

Н. Ю. ИКОРНИКОВА, В. М. ЕГОРОВ, А. Р. ВАСЕНИН

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ *PTFC*-ДИАГРАММЫ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ ХЛОРИДА АММОНИЯ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 22 V 1969)

Водные растворы хлористого аммония — наиболее сильные растворители, широко используемые в гидротермальном синтезе, как среды для выращивания кристаллов. В природных термальных водных растворах

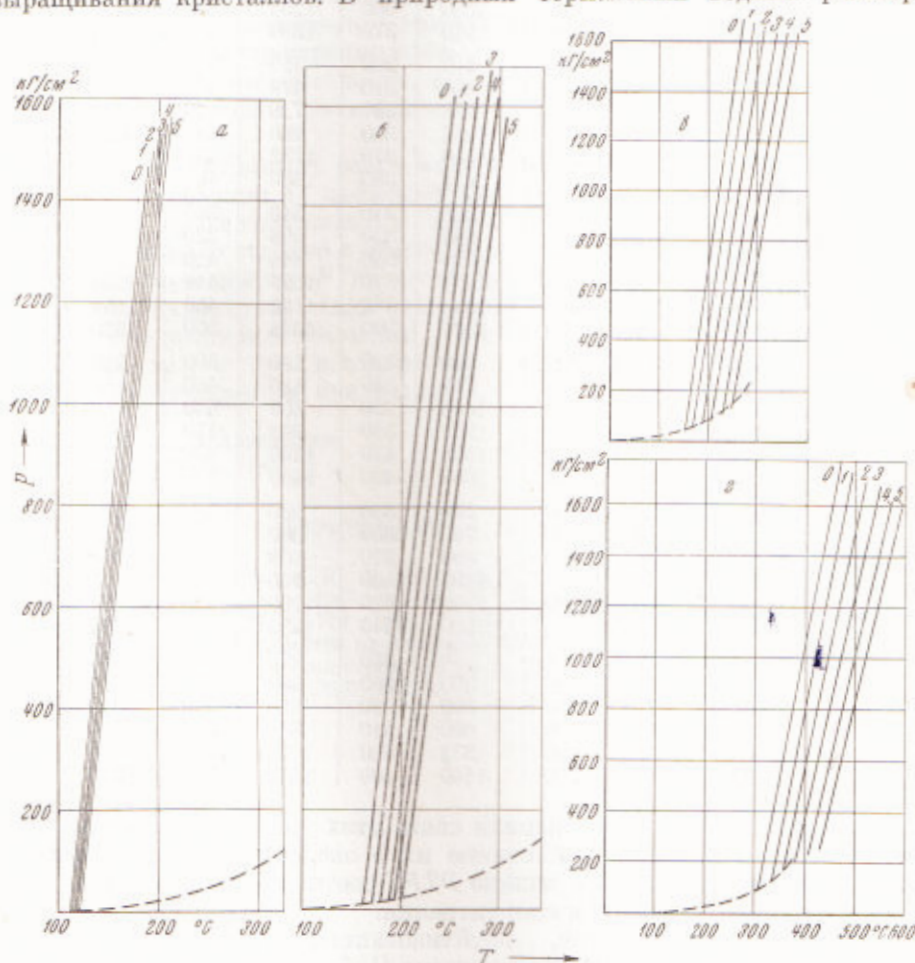


Рис. 1. Изохоры водных растворов хлорида аммония. Цифры у изохор обозначают моляльные концентрации. Пунктиром показана кривая кипения воды. Коэффициенты заполнения: *a* — 0,95, *b* — 0,90, *c* — 0,80, *d* — 0,70%

хлорид аммония, вероятно, тоже играет немаловажную роль, если принять во внимание хотя бы анализы, публикуемые Уайтом (4), обнаружившим катион аммония в глубинных хлоридных гидротермах в США (Йеллоустон-

Таблица 1

PTFC-соотношения в системе $H_2O - NH_4Cl$

С, м	F = 95%		F = 90%		F = 80%		F = 70%	
	T, °C	P, кг/см ²	T, °C	P, кг/см ²	T, °C	P, кг/см ²	T, °C	P, кг/см ²
0,5			180	220			340	300
			190	400	290	440	360	500
			200	576	300	578	380	711
			220	928	320	848	400	923
			240	1288	340	1119	420	1124
			260	1642	360	1396	450	1440
1			200	498	280	200	342	200
	137	420	210	680	300	471	370	484
	156	770	219	844	320	731	400	788
	160	840	238	1180	340	988	420	997
	173	1060	250	1300	360	1252	440	1200
	190	1380	260	1540	370	1380	460	1400
1,5			200	410	300	350	330	486
			210	604	310	476	400	684
			230	936	330	728	420	878
			250	1282	350	980	440	1072
			260	1440	370	1232	450	1170
			270	1618	380	1360	460	1270
2			200	340	310	340	360	200
	134	320	210	532	330	596	320	486
	146	520	230	1030	350	844	420	770
	167	900	250	1194	370	1096	440	960
	170	960	260	1344	380	1192	460	1151
	190	1320	270	1526	390	1348	500	1520
3			220	548	320	240	390	280
	150	560	230	717	340	480	410	460
	160	740	250	1048	350	600	430	640
	180	1100	270	1352	380	968	470	1000
	190	1280	280	1500	410	1340	490	1180
	200	1452	290	1668	420	1460	510	1360
4			230	590	340	260	420	348
	145	440	240	740	350	380	440	520
	157	650	250	888	370	608	460	700
	170	880	270	1193	400	960	490	960
	181	1060	280	1340	420	1200	520	1212
	190	1220	290	1500	440	1432	540	1384
5					360	272	430	660
	147	444	220	300	380	500	470	580
	163	710	240	600	390	620	500	828
	170	840	260	900	410	840	520	1000
	178	970	290	1332	430	1072	540	1160
	200	1340	300	1490	460	1412	560	1320

парк и Калифорния). Несомненная связь этих растворов с природными гидротермами и широкое применение их в экспериментальных исследованиях делают необходимым знание *PTFC*-соотношений в широких пределах температур, давлений и концентраций.

Частичные исследования, опубликованные Н. А. Самойлович, Ж. В. Новожиловой и Л. Н. Хетчиковым (1, 2, 5), относятся к растворам только двух концентраций (2 и 10 вес. %) и охватывают параметры в пределах 100—350° и 100—500 кг/см² (при коэффициентах заполнения 0,75—0,9) *.

Нами изучены *PTFC*-зависимости для растворов хлорида аммония с концентрациями 0,5; 1; 1,5; 2; 3; 4; 5м, в интервале температур от 200 до 600°

* Эти значения приводятся без учета термического и барического расширений и с публикуемыми нами данными сопоставлены быть не могут.

и давлений от 200 до 1600 кг/см², при коэффициентах заполнения 0,95; 0,9; 0,8; 0,7.

Методика работы нами подробно описана в статье, посвященной изучению *PTFC*-соотношений растворов хлоридов Li, Na, K, Cs (3). Можно лишь добавить, что опыты проводились в автоклавах, футерованных коррозионностойким титановым сплавом СТ-1, и что точность поддержания температуры при проведении опытов была на порядок выше ($\pm 0,1^\circ$). В данном исследовании относительная ошибка эксперимента составляла 1—2% (в опытах с коэффициентами заполнения 0,7 и 0,8) и доходила до 4% (в опытах с коэффициентами заполнения 0,9—0,95).

Полученные данные с поправками на термическое и бариметрическое расширение сведены в табл. 1 и демонстрируются диаграммами (рис. 1) в координатах *PT*.

Можно отметить следующие особенности диаграмм:

1. Изохоры, построенные для растворов хлоридов аммония, по мере возрастания концентрации соли располагаются в области все более высоких температур; угол наклона изохор к оси температур при этом уменьшается. Отмечено закономерное возрастание давления ($T = \text{const}$) обратно пропорционально концентрации соли.

2. С возрастанием плотности (коэффициента заполнения) интервал температур, в котором располагается семейство изохор, сокращается, а dP/dT возрастает.

3. На всех диаграммах расстояния между изохорами разных концентраций (с интервалами 1) примерно одинаковы. Сближение изохор не наблюдается, в противоположность тому, что имело место на диаграммах $H_2O - LiCl$ и было связано с образованием гидратных комплексов.

Публикуемые данные *PTFC*-соотношений могут быть использованы для расчета параметров (давление, удельный объем) в системе $H_2O - NH_4Cl$ как в экспериментальных работах по гидротермальному синтезу кристаллов, так и при исследовании минералообразующих растворов, включенных в природные кристаллы.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
19 V 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. А. Самойлович, Ж. В. Новожилова, Сборн. Минералогическая термометрия и барометрия, «Наука», 1965, стр. 67. ² Н. А. Самойлович, Л. Н. Хетчиков, Зап. Мин. общ., 97, 6, 719 (1968). ³ Н. Ю. Икорникова, В. М. Егоров, Сборн. Гидротермальный синтез кристаллов, «Наука», 1968, стр. 58. ⁴ D. E. White, Economic Geology, Fiftieth Anniversary, Part 1, 1955, p. 99. ⁵ Л. А. Самойлович, Л. Н. Хетчиков, ДАН, 180, № 6 (1968).