III -transitiossa nitraatti-ionien heilahtelun vaimenevan ja III  $\rightarrow$  IV -transitiossa ammoniumionien heilahtelun vähenevän merkittävästi. II  $\rightarrow$  IV -transitiossa molemmat ionilajit asettuvat vakaampiin tiloihin yhtäaikaan. Näiden mekanismien perusteella ehdotan II  $\rightarrow$  IV -transition jälkipiikissä tapahtuvaksi ammoniumionien heilahtelun alkamista uudelleen. Tämän aiheuttaa ionien kytkeytymisvoimakkuusaste, joka toisaalta on riittävän suuri aiheuttamaan II  $\rightarrow$  IV -transition, mutta toisaalta liian pieni pitämään ammoniumionit paikallaan IV-faasin edellyttämällä tavalla.



Kuva 3.17. Jäähdytettäessä havaittuja endotermisiä jälki-  
piikkejä.



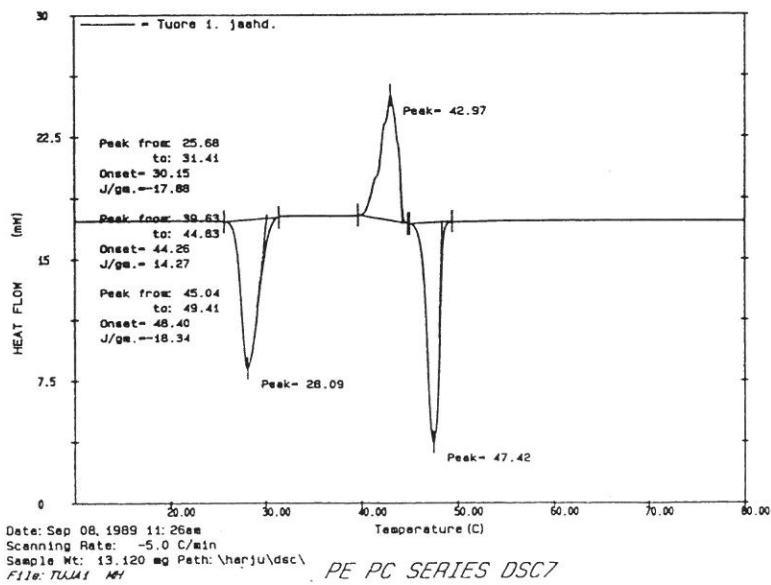
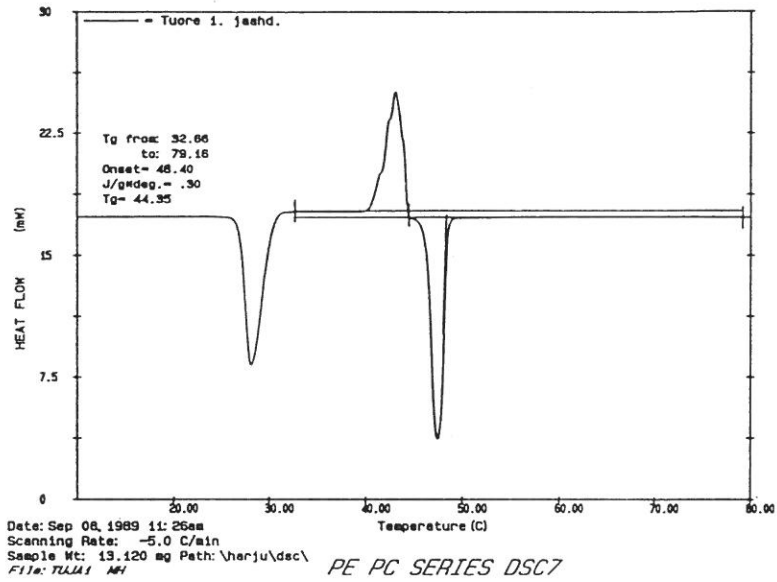
Kuva 3.18. Lämmitettäessä havaittuja eksotermisiä jälki-  
piikkejä.



Date: Sep 08, 1989 11:26am  
Scanning Rate: -5.0 C/min  
Sample Wt: 13.120 mg

Kuva 3.19. Kuva 3.17 H1-kuvaajan piikkien laskut. a) H, c) - f)  $c_p$  ( $T_g$ ). Kuvissa näkyvät laskuissa käytetyt lämpötilavälit, joita on myös taulukoitu taulukoissa 3.1 -3.4.





Kuva 3.19. Jatkuu edelliseltä sivulta.

### 3.3.4 ReitINVALintaan vaikuttavat tekijät

Tutkimustyön edetessä havaittiin, että jotkin näytteet, jotka ensimmäisessä lämmityksessä kulkivat reittiä IV  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  II, kulkivat noin puolen vuoden kuluttua reittiä IV  $\rightarrow$  II. Kirjallisuuden esitykset transitiomekanismeista ja esitetty mahdollisuus sille, että ammoniumnitraatin IV-faasilla voisi olla eroa hienorakenteessa, ohjasivat tutkimaan erilaisia tapoja valmistaa ja säilyttää näytteitä. Menetelmissä kiinnitettiin huomiota yleisiin järjestäytymiseen vaikuttaviin tekijöihin kuten esimerkiksi kiteytymisnopeuteen.

#### 3.3.4.1 Uudelleenkiteytys

Näytteiden valmistuksen yhteydessä selostettiin käytetyt uudelleenkiteytystavat. Näytteen kosteudella ja jäähdytysnopeudella voidaan vaikuttaa transitioreitin valintaan. Nopea jäähdytys suosii reittejä A ja B, joissa tunnusomaista on puhtaat IV  $\Leftrightarrow$  III ja III  $\Leftrightarrow$  II -transitiot. Hidas jäähdytys suosii reittejä C ja D, joissa III-faasi ei esiinny lainkaan. Reittejä E, F, G, H, I ja J kulkevia näytteitä syntyy e.o. käsittelyjen välituotteina. On huomattava, että täysin varmaa lopputulosta ei olosuhteiden valinnalla saavuteta. Niinpä esimerkiksi tutkittaessa IV-faasin mahdollista epäjärjestäytymistä tai termisen käsittelyn vaikutusta ammoniumnitraatin käyttäytymiseen tulee näytteen alkutila tarkistaa DSC:llä.

#### 3.3.4.2 Veden konsentraation vaikutus

Kirjallisuuden pohjalta lähdettiin tutkimaan veden konsentraation vaikutusta IV  $\Leftrightarrow$  III -transition esiintymiseen ja transitiolämpötilaan. Kappaleessa 5 kirjallisuusosassa esitetään Sjölinin ja Rasulicin mittausten tuloksia. Sjölinin mukaan IV  $\rightarrow$  III -transition lämpötila nousee näytteen kuivaessa ja transitio korvautuu kuivalla näytteellä IV  $\rightarrow$  II -transitiolla. Rasulicin tutkimuksessa lämpötila nousee vähemmän eikä III-faasi häviä. Sjölin esittää jäähdytyksessä III  $\rightarrow$  IV -transition lämpötilan laskevan näytteen kuivaessa ja transition korvautuvan II  $\rightarrow$  IV -transitiolla alle 0,1%

kosteudessa lämpötilassa alle 15°C. Tätä on kuitenkin pidettävä tulkintavirheenä: transitio II -> IV ei koskaan tapahdu näin alhaisessa lämpötilassa jäädytysnopeuden ollessa Sjölinin käyttämä 2°C/min. Rasulic ei ole tutkinutjäädytyskäyttäytymistä.

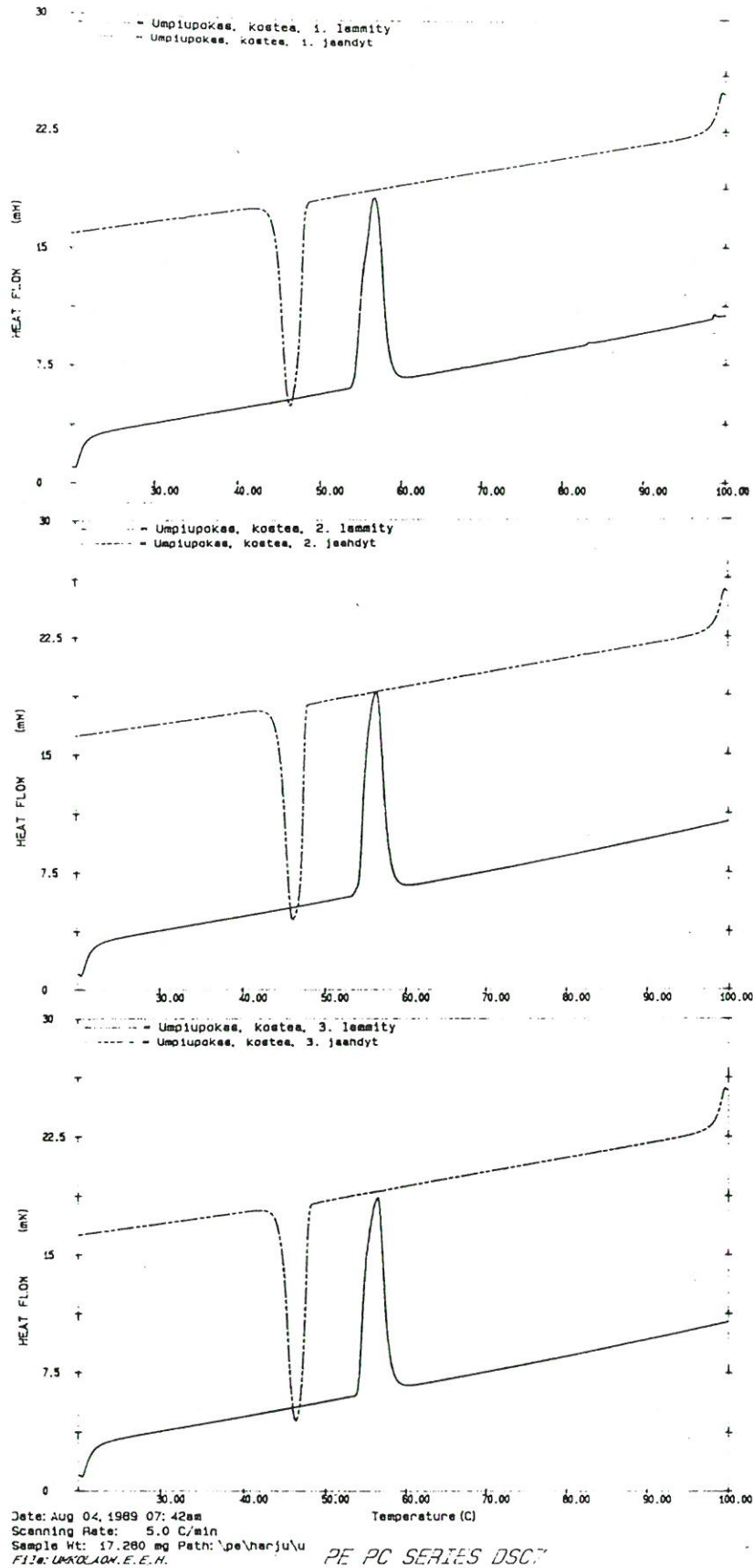
Mitattaessa eri kosteuksisilla ammoniumnitraattinäytteillä transition IV -> III tapahtumislämpötiloja ei voitu havaita transitiolämpötilan muuttuvan kosteuden muuttuessa. Kuivalla näytteellä on IV <=> II -transitio ja kostealla näytteellä IV <=> III kuitenkin todennäköisempi. Näytteiden kuivattaminen eri lämpötiloissa ja kosteuden lisääminen kuivattamisen sijasta vaikuttivat eri tavoilla reitin valintaan.

#### 3.3.4.3 Vesipitoisuuden muutoksen vaikutus transitioreitin valintaan

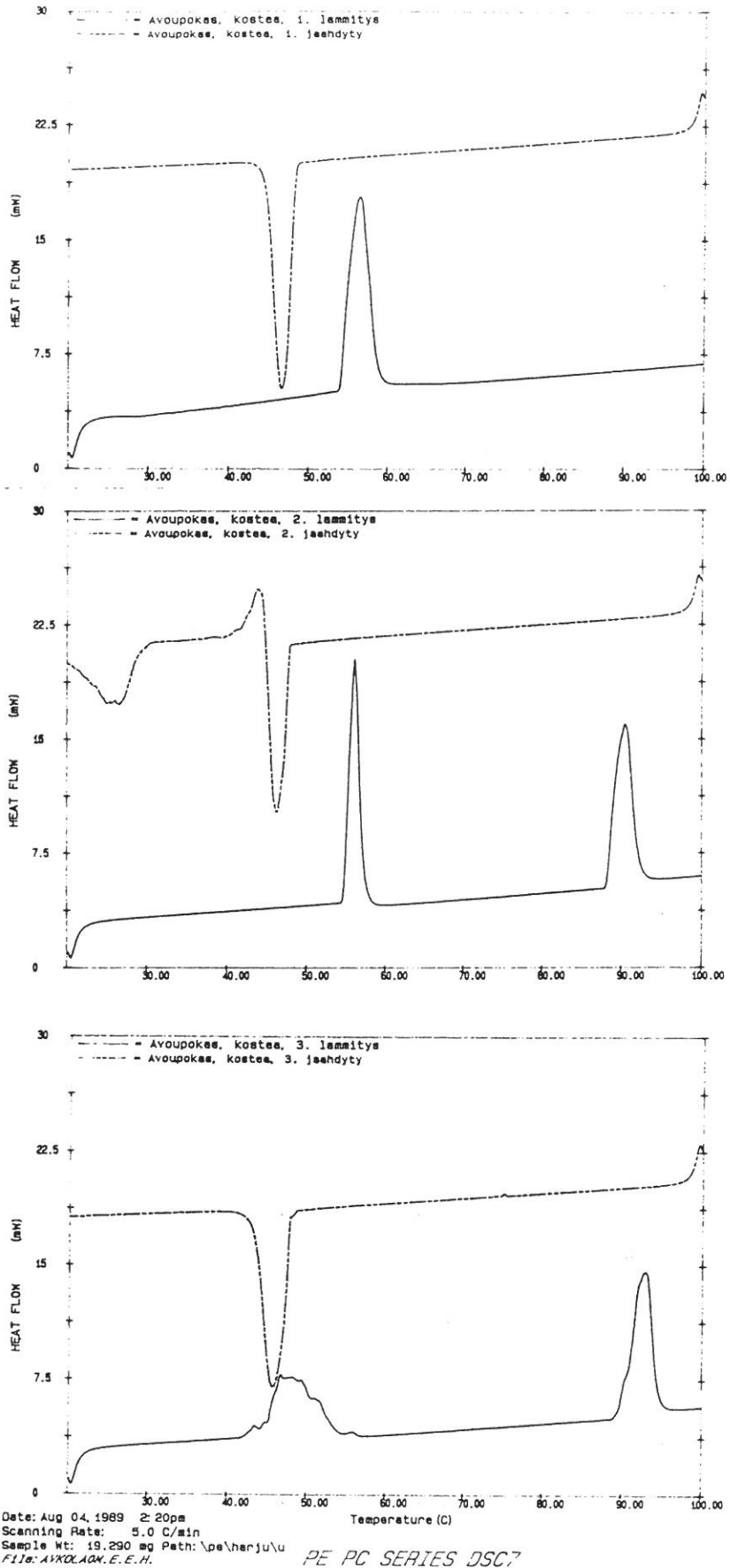
Edellä on jo kerrottu, miten näytteen kosteudesta riippumatta voidaan saada aikaan IV -> II -transitio uudelleen kiteyttämällä näyte sopivalla tavalla ja miten se voi muuttua IV -> III -> II -reitiksi. Eräänä mahdollisena syynä selvitettiin kosteuspitoisuuden muuttumisen vaikutusta reitin valinnan muuttumiseen.

##### *i. Näytteen kuivaamisen vaikutus*

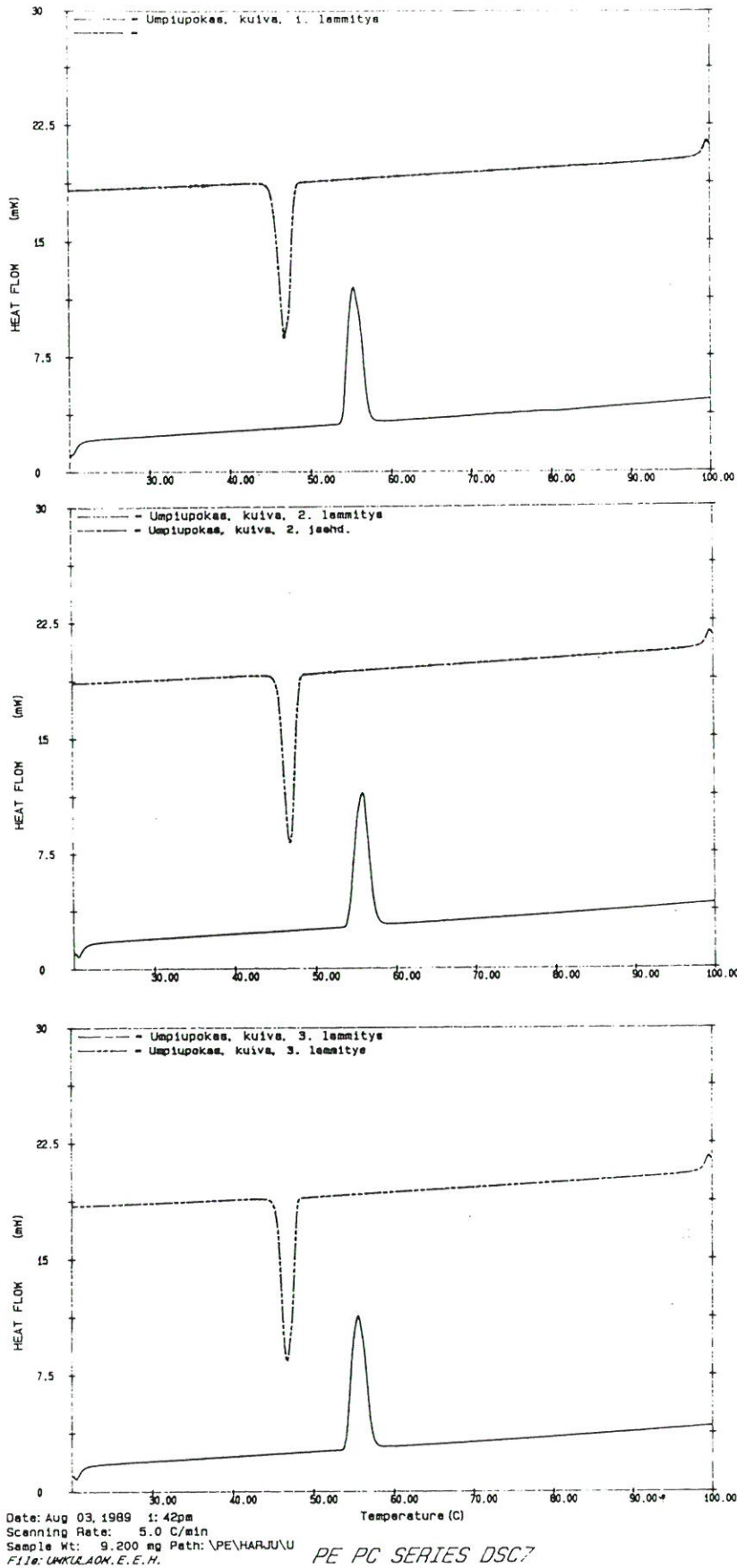
Valmistettiin kuiva näyte ja kostea näyte, jotka molemmat kulkivat transitioreittiä IV -> II. Molempia syklitettiin reijällisessä ja reiättömässä näyteastiassa 10-100-10°C ilman seisotuksia ääripäissä. Syklien grammit ovat kuvissa 3.20 - 3.23. Kuivalla näytteellä (w = 0,27%) IV -> II -transitio säilyi sykliä aikana molemmissa näyteastiassa. Kostealla näytteellä (w = 3,8%) IV -> II -transitio säilyi reijällisessä astiassa ensimmäisessä syklissä, mutta muuttui toisessa lämmityksessä IV -> III -> II -transitioreitiksi. Toisessa jäädytyksessä tapahtui II -> IV -> III -> IV -transitio ja kolmannessa II -> IV -transitio. Tämän oletettiin johtuvan näytteen kuivamisesta ensimmäisessä lämmityksessä. DSC-näytteiden ollessa liika pieniä Karl-Fischer-titrauksiin ei vesikonsentraatiota voitu määrittää sykliä jälkeen.



Kuva 3.20. Ammoniumnitraatin DSC-lämpösyklit 10-100-10°C kolme kertaa. Näytteen kosteus 3.8%, reiijätön upokas.

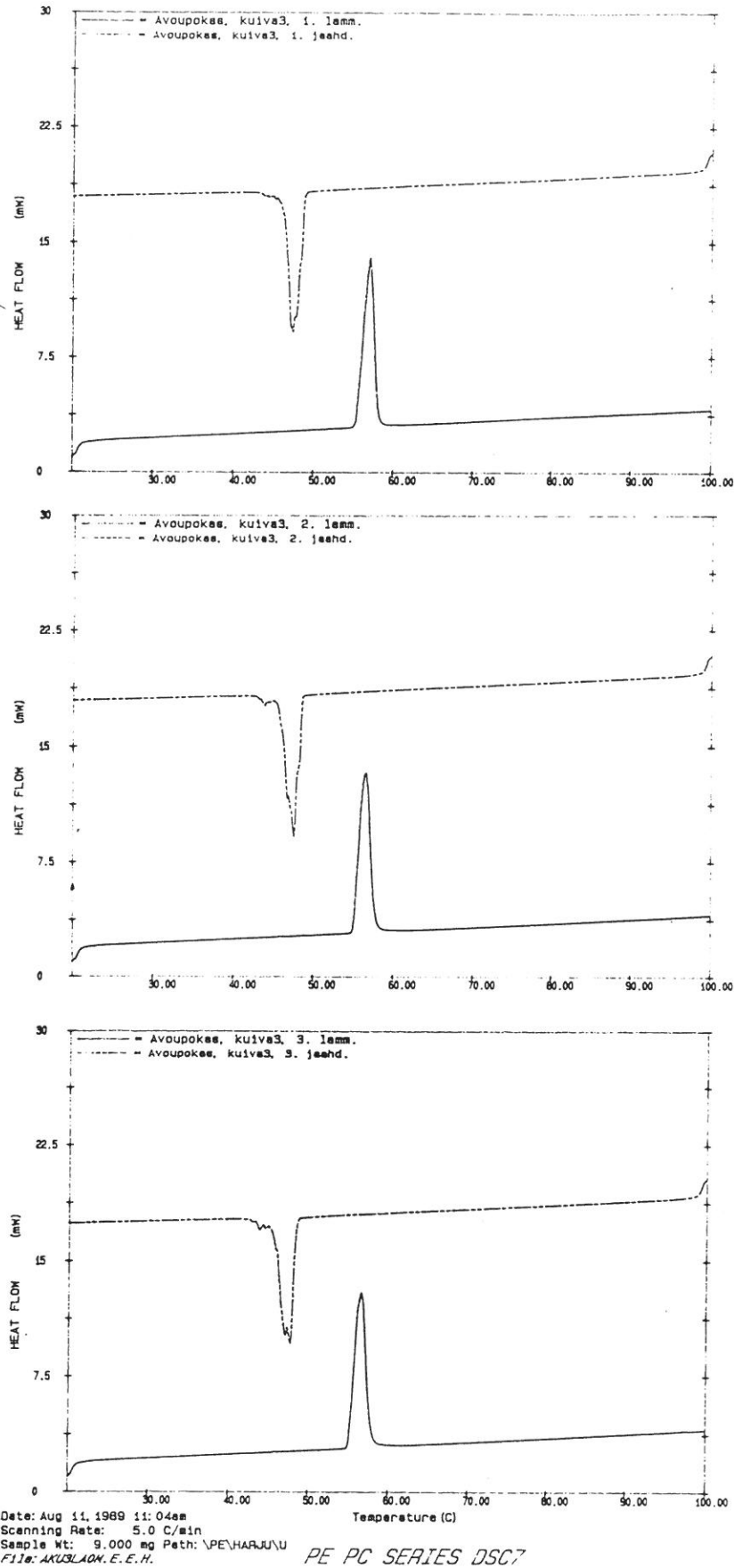


Kuva 3.21. Ammoniumnitraatin DSC-lämpösyklit 10-100-10°C kolme kertaa. Näytteen kosteus 3.8%, reiijällinen upokas.



Kuva 3.22. Ammoniumnitraatin DSC-lämpösyklist 10-100-10°C kolme kertaa. Näytteen kosteus 0.27%, reijätön upokas.





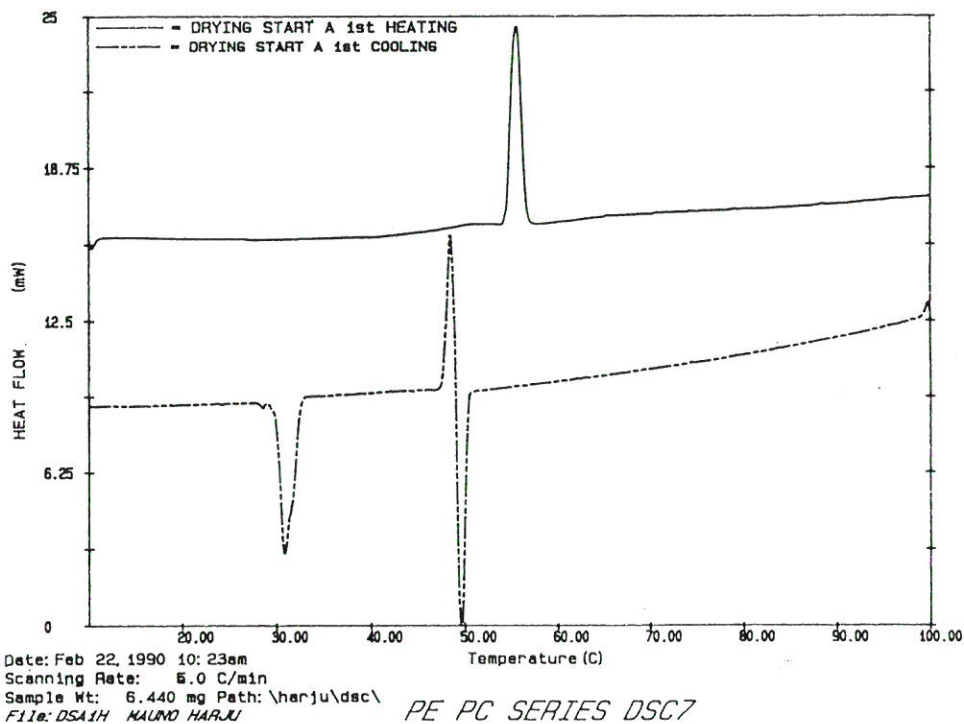
Kuva 3.23. Ammoniumnitraatin DSC-lämpösyklit 10-100-10°C kolme kertaa. Näytteen kosteus 0.27%, reiällinen upokas.

Kosteuden muuttumisesta haluttiin varmistua ja mittaukset tehtiin suuremmilla näytemäärillä, jolloin vesipitoisuus voidaan määrittää sekä ennen syklejä että niiden jälkeen. Valmistettujen kosteiden näytteiden kosteus mitattiin Karl-Fischer-menetelmällä ja varmistettiin niiden kulkevan IV -> II -reittiä DSC:lla ensimmäisessä lämmityksessä. Kuvassa 3.24 on erään tällaisen näytteen DSC-sykli 10-100-10°C reiälisessä astiassa. Lämmitettäessä tapahtuu IV -> II -transitio ja jäädytettäessä II -> IV -> III -> IV -transitiot.

Näyte jaettiin kolmeen osaan:

- (1) kuivattiin huoneen lämpötilassa avonaisessa astiassa,
- (2) suljettiin kosteuden säilyttävään astiaan sykloitettäväksi ja
- (3) levitettiin kellolasille sykloitettäväksi.

Syklitykset tehtiin asettamalla näytteet lämpökaappiin 100°C:een tunniksi ja jäädyttämällä ne sen jälkeen huoneen lämpötilaan. Taulukossa 3.5 on näytteiden kosteudet eri vaiheissa.

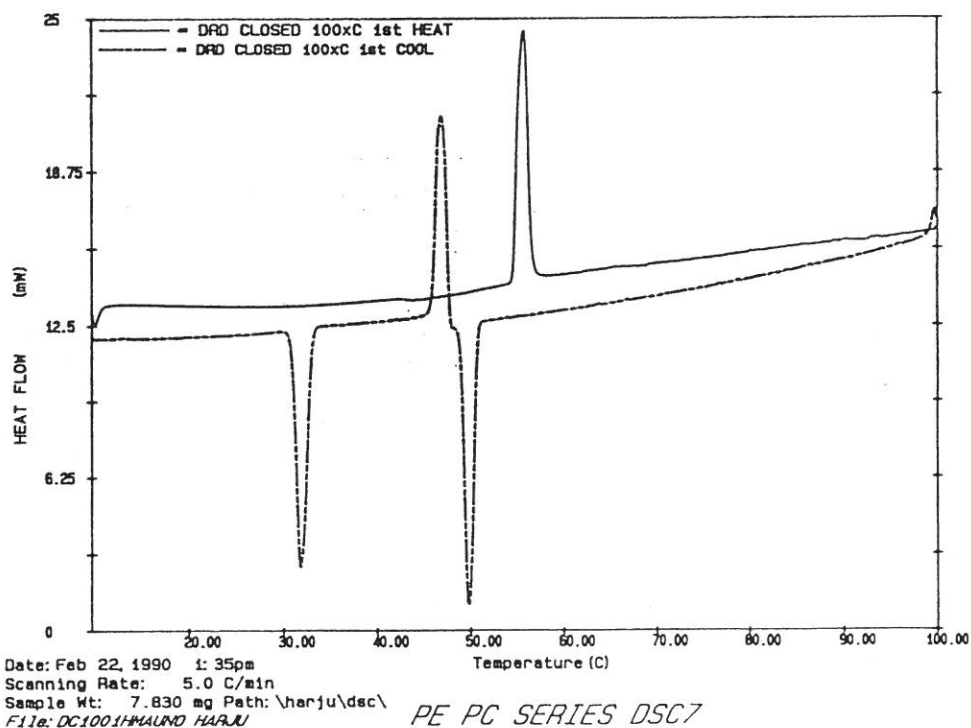


Kuva 3.24. Ammoniumnitraatin DSC-sykli 10-100-10°C. Kosteus 5.95%, reiällinen astiassa.

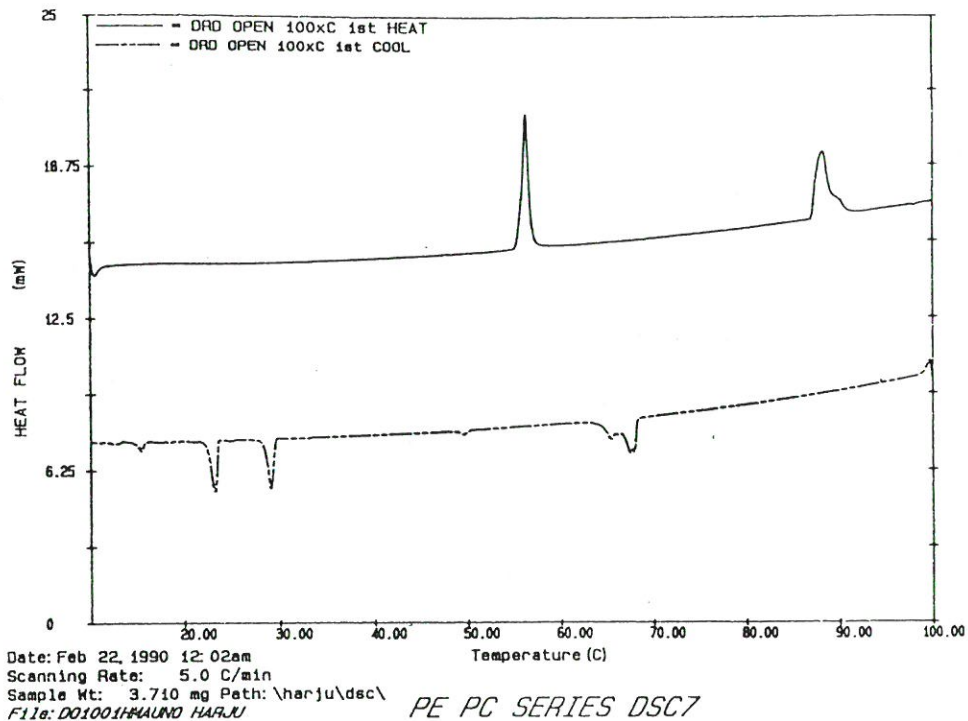
Kuvissa 3.25 ja 3.26 on 2- ja 3-näytteiden DSC-syklit 10-100-10°C käsittelyn jälkeen reiällisessä astiassa. Suljettuna syklitetyn näytteen käyttäytyminen ei ole oleellisesti muuttunut käsittelyssä. Avonaisena syklitty näyte käy läpi IV -> III -> II -transitiot lämmityksessä ja II -> III -> IV -transitiot jäädytyksessä. Näyte 1 käyttäytyy kuten ennen kuivausta.

Taulukko 3.5. Näytteen kosteudet eri vaiheissa kuivatuskokeessa.

Näyte	w% ennen käs.	w% käs. jälk.
1	5,95	0,10
2	5,95	5,60
3	5,95	0,85



Kuva 3.25. Umpinaisena 25-100-25°C syklitetyn ammoniumnitraattinäytteen DSC-sykli, näyte 2. Kosteus 5,60%.



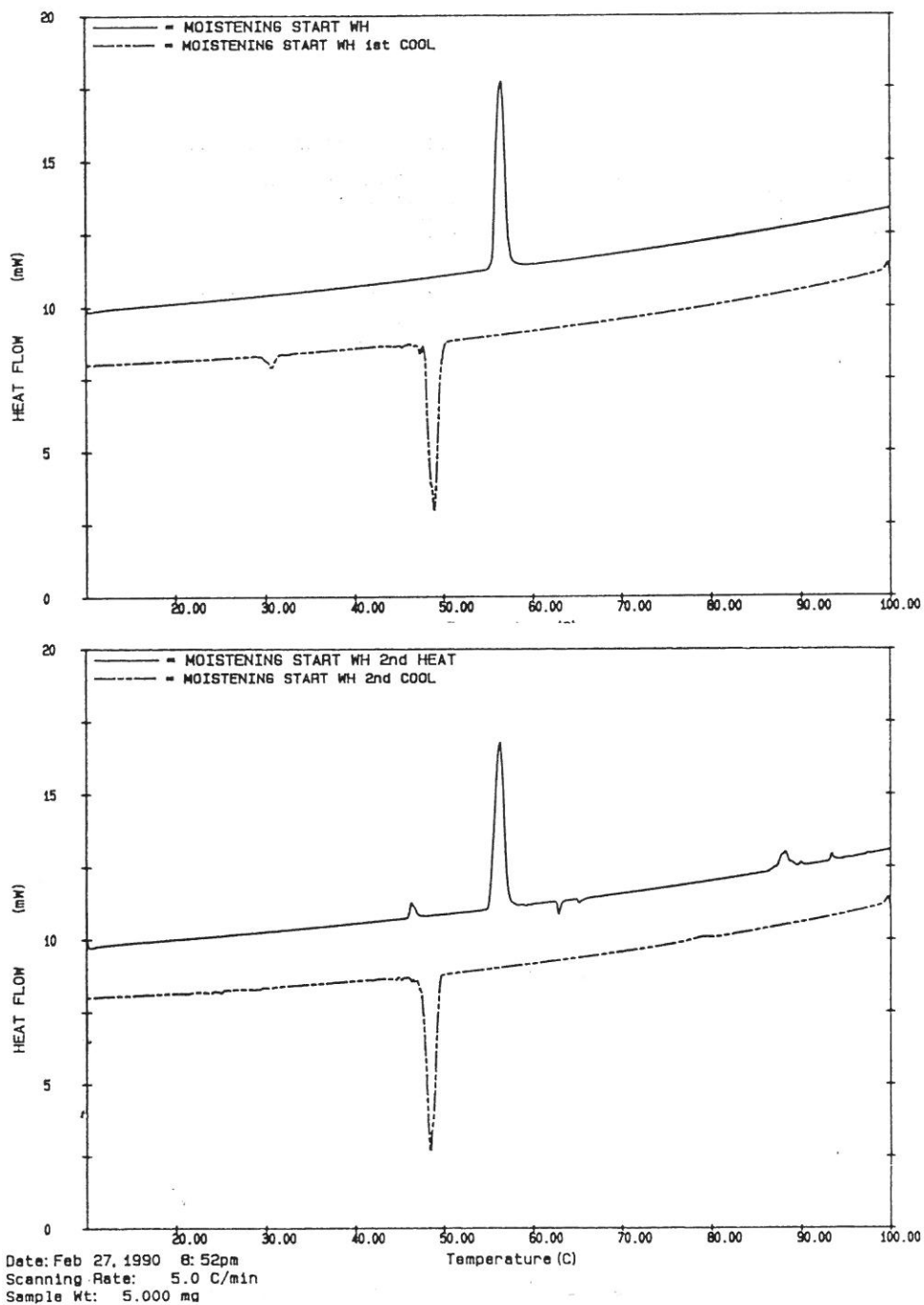
Kuva 3.26. Avonaisena 25-100-25° syklitetyn ammoniumnitraatinäytteen DSC-sykli, näyte 3. Kosteus 0,85%.

#### ii. Näytteen kostuttamisen vaikutus

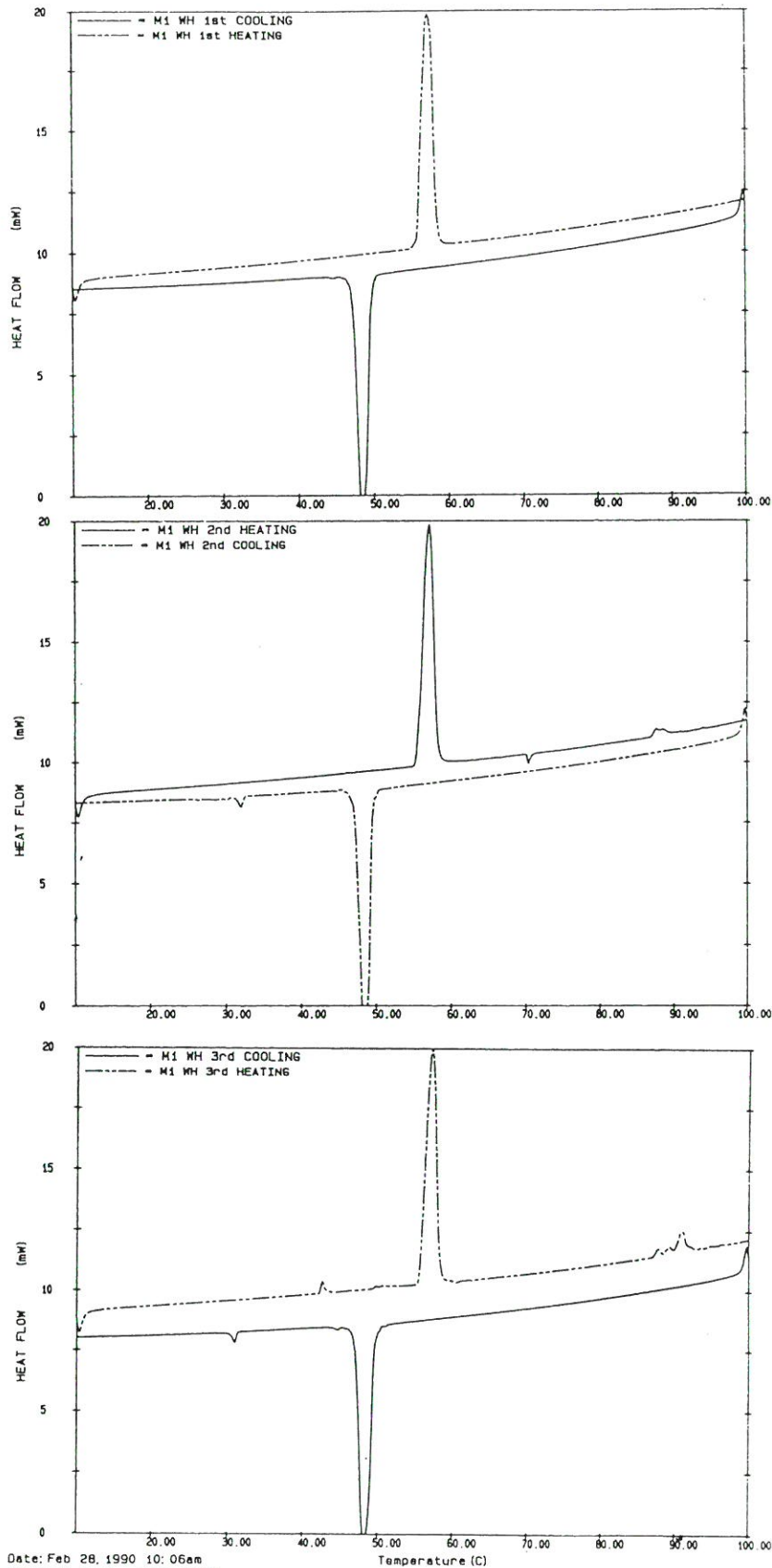
Kosteuden muuttumisen vaikutusta transitioreitin valintaan tutkittiin selvittämällä, miten IV → II -transition kautta kulkevan kuivan näytteen käyttäytyminen muuttuu kostutettaessa. Kostutus tapahtui pitämällä näytteitä vesieksikaattoris- sa eri aikoja. Kostutetuista näytteistä ajettiin kolme DSC- sykliä 10-100-10°C. Kuvassa 3.27 on kaksi DSC-sykliä ennen kostutusta ja kuvissa 3.28 - 3.30 kolme sykliä kostutuksen jälkeen kolmella eri näytteellä. Vähiten kostutetun näytteen reitinvalinta ei muuttunut. Toiseksi kosteimman näytteen transitioreitti muuttui toisessa syklissä. Mittaukset tehtiin reiällisessä näyteastiassa, joten tätä muutosta on ehkä pidettävä näytteen kuivamisen aiheuttamana. Kosteimman näytteen reitti muuttui jo ensimmäisessä syklissä. Tämäkin näyte muuttui jonkin ajan kuluttua IV → II -transition kautta kulkevaksi.

Kosteuden muuttumisen vaikutuksesta faasitransitioreitin valintaan näytteelle, joka valitsee reitin IV  $\rightarrow$  II, voidaan yhteenvetona todeta:

- i. Kuivatus huoneen lämmössä ei muuta reittiä.
- ii. Kuivatus 100°C muuttaa reitiksi IV  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  II.
- iii. Riittävä kostutus saattaa muuttaa reitin.



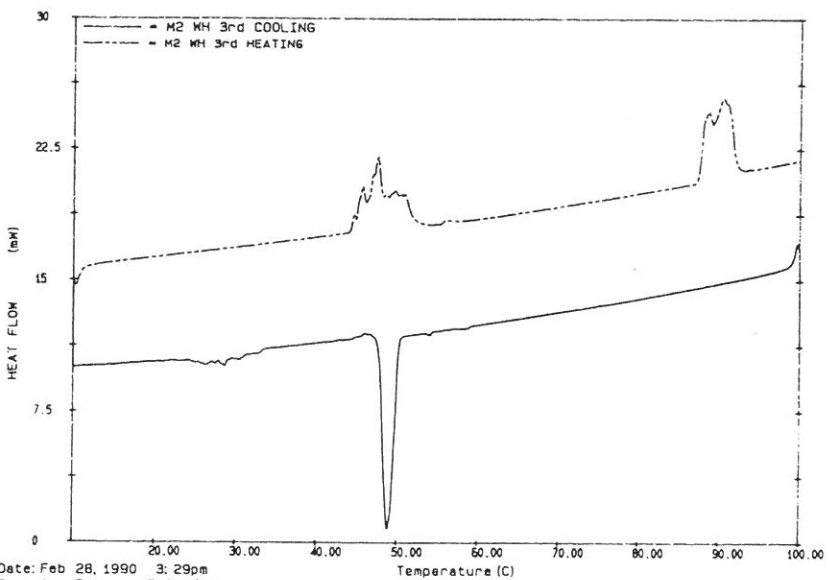
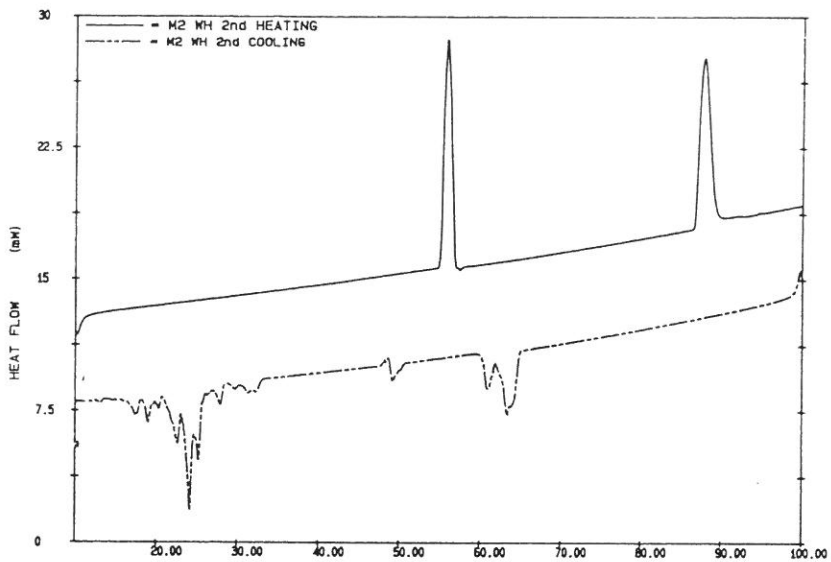
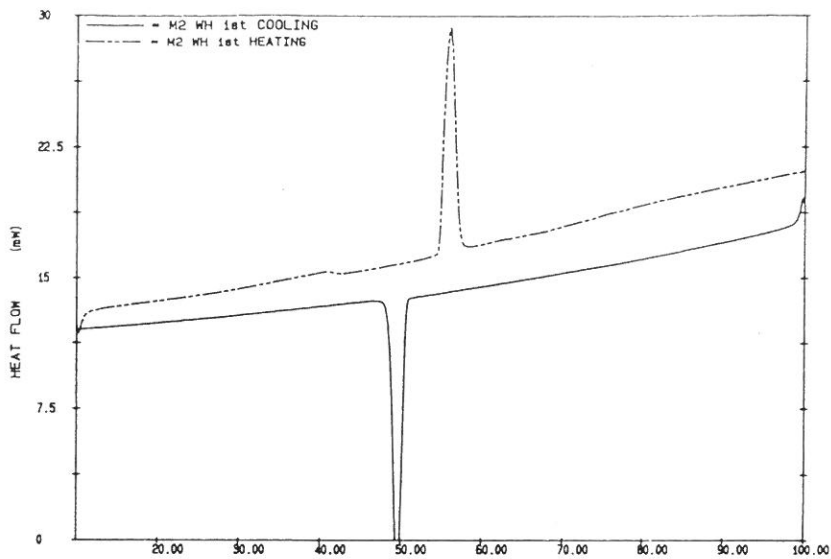
Kuva 3.27. Ammoniumnitraatin DSC-syklitys 10-100-10°C. Kuiva näyte ennen kostutusta. Kosteus 0.10%.



Date: Feb 28, 1990 10:06am  
 Scanning Rate: -5.0 C/min  
 Sample Kt: 8.860 mg Path: \HARJU\DSC\  
 File: M1WH3C KAUUNO HARJU PE PC SERIES DSC7

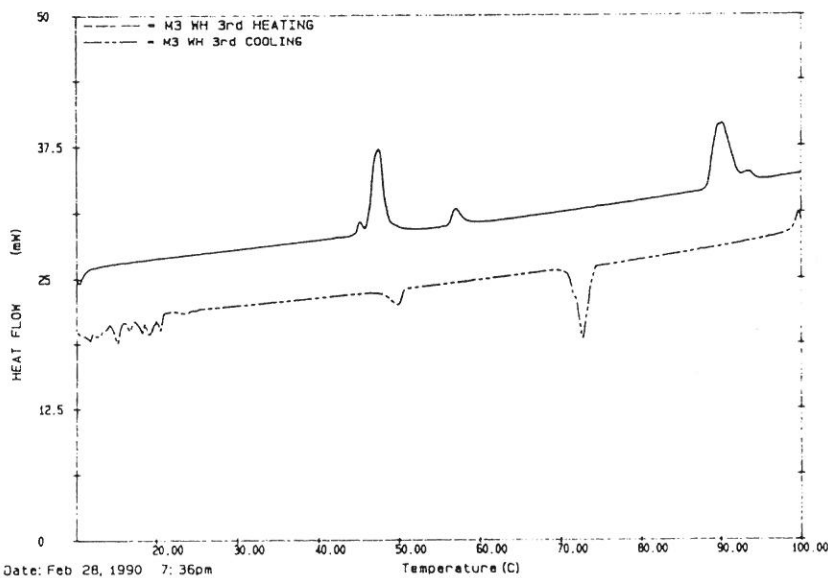
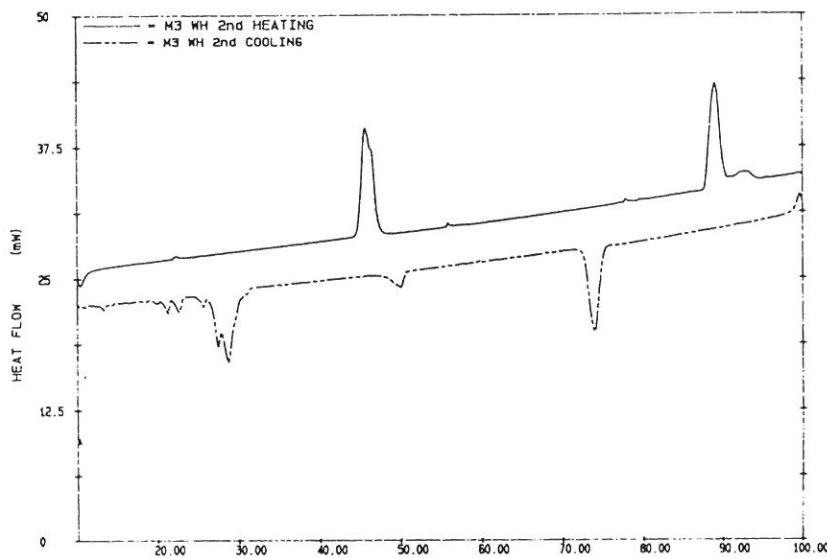
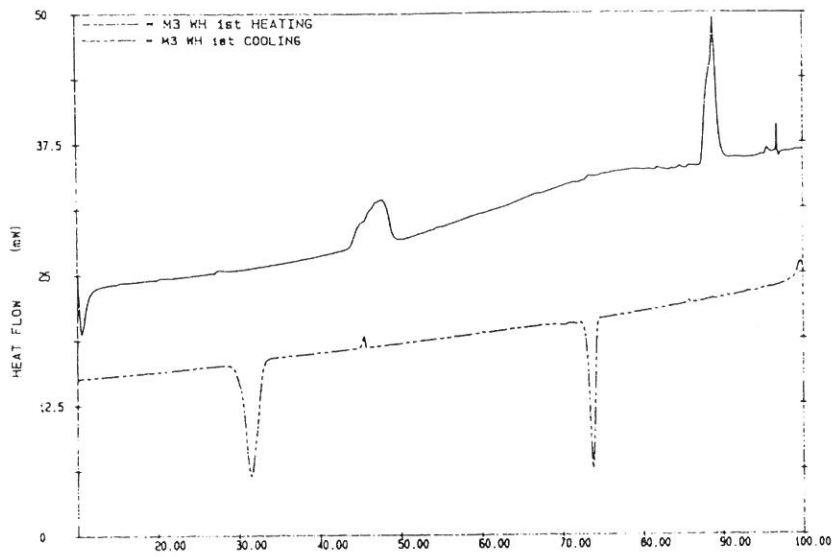
Kuva 3.28. Ammoniumnitraatin DSC-syklitys 10-100-10°C. Kostutettu näyte. Kosteus 0.13%.





Date: Feb 28, 1990 3: 29pm  
 Scanning Rate: -5.0 C/min  
 Sample Wt: 11.230 mg Path: \HARJU\DSC\  
 File: M2BH3CNAURO HARJU PE PC SERIES DSC7

Kuva 3.29. Ammoniumnitraatin DSC-syklitys 10-100-10°C. Kostutettu näyte. Kosteus 3.03%.



Date: Feb 28, 1990 7: 36pm  
 Scanning Rate: 5.0 C/min  
 Sample wt: 6.670 mg Pech: \HARJU\DSC\  
 File: M3WH3HEAT.DSC HARJU PE PC SERIES DSC7

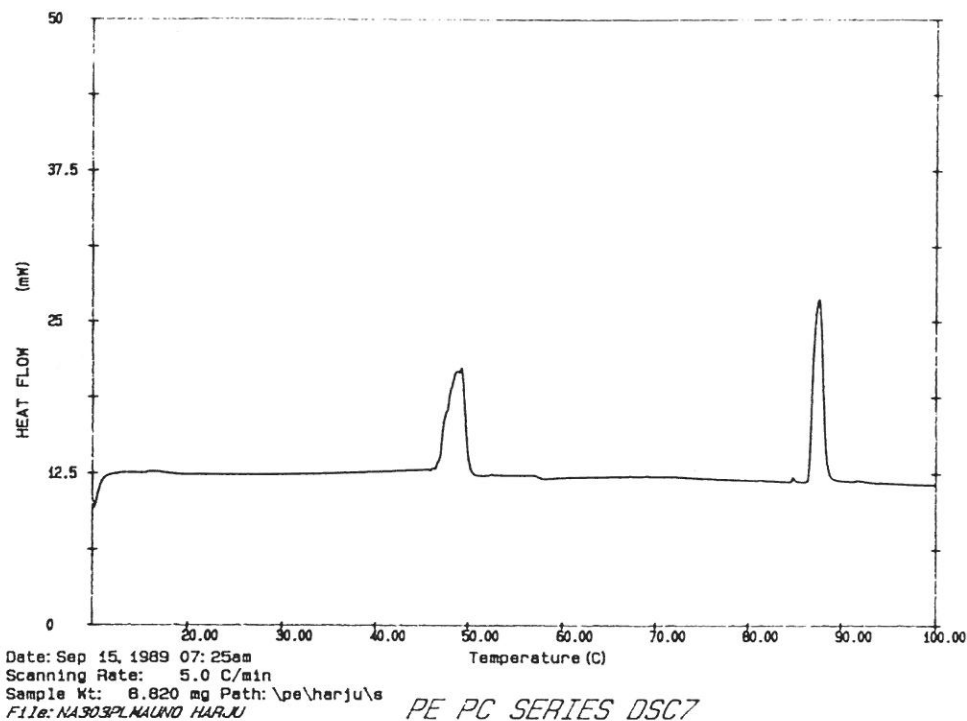
Kuva 3.30. Ammoniumnitraatin DSC-syklitys 10-100-10°C.  
 Kostutettu näyte. Kosteus 4.86%.

### 3.3.5 Näytteen ikä

Kirjallisuudessa esitetään mm. näytteen seisottamisen jossakin faasissa hidastavan faasitransitioita. Tällainen ajan kuluessa tapahtuva stabiloituminen havaittiin vaikuttavan myös faasitransitioreitin valintaan, kun seisotettiin näytteitä IV-faasissa.

Näytteet valmistettiin uudelleen kiteyttämällä siten, että ne kulkivat DSC-mittauksissa transitioreittiä IV → III → II kiteytyksen ja mahdollisen kuivauksen jälkeen. Näytteet jaettiin kolmeen osaan ja sijoitettiin kosteuden pitäviin säilytysastioihin -15, 23 ja 30°C:n lämpötiloihin. Lisäksi kokeiltiin yhdellä näytteellä 45°C:n säilytyslämpötilaa.

Näytteistä otettiin sattumanvaraisin aikaväleihin näyte DSC-ajoa varten. Kuvissa 3.31 - 3.33 on näytteen DSC-kuvaajat 10-100°C 3, 8 ja 11 vrk uudelleen kiteyttämisen ja ensimmäisen DSC-mittauksen jälkeen. Voidaan havaita, että IV

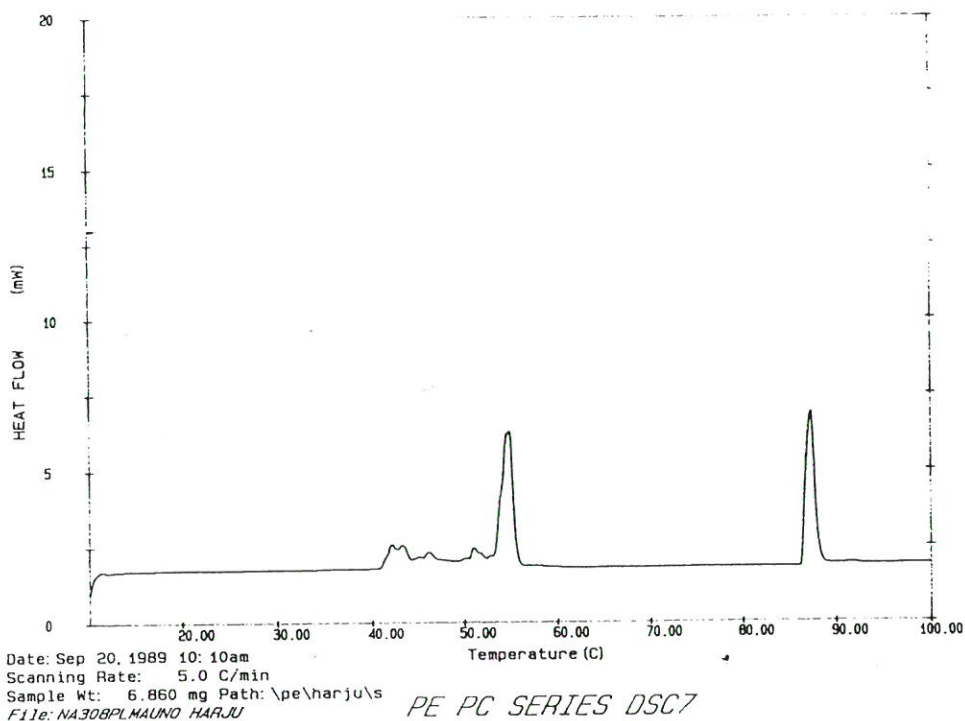


Kuva 3.31. Näytteen DSC-kuvaaja 10-100°C 3 vrk:n kuluttua valmistuksesta.

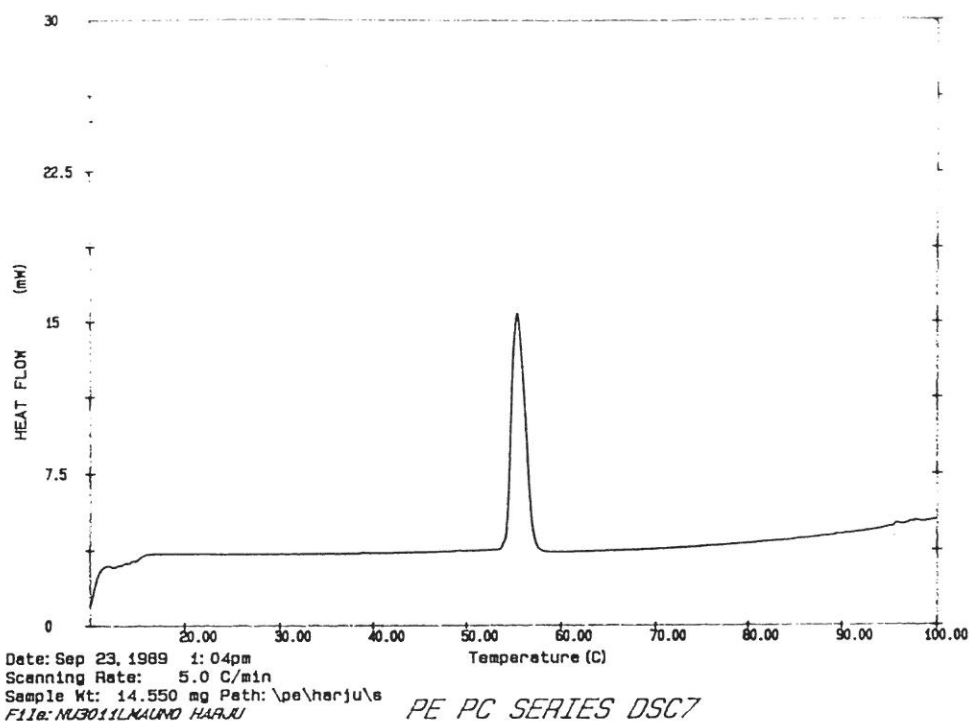
-> III -> II -reitti muuttui IV -> II -reitiksi. Tämä ilmiö tapahtui näytteillä, jotka oli säilytetty 30°C tai sen alapuolella. 45°C:ssa säilytetyillä näytteillä ei vastaavaa tapahtunut, vaan näytteet käyttäytyivät kuvan 3.34 mukaan: näyte ei ole palannut III -> IV -transition kautta IV-faasiin ennen mittauksena alkua. 30°C:ssa säilyttäminen epäonnistui teknisistä syistä useimmilla näytteillä ja, koska aikafunktion mittaaminen ei muutenkaan onnistunut, 30°C säilytyksistä luovuttiin.

DSC-mittausten yhteydessä tehtyjen kosteusmääritysten mukaan näytteiden kosteus säilyi lähes vakiona. Vesipitoisuus ei vaikuttanut reitin muuttumiseen: kuivia näytteitä on tosin hankalampi saada IV -> III -> II -tilaan.

Selviä aikoja muutoksen tapahtumiselle ei voi antaa. Jo IV -> II -transition lähelle saatettu näyte saattoi käsittelyn seurauksena palata IV -> III -> II -reitille. Näin käy sitä helpommin mitä enemmän näytteessä on vettä.



Kuva 3.32. Näytteen DSC-kuvaaja 10-100°C 8 vrk:n kuluttua valmistuksesta.



Kuva 3.33. Näytteen DSC-kuvaaja 10-100°C 11 vrk:n kuluttua valmistuksesta.

### 3.4. Kineettiset havainnot

Ammoniumnitraattia sisältävien lannoitteiden tekniset ominaisuudet liittyvät hyvin paljon IV  $\rightleftharpoons$  III -fasitransition lannoiterakeita murtavaan ominaisuuteen<sup>11</sup>. Esitetään transition tapahtumisen sisältäen aiheuttavan rakeen murtumisen, mutta on esitetty myös, että rakeen valmistusmenetelmät voivat lisätä rakeen kestäkykyä IV  $\rightleftharpoons$  III -transitiota vastaan. Perustuen ensin esitettyyn oletukseen on pyritty estämään k.o. transition tapahtuminen varastointiolosuhteita sovittamalla tai valmistamalla lannoitteita, joissa se tapahtuu varastointilämpötilan ulkopuolella. Toisen oletuksen perusteella valmistetaan lannoitteita, jotka kestävät k.o. transition.

KIHARA-projektin aikana havaittiin IV  $\rightleftharpoons$  III -transition voivan olla niin hidaskäyttöinen, ettei se tapahdu laatutestinä käytetyssä 25-50-25°C syklityksessä, jossa näytteitä pidetään

tunti ääriämpötiloissa<sup>12</sup>. Kiinnostus faasitransition kineetiikkaan perustuu havaintoon, jossa DSC-syklityksessä 25-50-25°C III -> IV -transitio ei tapahdu täydellisenä, jolloin IV <=> III -transitio häviää syklejä toistettaessa ja näytteen jäädessä kokonaan III-faasiin.

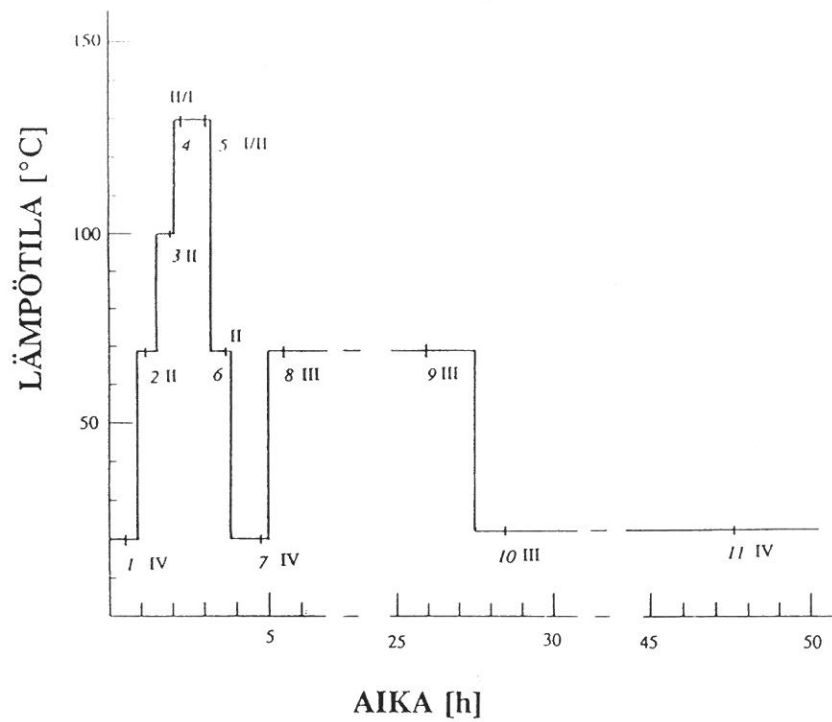
Tutkimusmenetelmän kehittäminen alkoi RPD-tutkimuksilla ja on jatkunut isotermissen DSC-menetelmän kehittämisellä. Kirjallisuudessa esitellään faasitransitiokineetiikkatutkimuksia.

#### 3.4.1. Röntgenpulveridiffraktometri kineettisissä mittauksissa

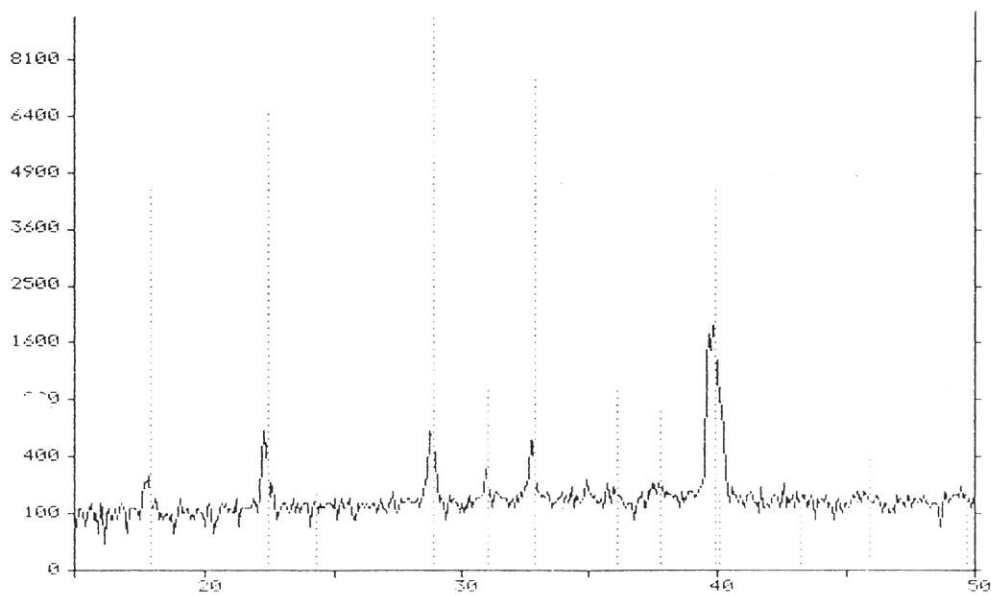
Röntgenpulveridiffraktiomittauksissa havaittiin IV -> III transition hitaus. Kuvassa 3.34. on erään RPD-mittausjärjestelmän mittauslämpötilat mittausajankohdan funktiona ja kussakin mittauspisteessä pääsääntöisenä faasina havaittu faasi. Kuvissa 3.35. - 3.45. on vastaavien mittauksien 1. - 11. RPD-grammit yhdessä kirjallisuudesta saatujen vertailuheitajastusten kanssa. Joistakin mittauksista on useita kuvia eri vertailupiikkien kanssa.

Ensimmäinen mittaus on tehty ennen lämmityksiä faasissa IV. Ensimmäisellä lämmityskerralla näyte on valinnut reitin IV -> II -> I. Jäähdytettäessä reitti on I -> II -> IV. Nyt lämmitettäessä ja jäähdytettäessä reitti on IV -> III -> IV. III -> IV -transitio ei ole kuitenkaan tapahtunut tunnin kuluttua jäädytyksestä. Tarkkaa näytteen lämpötilaa ei k.o. laitteella voida mitata, mutta lämpötila on varmuudella ollut alle 25°C. On huomattava, että näyte oli III-faasissa yli vuorokauden.

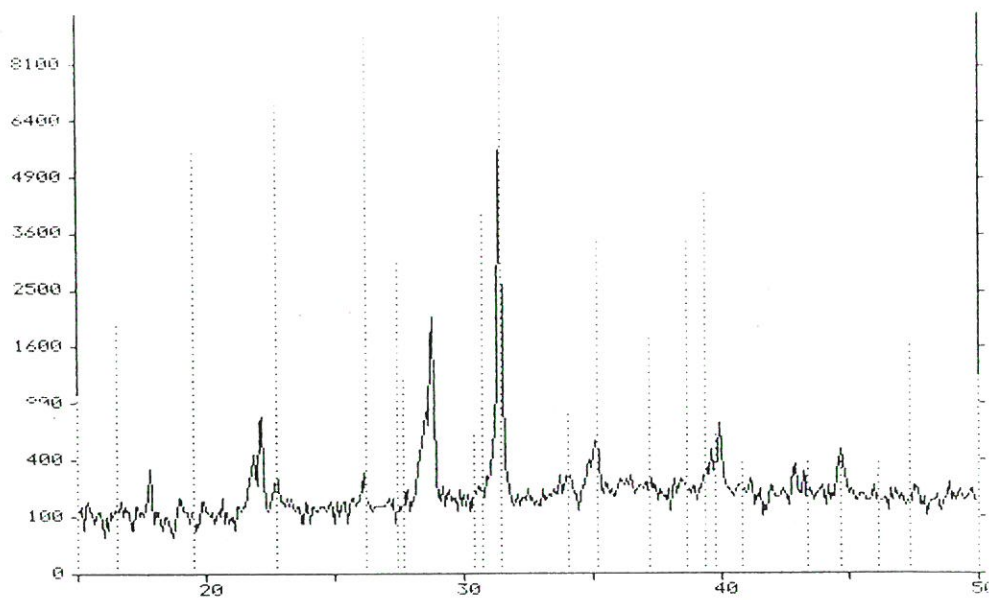




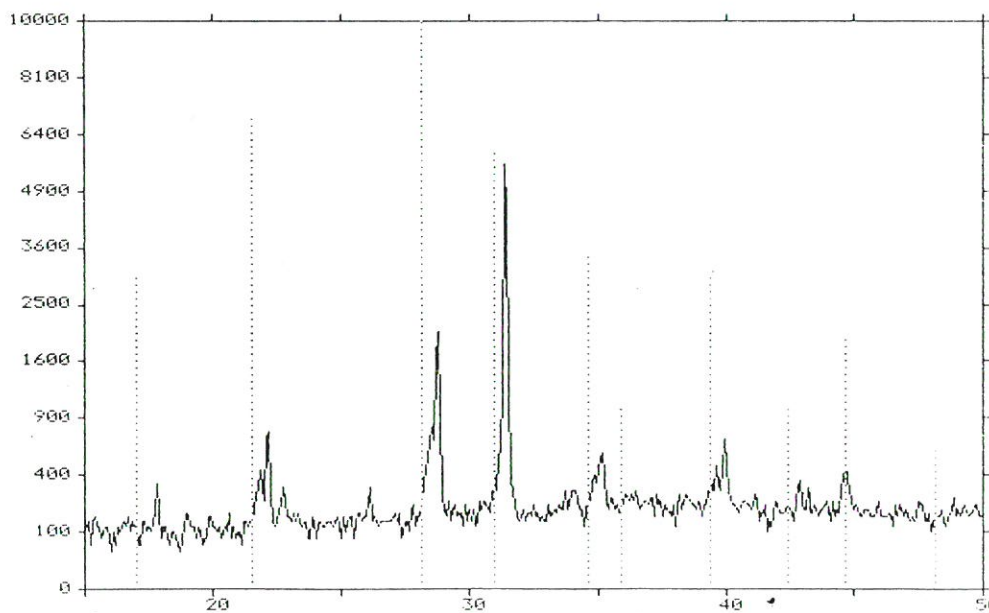
Kuva 3.34. Erään RPD-mittaussarjan mittauslämpötilat mit-  
tausajankohdan funktiona ja kussakin mittauksessa pääasialli-  
seksi faasiksi tunnistettu faasi.



Kuva 3.35. RPD-kuvaaja 1. mittauksessa ja IV-faasin kirjalli-  
suuspiikit. Mittauslämpötila 20°C.

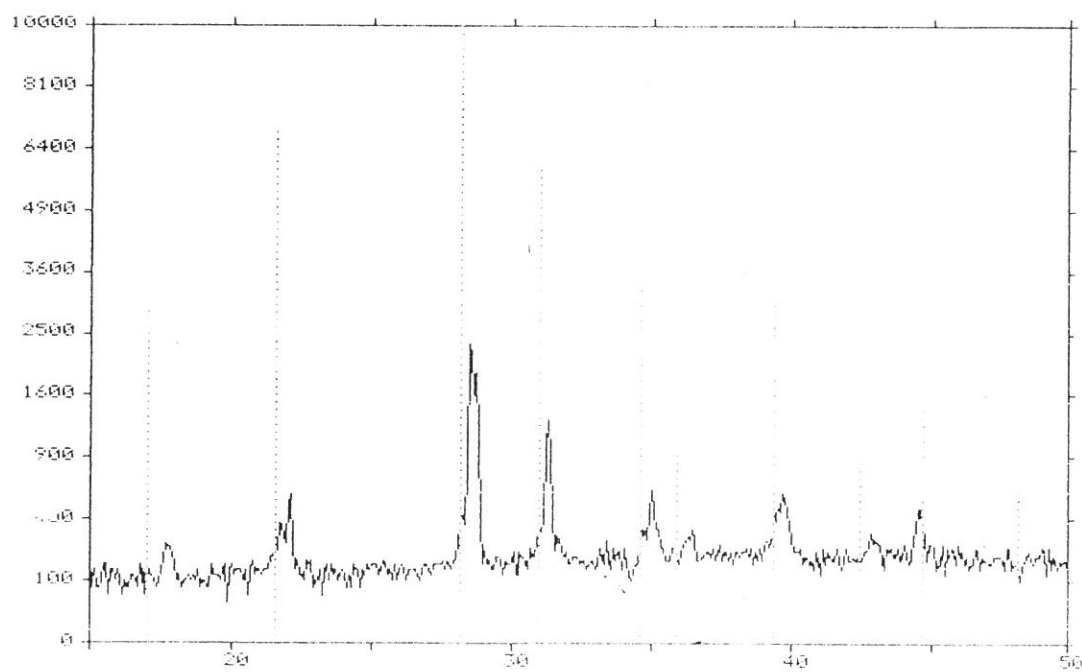


(a)

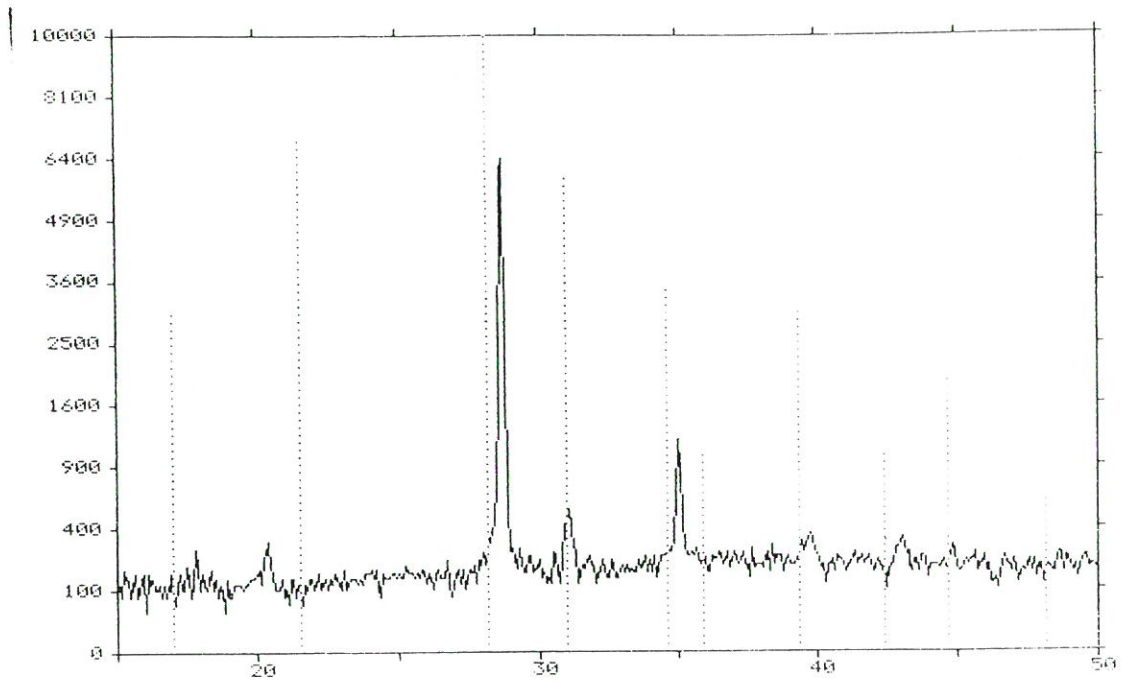


(b)

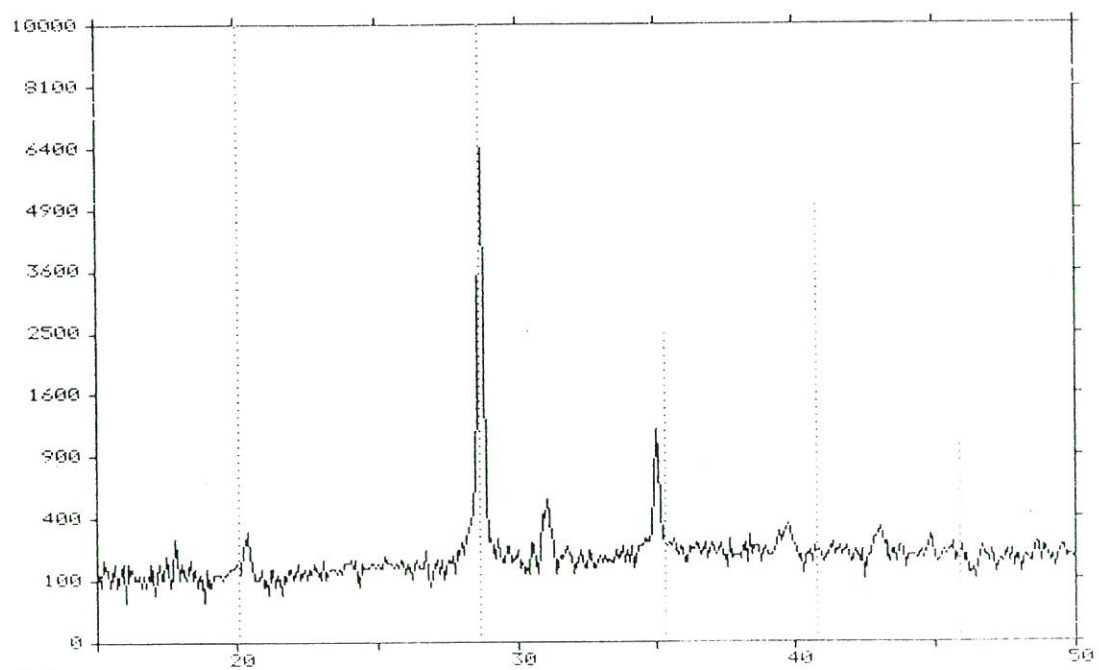
Kuva 3.36. RPD-kuvaaja 2. mittauksessa, (a) III- ja (b) II-faasin kirjallisuuspiikit. Mittauslämpötila 68°C.



Kuva 3.37. RPD-kuvaaja 3. mittauksessa ja II-faasin kirjallisuuspiikit. Mittauslämpötila 100°C.

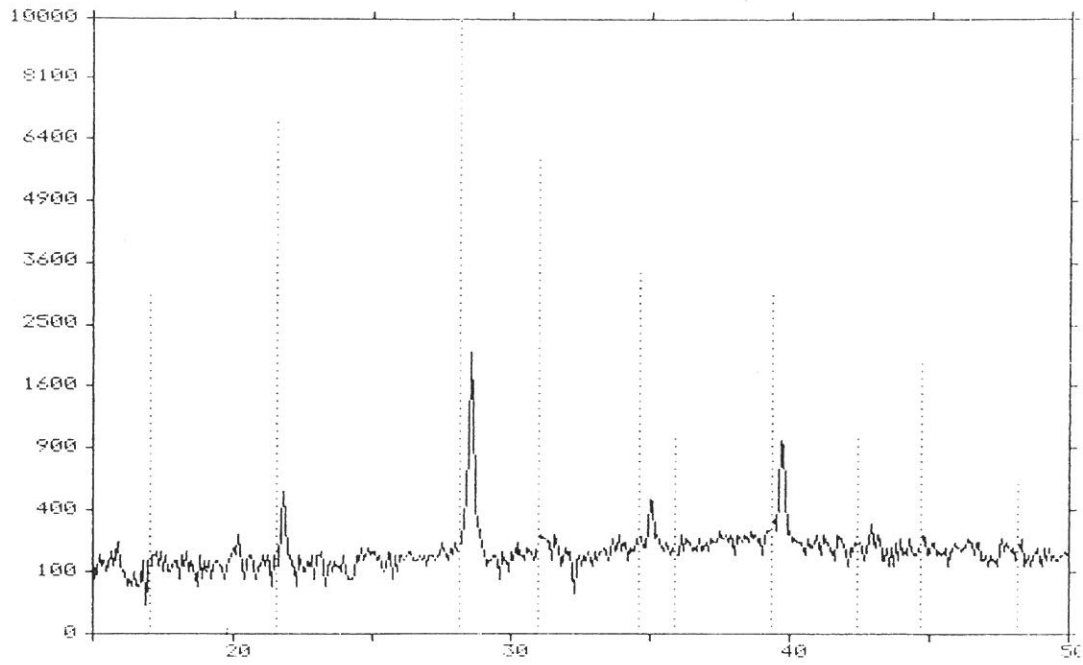


(a)

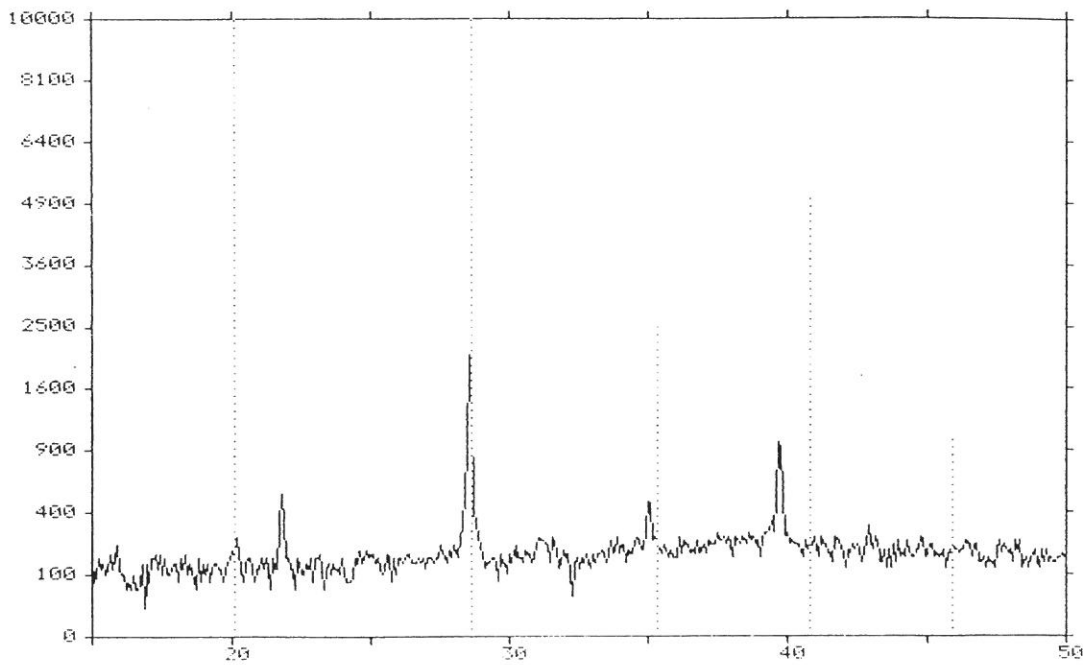


(b)

Kuva 3.38. RPD-kuvaaja 4. mittauksessa, (a) II- ja (b) I-faasin kirjallisuuspiikit. Mittauslämpötila 130°C.

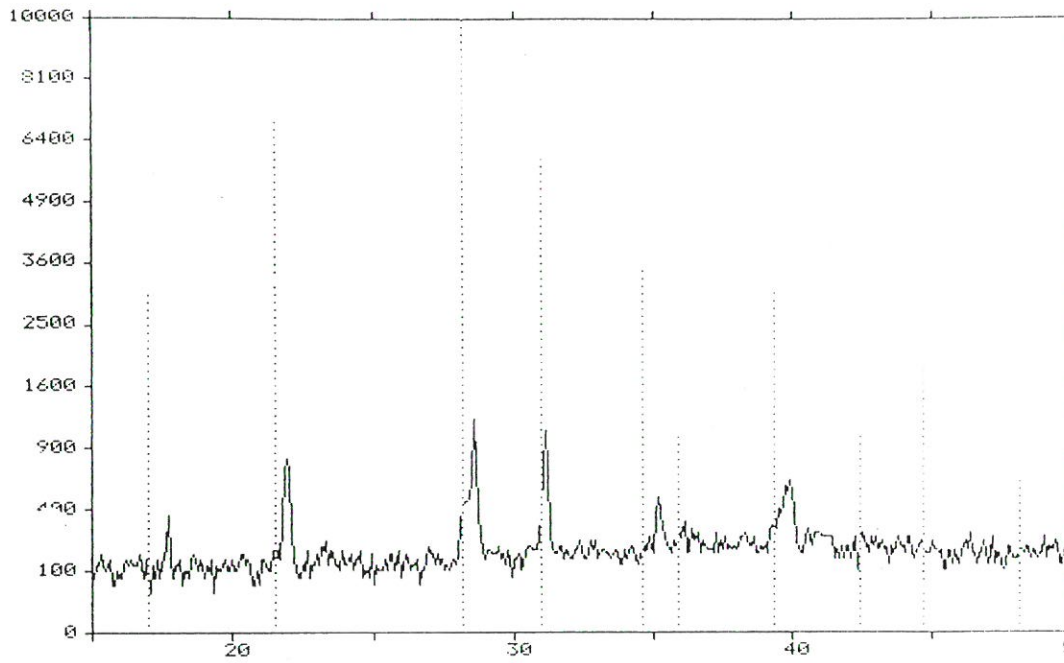


(a)

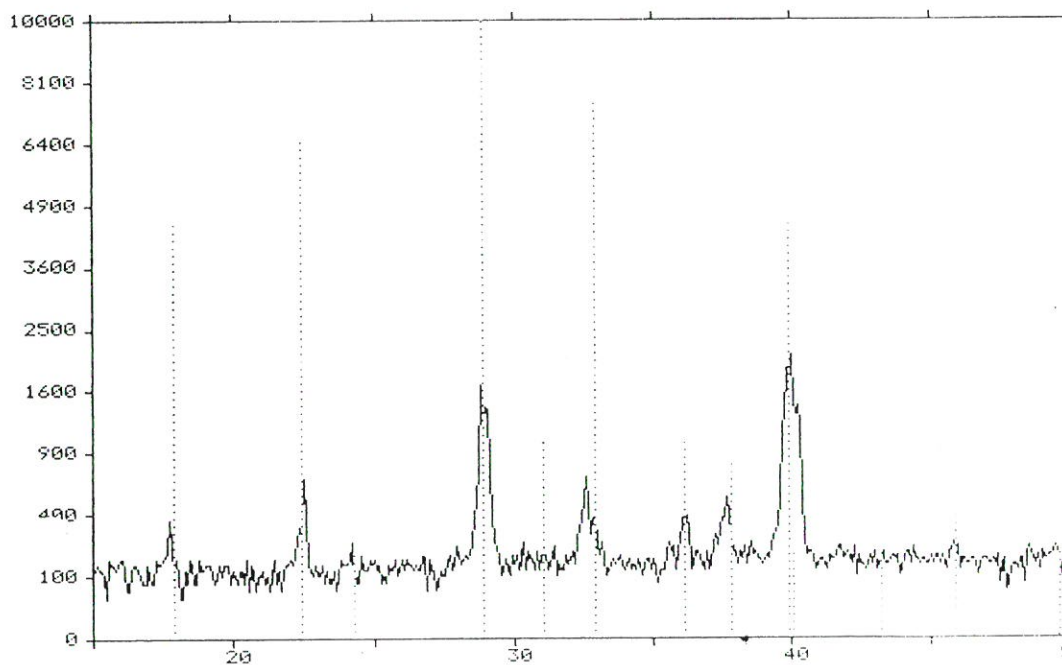


(b)

Kuva 3.39. RPD-kuvaaja 5. mittauksessa, (a) II- ja (b) I-faasin kirjallisuuspiikit. Mittauslämpötila 130°C.

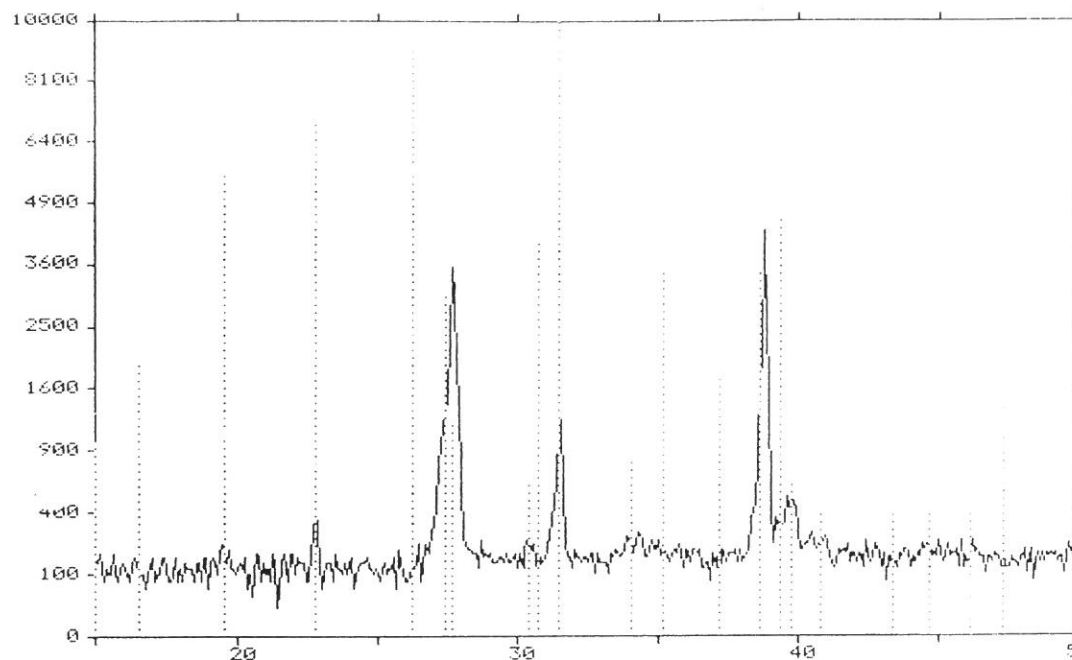


Kuva 3.40. RPD-kuvaaja 6. mittauksessa ja II-faasin kirjallisuuspiikit. Mittauslämpötila 67°C.

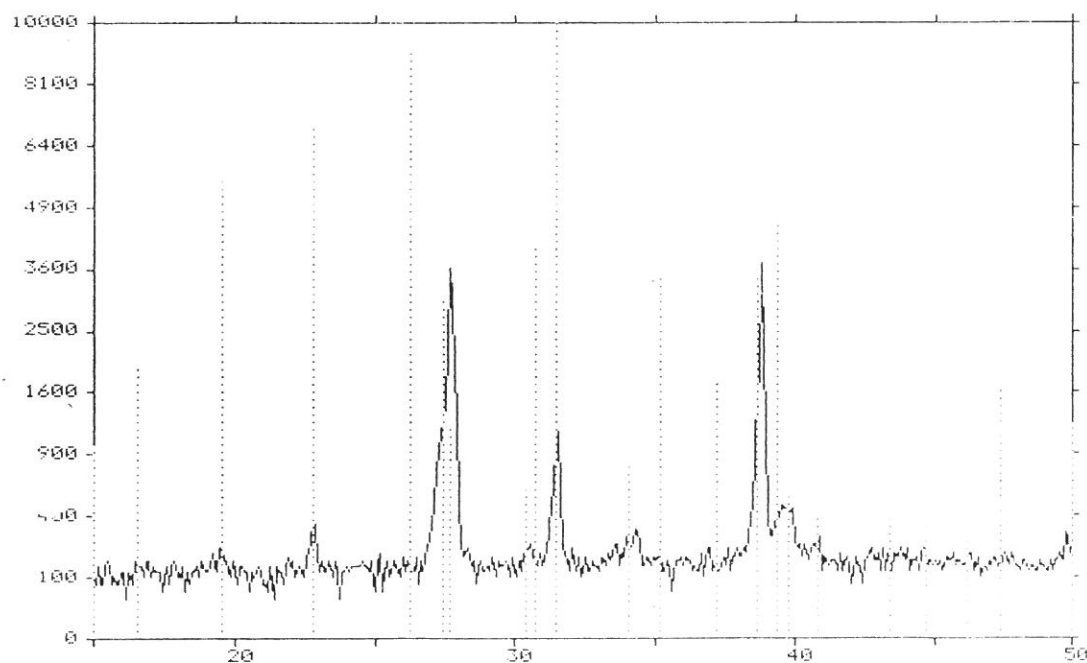


Kuva 3.41. RPD-kuvaaja 7. mittauksessa ja IV-faasin kirjallisuuspiikit. Mittauslämpötila 20°C.

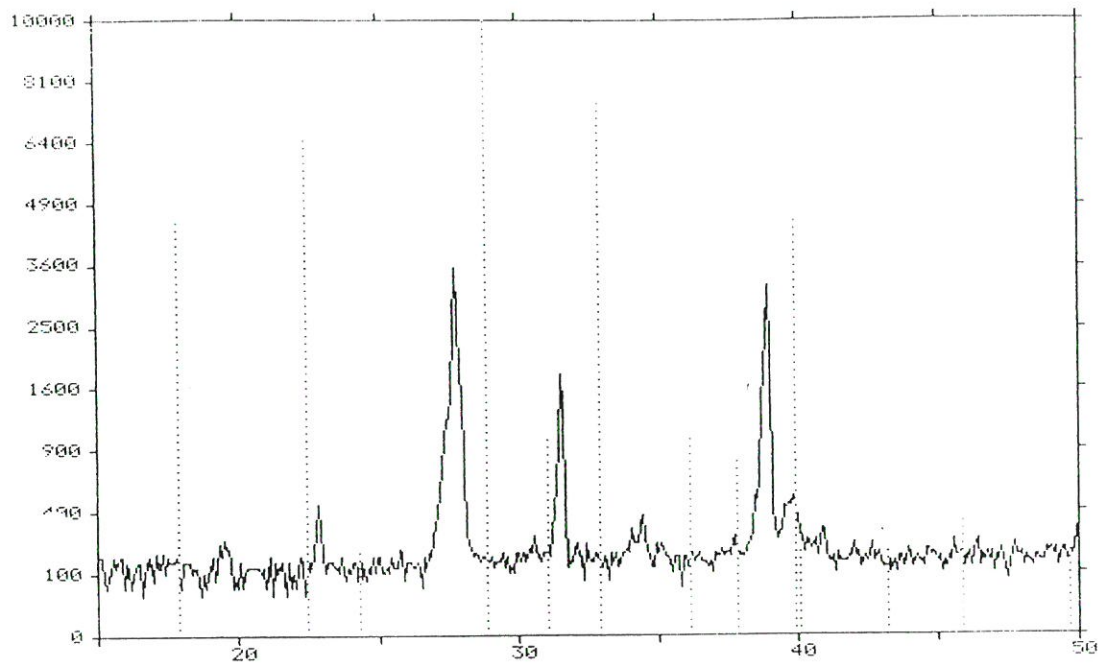




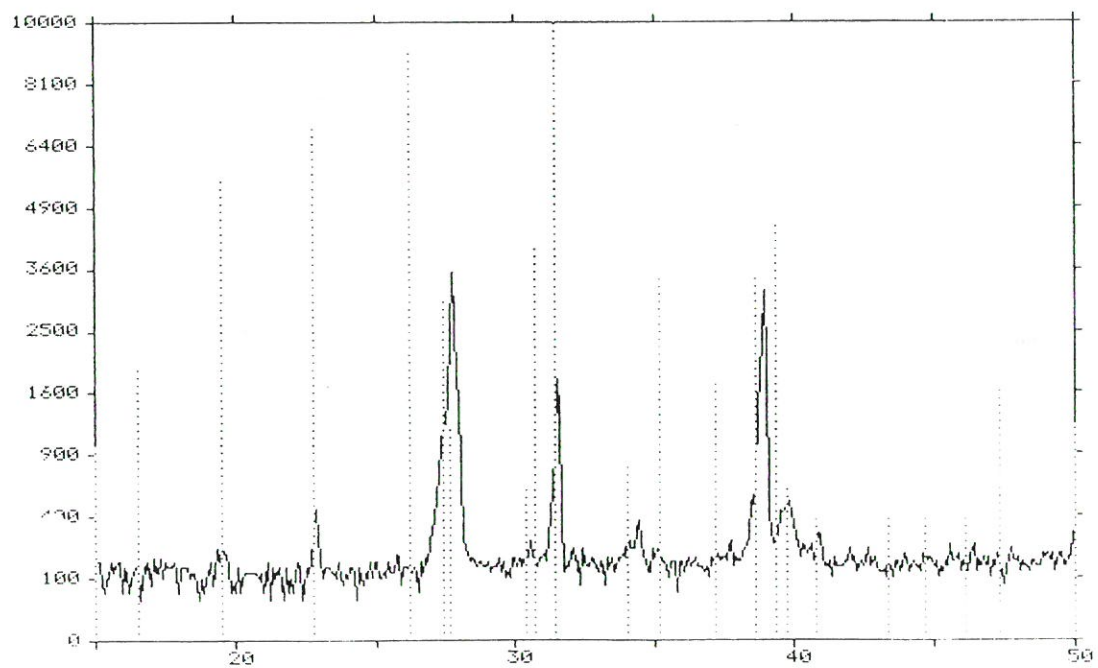
Kuva 3.42. RPD-kuvaaja 8. mittauksessa ja III-faasin kirjallisuuspiikit. Mittauslämpötila 67°C.



Kuva 3.43. RPD-kuvaaja 9. mittauksessa ja III-faasin kirjallisuuspiikit. Mittauslämpötila 67°C.

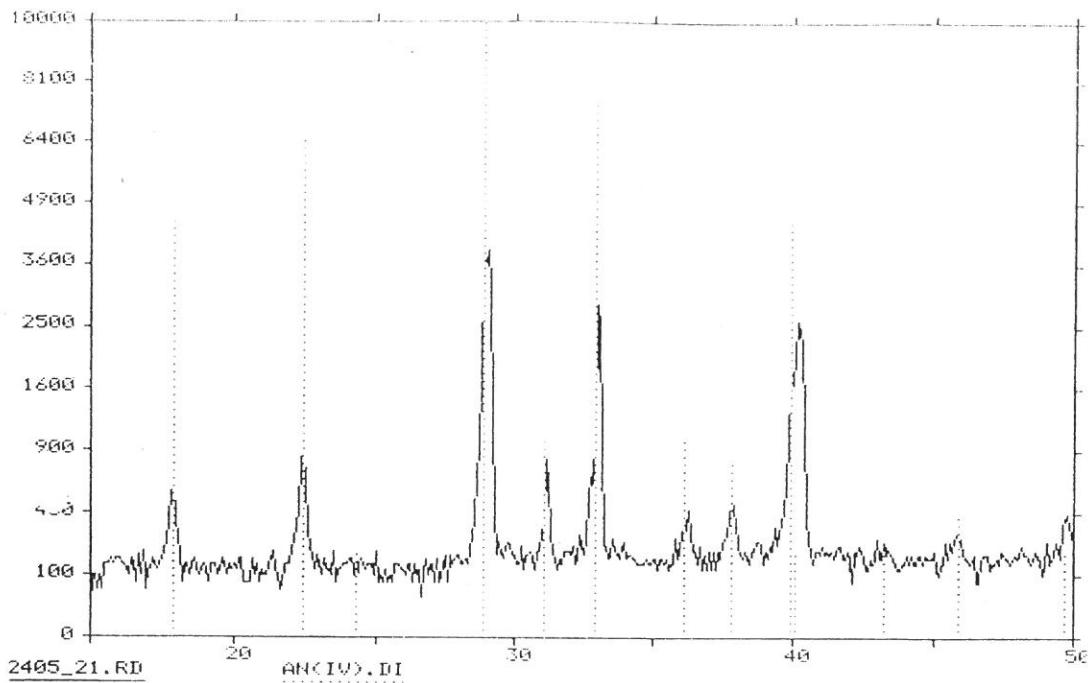


(a)



(b)

Kuva 3.44. RPD-kuvaaja 10. mittauksessa, (a) IV- ja (b) III-faasin kirjallisuuspiikit. Mittauslämpötila 20°C.



Kuva 3.45. RPD-kuvaaja 11. mittauksessa ja IV-faasin kirjallisuuspiikit. Mittauslämpötila 20°C.

### 3.4.2 DSC kineettisissä mittauksissa

Käytettävissä olleista menetelmistä RPD:m lisäksi DSC:lla voidaan tutkia ammoniumnitraatin faasitransitioiden kineetiikkaa. Menetelmiä on kaksi:

#### *i. Lämpötilaskannausmittaukset*

Lämpötilaskannausmenetelmässä mitataan normaali lämmitys- tai jäädytysmittaus. Yksittäisen mittauksen piikkien muodosta ja eri nopeuksilla suoritettujen mittausten tulosten perusteella voidaan päätellä transitioiden kineettisiä ominaisuuksia. Mittaukset eivät kerro tarkasti transitioiden nopeuksia tietyssä lämpötilassa, mikä olisi suotavaa verrattaessa reaktionopeuksia lannoitteella suoritettaviin lämpösyklitystesteihin. Testeissä transitiot tapahtuvat lämmitysvaiheen jälkeen isotermisesti.

## ii. Isotermiset mittaukset

Isotermisissä mittauksissa seurataan reaktion tapahtumista vakiolämpötilassa. Tällöin saadaan skannausmittausten lämpötila-akselin sijaan aika-asteikko, ja useiden eri lämpötilassa mitattujen kuvaajien perusteella voidaan myös päätellä transitionopeuksien lämpötilariippuvuus.

Kineettisten mittausten isotermisen DSC-menetelmän kehitystyö on niin alussa, että tuloksia ei vielä ole.

### 3.5 Epäjärjestäytymisen tutkiminen

Transitioreittien valintaan pidetään todennäköisenä syynä ammoniumnitraatin hienorakenteen eroja<sup>13</sup>. On esitetty, että ammoniumnitraatin IV- ja II-faasin järjestäytymisaste saattaa vaihdella termisen historian vaikutuksesta.

Shinnakan<sup>13</sup> mukaan IV  $\rightarrow$  III -transition kautta kulkevat näytteet muuttuvat IV  $\rightarrow$  II -transition kautta kulkeviksi, kun näytteet olivat koskemattomina riittävän kauan. Brownin ja McLarenin<sup>14</sup> esittämien transitiomekanismien perusteella voi ajatella mahdolliseksi, että ionit voivat olla erilaisilla orientoituneita IV-faasissa ja että näytteen terminen historia vaikuttaa orientaatioerojen syntyyn. Mekanismeja on kuvailtu kirjallisessa osassa. NMR-mittausten mukaan IV-faasissa ammoniumionit orientoituvat uudelleen lämpötilasta riippuvalla nopeudella<sup>15</sup>.

Edellä esitetyn kirjallisuuden ja näytteen ikään ja transitioreitin valintaan liittyviin havaintoihin perustuen esitettiin menetelmiä ammoniumnitraatin IV-faasin epäjärjestäytymisen toteamiseksi. Käytettävissä olleilla menetelmillä tehtiin joitakin alustavia kokeiluja ammoniumnitraatin hienorakenteen, termisen historian ja faasitransitioreitin valinnan keskinäisten suhteiden selvittämiseksi. Seuraavassa selostetaan tähän mennessä tehtyjä kokeita ja tutkimusten jatkosuunnitelmia.

### 3.5.1. RPD-tutkimukset

Vertaillaessa ammoniumnitraatin IV-faasin RPD-grammeja havaitaan, että  $2\theta = 43,3^\circ$  heijastus, jonka intensiteetti suurimmillaan on noin 15% suurimmasta heijastuksesta puuttuu joillakin näytteillä. Tutkittiin onko transitioreitin valinnalla ja tämän heijastuksen puuttumisella yhteyttä toisiinsa.

Valmistettiin yhteensä kuusi ammoniumnitraatinäytettä, joista mitattiin DSC 10-100-10°C ja RPD  $2\theta = 15-45^\circ$  vuorotellen kustakin kolme kertaa. Ensimmäinen DSC-näyte otettiin ennen RPD-mittauksia ja kaksi muuta RPD:lla mitatuista näytteistä. Kaikki näytteet olivat huonetilassa kuivattuja. Kosteus oli kaikissa sama noin 0,05%. Kosteus säilyi näytteen eri käsittelyvaiheissa vakiona.

Piikkien intensiteetit vaihtelevat kaikissa RPD-kuvaajissa satunnaisesti. Kuvassa 3.46 on kaksi äärimmäistä vaihtoehtoa.  $2\theta = 43,3^\circ$  heijastuksen intensiteetti ei korreloi IV  $\rightarrow$  II ja IV  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  II -reittien valinnan kanssa. Röntgensäteily siroaa vetyatomeista niin heikosti, että RPD:lla ei voida tutkia ammoniumnitraatin hienorakennetta ja mahdollista epäjärjestäytyneisyyttä. Epäjärjestys ei muuttane alkeiskopin parametreja niin paljon, että mittaus- ja laskutarkkuuden vaatimissa rajoissa voitaisiin havaita alkeiskopin mittojen muuttuneen.

### 3.5.2 $^1\text{H-NMR}$

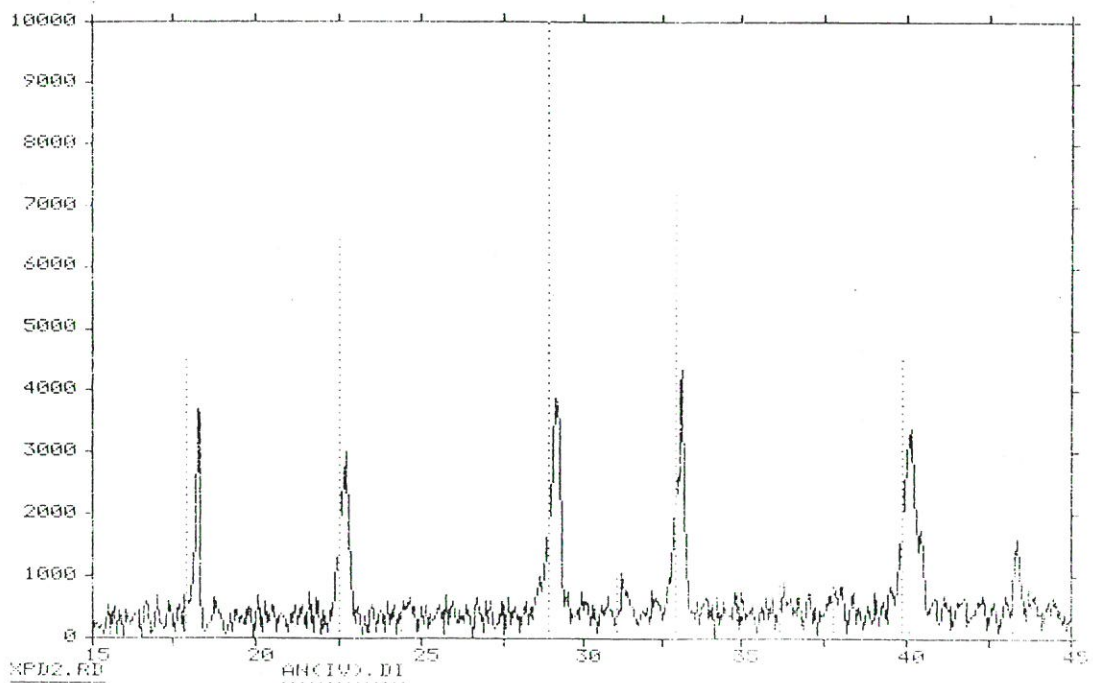
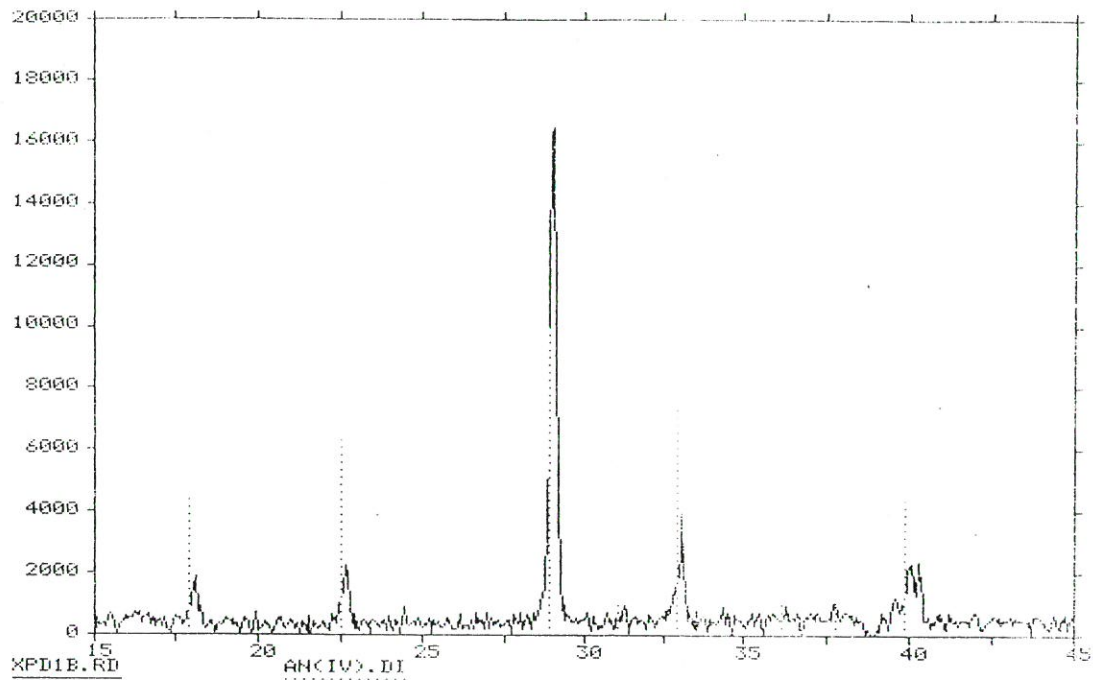
Kiinteän olomuodon NMR-spektrometria antaa tietoa yhdisteen jonkin alkuaineen atomien magneettisesta ympäristöstä. Ainoalla tavoitettavissa olleella kiinteän olomuodon NMR-laitteistolla voitiin mitata vain  $^1\text{H-NMR}$ -spektri. Mittaukset tehtiin kahdesta eri reitistä kulkevasta näytteestä.

Kuvassa 3.47 on IV  $\rightarrow$  II -reittiä kulkevan näytteen ja kuvassa 3.48 IV  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  II -reittiä kulkevan näytteen spektri. Eroa havaitaan 4,33 ppm:ssä olevan sivupiikin koossa. Kostutettaessa IV  $\rightarrow$  II -näytettä piikki kasvaa kuvassa 3.49, ja



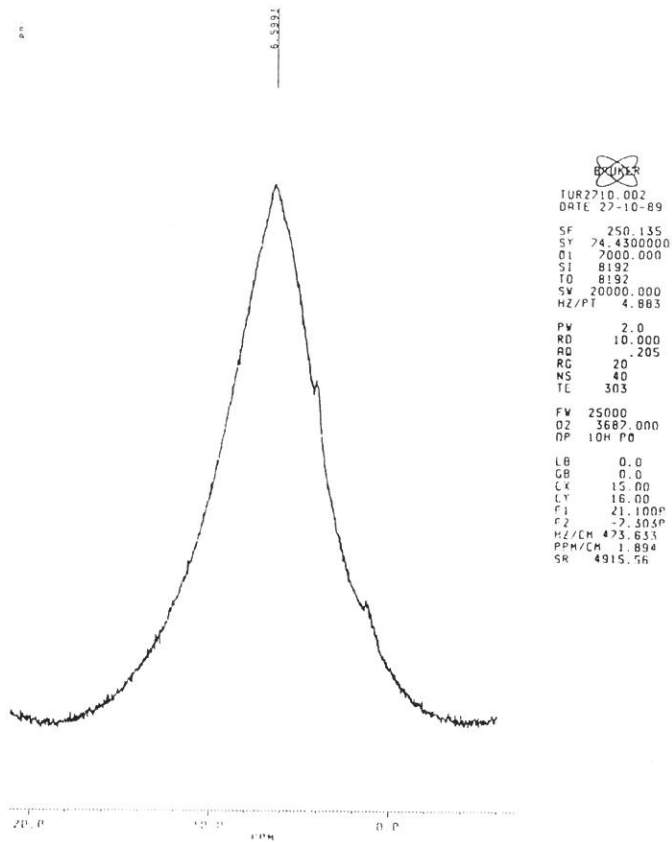
voidaankin päätellä sen johtuvan vedestä. Näytteen reitinvalinta ei muuttunut veden lisäämisen vaikutuksesta. Pieni piikki n. 0,9 ppm:ssa johtuu näytepitimestä.

Jos ammoniumnitraatilla on epäjärjestäytymisasteessa eroja, se ei rakennekuvien perusteella vaikuta oleellisesti vetyatomien magneettiseen ympäristöön. Ne ovatkin aina suunnilleen

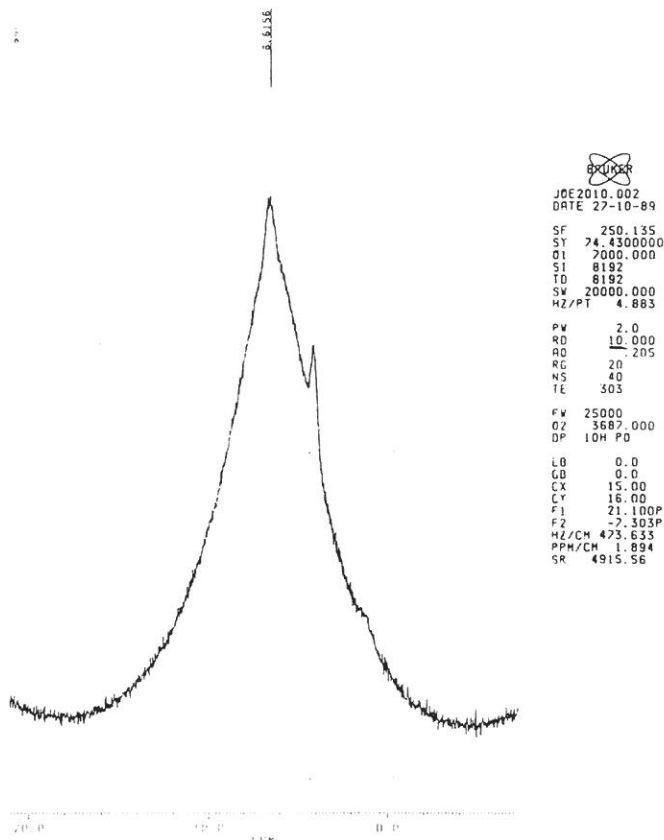


Kuva 3.46. Ammoniumnitraatin IV-faasin RPD-kuvaajaat. Intensiteetit poikkeavat toisistaan huomattavasti.





Kuva 3.47. Ammoniumnitraatin IV-faasin kiinteän olomuodon  $^1\text{H}$ -NMR-spektri. IV  $\rightarrow$  II -reittiä kulkeva näyte.

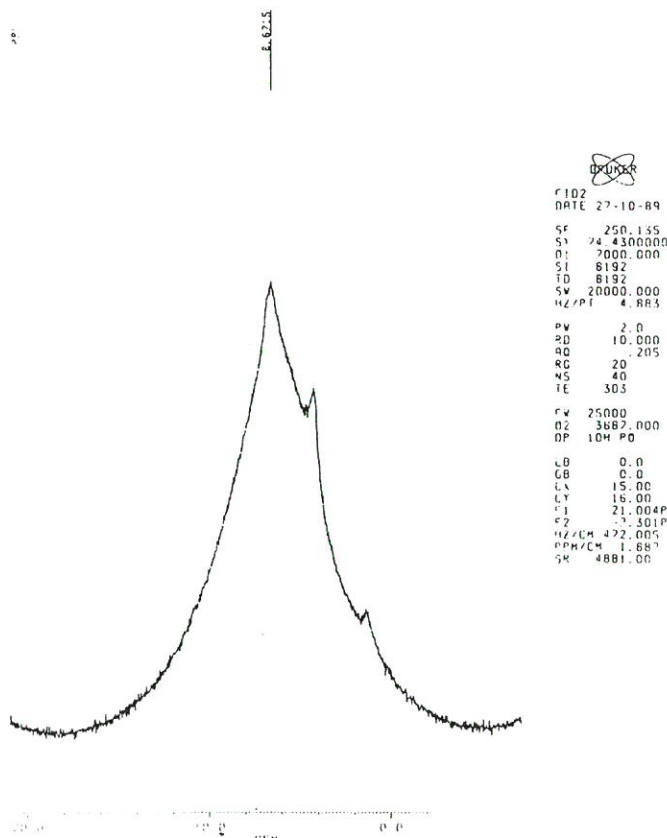


Kuva 3.48. Ammoniumnitraatin IV-faasin kiinteän olomuodon  $^1\text{H}$ -NMR-spektri. IV  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  II -reittiä kulkeva näyte.

samanlaisessa nitraati-ionin happiatomien ja ammoniumionin typpiatomien muodostamassa magneettisessa ympäristössä. Myös typpiatomien ympäristö säilyy rakenteiden muuttuessa lähes ennallaan. Vain pieni kemiallisen siirtymän muutos nitraatissa on odotettavissa. Tilanne on erilainen happiatomien kohdalla ja onkin oletettavaa, että jos rakenne-eroja on ne näkyvät paremmin  $^{17}\text{O}$ -NMR-spektrissä.

### 3.5.3. Mikrokolorimetrimittaukset

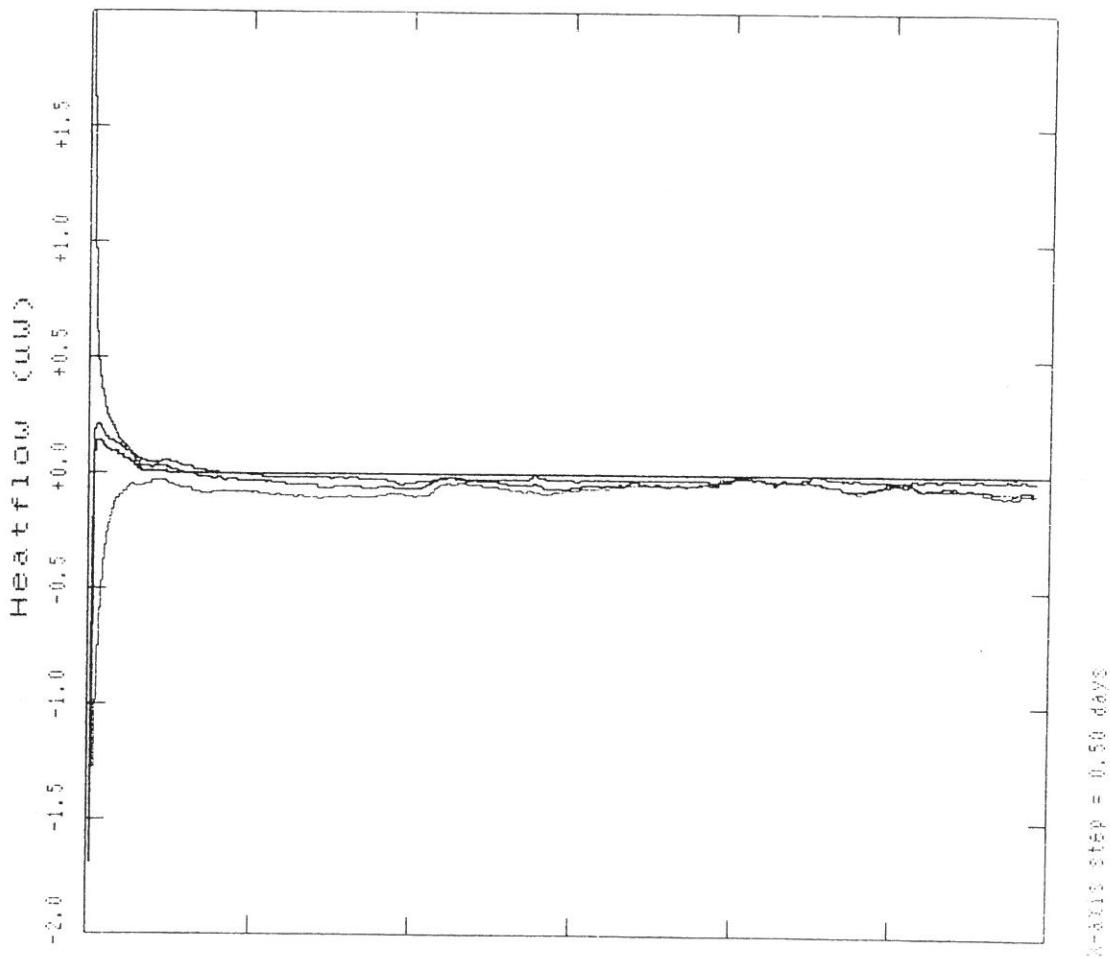
Epäjärjestäytymisen vähenemiseen liittyy esitettyjen teorioiden mukaan ionien uudelleenorientoitumista ja sidosten muodostumista. Näissä prosesseissa tapahtuu energian sitoutumista tai vapautumista, minkä tulisi näkyä kalorimetrimittauksilla. Kahta eri transitioreittiä kulkevaa näytettä seurattiin mikrokolorimetrillä 70 h 25°C:ssa. Kuvassa 3.50 on energiavirtaus ajan funktiona. Mittauksen alussa tapahtuneiden lämpötilan stabiloitumisheilahtelujen jälkeen kummankin näytteen molemmat rinnakkaisnäytteet asettuivat kaikki samaan energiavuon tasoon ts. niissä ei tapahtunut havaitta-



Kuva 3.49. Ammoniumnitraatin IV-faasin kiinteän olomuodon  $^1\text{H}$ -NMR-spektri. IV  $\rightarrow$  II -reittiä kulkeva kostutettu näyte.

via reaktioita. Mittauksen jälkeen todettiin reitinvalinnan säilyneen entisellään.

Mittausmenetelmä on kalorimetrisistä menetelmistä herkin. Koejärjestelyssä oli vikana se, ettei IV -> III -> II -reit- tiä kulkeva näyte muuttunut mittauksen aikana IV -> II - reittiä kulkevaksi. Toisaalta muutokseen tarvittava aika on niin pitkä, ettei muutos välttämättä aiheuta mitattavissa olevaa energiavirtausta ympäristön ja näytteen välillä.

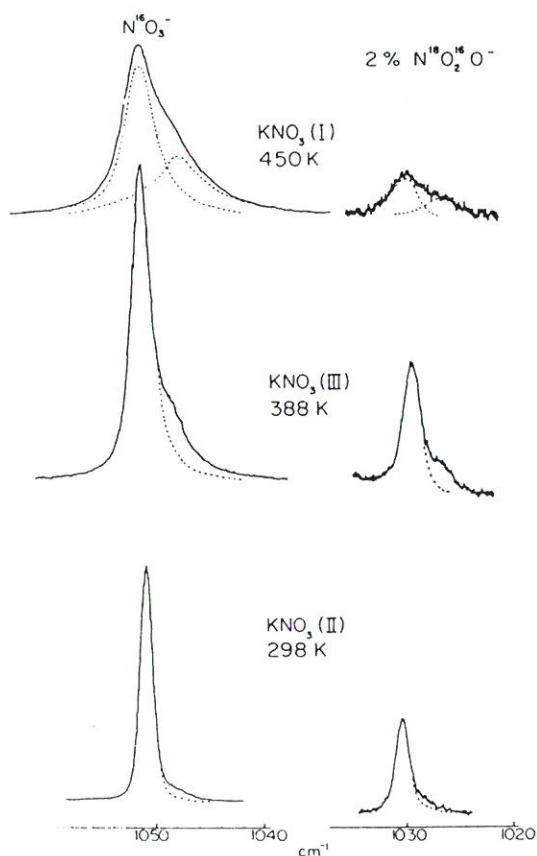


Kuva 3.50. Mikrokalorimetrimittaukset. Eri kuvaajat edusta- vat kahdesta eri reittiä kulkevasta näytteestä otettuja kahta rinnakkaisnäytettä. Erilaisten näytteiden kuvaajat kulkevat ristiin.

### 3.5.4 Raman-tutkimukset

Brookerin<sup>16</sup> sekä Tangin ja Torrien<sup>17</sup> Raman-spektroskooppisten mittausten perusteella on aloitettu ammoniumnitraatin Raman-tutkimukset. Brooker on esittänyt, että useilla nitraattiyhdisteillä on todennäköisesti nitraatti-ionin epäjärjestäytymisestä johtuvia eroja samankin faasin hienorakenteessa. Kuvassa 3.51 on kaliumnitraatin I-, II- ja III-faasien Raman-spektrejä, joissa on nähtävissä pääpiikin kyljessä pieni piikki. Ammoniumnitraatilla on havaittu vastaavanlainen ilmiö; esim. IV-faasissa  $1043.1 \text{ cm}^{-1}$ :ssa olevalla piikillä on rinnallaan noin  $1038 \text{ cm}^{-1}$ :ssa pienempi piikki. Piikkien intensiteettisuhde on alle 0.03, joten pienemmän piikin havaitseminen on ollut vaikeaa.

Tang ja Torrie ovat havainneet IV-faasissa noin  $60 \text{ cm}^{-1}$ :ssa piikin, joka ei näkynyt kaikissa mittauksissa. Mittausten välillä oli lämmitetty ja jäähdytetty ja ilmeisesti joskus myös vaihdettu näytteitä<sup>17</sup>. Selitystä piikin esiintymisen vaihteluille ei osattu antaa.



Kuva 3.51. KNO<sub>3</sub>:n Raman-spektrejä<sup>16</sup>.

Raman-mittauksissa oli tarkoituksena verrata spektrien edellä esitettyjä ominaisuuksia faasitransitioissa erilailla käytettyjen näytteenäytteiden kesken. Mittauksissa HY:n fysiikan laitoksella saavutettiin parhaimmillaan noin  $10 \text{ cm}^{-1}$ :n viivanleveys. Brookerin kaksoispiikki  $1040 \text{ cm}^{-1}$ :n ympäristössä on noin viiden aaltoluvun etäisyydellä ja pienemmän piikin intensiteetti on hyvin pieni. Erotuskyky ei siis riittänyt. Kun käytetty spektrometri lisäksi antaa laitteesta johtuvan virheheijastuksen juuri Tangin ja Torrien  $60 \text{ cm}^{-1}$ :ssa, eivät Raman-mittaukset tällä laitteistolla johtaneet tuloksiin. Työstä kirjoitetaan tarkempi selostus<sup>18</sup>.

## 4 TYÖN YHTEENVETO

### 4.1 Epäjärjestäytyminen

Ammoniumnitraatin kidefaasitransitioiden reitinvalinnan voi päätellä johtuvan näytteen järjestäytymisasteesta. Tätä tukevat kirjallisuudessa esitetyt havainnot, joita on useassa kohdassa jo aikaisemmin referoitu. Tämän lisäksi on tutkimustyössä havaittu useiden sellaisten tekijöiden, joiden yleisesti tiedetään vaikuttavan kiteiden järjestäytymisasteeseen, vaikuttavan faasitransitioreitin valintaan. Järjestäytymisasteen voi katsoa olevan yhteydessä heteroionisen kytkeytymisen voimakkuuteen. Voimakkuus liittyy O...H-sidosten vahvuuteen ja määrään.

Reitinvalintaan vaikuttavat tekijät voidaan jakaa kahteen luokkaan: terminen historia ja lisäkomponentit.

#### *i. Terminen historia*

Kiteen terminen historia alkaa kiteytymishetkestä. Tämän jälkeen vallitsevat lämpötilat vaikuttavat ammoniumnitraatin järjestäytymisasteeseen. Vakio lämpötila vahvistaa heteroionisen kytkeytymistä, jolloin järjestys kasvaa. Lämpötilan vaihtelu helpottaa epäjärjestäytymisen muodostumista.

#### *ii. Lisäkomponentit*

Lisäkomponentit voivat olla epäpuhtauksia, liuotinjäämiä tai lannoitteiden lisäaineita. Vieraan yhdisteen joutuminen kiteeseen pääsääntöisesti heikentää ionien välistä kytkeytymistä ja näin lisää epäjärjestäytymistä. Ilmeisesti veden järjestäytymisaste hilassa vaihtelee, mihin vaikuttaa ainakin näytteen terminen historia.



## 4.2 Kinetiikka

Kirjallisuus ja suoritetut vähäiset kineettisen mittaukset tukevat teoriaa, jonka mukaan lannoitteiden stabiloiminen voi perustua III  $\rightarrow$  IV -transition hidastamiseen niin paljon, että se ei tapahdu täydellisenä joissain tietyissä olosuhteissa. Tämä voi tapahtua joko liessäineiden avulla tai vaikuttamalla mekaanisesti ammoniumnitraatin järjestäytymisasteeseen näytteen valmistusvaiheessa. Vaikka ei toistaiseksi ole täysin selvää, mikä on transitionopeuksien ja epäjärjestäytymisen suhde, voidaan olettaa IV  $\rightarrow$  III -transition hidastuvan ja III  $\rightarrow$  IV -transition nopeutuvan järjestäytymisasteen lisääntyessä.

## 4.3 Jatkotutkimuksen tarve

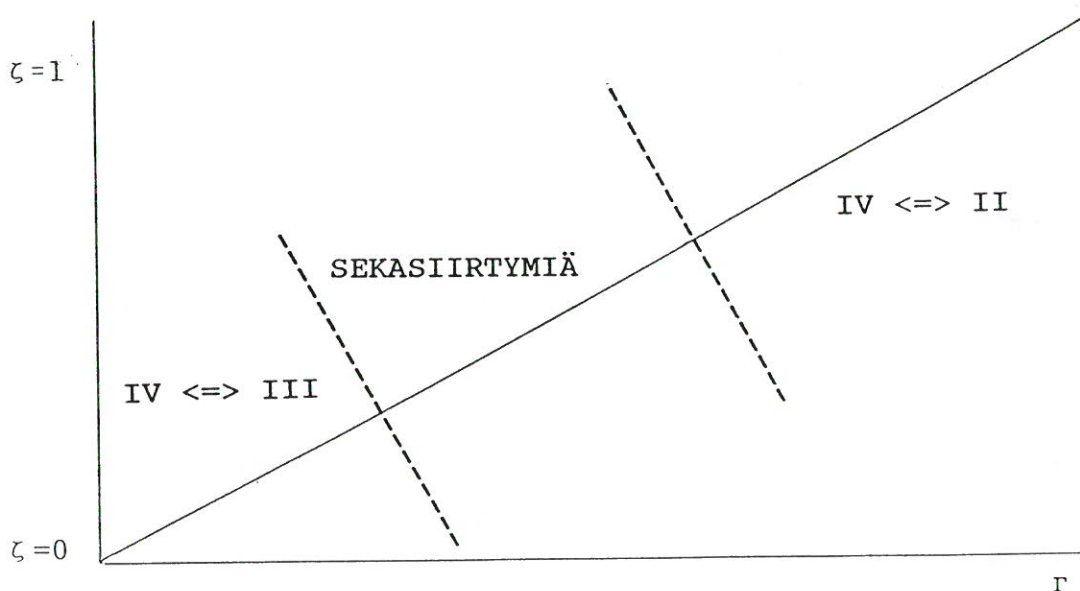
Epäjärjestäytymisasteen eli heteroionisen kytkeytymisen voimakkuuden mittaamiseksi ei toistaiseksi ole löydetty sopivaa menetelmää. Aiemmin on viitattu Raman- ja NMR-tutkimuksiin, joilla on havaittu viitteitä esim. IV-faasin epäjärjestäytymisestä. Tutkimuksissa ei ole verrattu transitioreitin valinnan suhdetta mahdollisiin hienorakenteen eroihin.

IV-faasin rakenteessa huomionarvoinen seikka on se, että N-H...O...H-N -ketjuissa vain yksi nitraatin happiatomi on sitoutunut ammoniumin vetyihin. Jos epäjärjestäytyminen vaikuttaa näiden sidosten määrään, muodostuu O...H-siltoja useamman nitraatin hapen ja vetyjen välille. Tämän tulee vaikuttaa hapen kemialliseen siirtymään. Jos näin on, on järjestäytyneen IV-faasin  $^{18}\text{O}$ -NMR-spektrissä kaksi erillistä piikkiä, jotka epäjärjestäytymisen lisääntyessä ääritapauksessa sulautuvat yhdeksi. Vastään saattaa tulla kuitenkin laitteiston erotuskyky.

tymistä onkin tutkittu nimenomaan Ramanilla. Myös aikaisemmin selvitettyt Raman-mittaukset vaativat uusintamittauksia.

Faasitransitioiden nopeuksien mittaamiseksi on kehiteltävä menetelmä, jolla voidaan määrittää riittävällä tarkkuudella transiioille reaktionopeusvakiot. Laitteena tulee kysymykseen lähinnä DSC.

Kuvassa 4.1 on visualisoitu epäjärjestäytymisasteen  $\zeta$  ja jonkin mitattavissa olevan näytteen käsittelyyn liittyvän ominaisuuden  $\Gamma$  välinen yhteys. Epäjärjestäytymisen mittana voi kuvitella toimivaksi nitraattihapen kemiallisen siirtymän muuttumisen tai heteroionisen kytkeytymisen voimakkuuden. Näytteen käsittelyyn liittyvä ominaisuus voisi olla esim. kosteuden muutos, jäähtytysnopeus tai lisäainepitoisuus - yleensä jokin tekijä, jonka tiedetään vaikuttavan järjestäytymisasteeseen. Näin saatavan kuvaajan vasemmassa laidassa, missä epäjärjestys on vallitseva ( $\zeta = 0$ ), tapahtuu IV  $\Leftrightarrow$  III -transiitioita. Kuvaajan toisessa laidassa vallitsee suuri järjestys ( $\zeta = 1$ ) ja transiitiot ovat IV  $\Leftrightarrow$  II -transiitioita. Näiden alueiden välissä tapahtuu näitä kumpiakin sekä erilaisia sekasiirtymiä.



Kuva 4.1. Ammoniumnitraatin järjestäytymisasteen ja näytteen käsittelyn kuvitteellinen suhde. Kuvaan merkitty eri järjestäytymisasteilla odotettavissa olevat faasitransitiot.

1. *Lange's handbook of chemistry*, Dean, J.A., (Ed.), 13rd Ed., McGraw-Hill, New York, 1987
2. Supplement to Mellor's comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, Vol. VIII, Supplement II, "N", Part 1, Longmans, Lontoo, 1964.
3. *Vogel's textbook of quantitative analysis*, 4th ed., Longman, Lontoo, 1978.
4. *Nitric acid and fertilizer nitrates, Fertilizer science and technology series - Volume 4*, Keleti, C., (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1985.
5. *PC Series DSC 7, Differential Scanning Calorimeter, Operator's Manual*, Perkin Elmer, 1990.
6. *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Ammonium, Lieferung 1., System Nummer 23, Verlag Chemie, Weinheim, 1936.
7. PC-APD Software for Automated Powder Diffraction, PW 1877, Operation Manual, PHILIPS, Netherlands, 1987.
8. *Differential Scanning Calorimetry*, McNaughton, J.L., Mortimer, C.T., Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, 1975.
9. Langfelderova, H. & Ambrovic, P., Study of the influence of experimental conditions on the course of the DSC curve of ammonium nitrate (20-140°C), *Thermochim. Acta*, 56(1982)385-389.
10. Nagatani, M., Seiyama, T., Sakiyama, M., Suga, H. & Seki, S., Heat capacities and thermodynamic properties of ammonium nitrate crystal phase transitions between stable and metastable phases, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40(1967)1833-1844.
11. Jäger, L. & Hegner, P., *Discussion of quality criteria used, Quality of solid fertilizers*, Kappale 5., Publishing House of Technical Literature, Prague, 1987.
12. Kestilä, E., *Kuivausaineperiaatteella toimivien MgO, CaO, dikaliitin ja erilaisten zeoliittien vaikutus NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>:n stabiilisuuteen ja valmiin lannoitteen stabiilisuuden tutkimus*, Erikoistyö, Jyväskylän yliopisto, 1990.
13. Shinnaka, Y., On the metastable transition and the crystal structure of ammonium nitrate (tetragonal modification), *J. Phys. Soc. Japan*, 11(1956)393-396.
14. Brown, R.N. & McLaren, A.C., On the mechanism of the thermal transformations in solid ammonium nitrate, *Proc. Roy. Soc.*, 266A(1962)329-343.

15. Riggin, M.T., Knispel, R.R. & Pintar, M.M., *J. Chem. Phys.*, **56**(1971)2911.
16. Brooker, M.H., Raman evidence for thermally disordered energy states in various phases of ionic nitrates, *J. Chem. Phys.*, **68**(1978)67-73.
17. Tang, H.C. & Torrie, B.H., Raman study of ammonium nitrate and ammonium nitrate-d<sub>4</sub>-250-420K, *J. Phys. Chem.Solids*, **38**(1977)125-138.
18. Kestilä, E. & Harju, M., *Kiteisten ammonium- ja litiumnitraatin Raman-tutkimus*, Erikoistyö, Jyväskylän yliopisto, 1990.



