

GENS-YS 69-0091

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ
ФИЗИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

SEP 24 1969

Том XLIII

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

3

МОСКВА · 1969

УДК 541.17

СЖИМАЕМОСТЬ И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА АДАМАНТАНА
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Ю. С. Генштафт, Л. В. Ларионов

Genshaft

Измерениями по методу смещения поршня получены изотермические данные по сжимаемости адамантана до давлений 25 кбар при 23 и 104° С. Вычислено изменение под давлением температурного коэффициента объемного расширения β , с увеличением давления β уменьшается. Вычислены теплоемкость при постоянном объеме C_V и постоянная Грюнайзена γ : $C_V \simeq 39 \text{ кал} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$, $\gamma = 1,2$.

В интервале температур от -70 до 270° С построена фазовая диаграмма адамантана.

В последние годы был синтезирован ряд углеводородных соединений, характеризующихся высокосимметричными структурами. Эта структурная особенность приводит к тому, что упомянутые углеводороды сильно отличаются по своим физическим свойствам от обычных органических веществ; в частности, они имеют необычайно высокие для углеводородов температуры плавления и плотности [1, 2].

Наиболее изученным и легкодоступным из этой группы соединений является адамантан. Последнее обстоятельство и предопределило выбор объекта для настоящих исследований.

В данной работе сообщаются экспериментальные данные по изотермической сжимаемости при давлениях до 25 кбар и температурах 23 и 104° С и по фазовому превращению адамантана в интервале температур -70 ÷ ÷ 270° С до давлений 30 кбар.

Экспериментальная часть

Методика. Эксперименты проводились по методу смещения поршня; аппаратура и метод исследования сжимаемости и фазовых превращений подробно описаны в [3-5]. Образцы приготавливались прессованием порошка адамантана в таблетки высотой 5-7 и диаметром ~5 мм. Таблетки помещались в пьезометр без использования какой-либо пластичной среды, передающей давление, так как вещество обладает незначительным трением и само достаточно пластично.

Результаты экспериментов. Прделанные эксперименты позволили определить изотермическую сжимаемость адамантана при 23 и 104° С. В таблице представлены значения $(\Delta V / V_0)$, рассчитанные по уравнению (4) работы [4] (ΔV — изменение объема при изменении давления от атмосферного до значения p , V_0 — объем при атмосферном давлении). Три независимые серии опытов проведены при 23 и 24° С, результаты которых представлены в первых трех столбцах таблицы. В четвертом столбце приведены данные $(\overline{\Delta V} / V_0)$, представляющие собой средние значения по данным первых трех столбцов. В последнем столбце приведены данные $(\Delta V / V_0)$, полученные при 104° С. Значение V_0 при этой температуре рассчитывалось исходя из величины V_0 при 23° С и температурного коэффициента объемного расширения адамантана $4,4 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ [6]. При 23° С в адамантане наблюдается фазовое превращение $I \rightleftharpoons II$ при давлении

4,66 кбар; среднее относительное изменение объема, сопровождающее превращение $(\delta\bar{V}/V_0)_{23^\circ\text{C}} = 0,0195$. При 104°C превращение происходит при давлении 9,55 кбар, относительное изменение объема $(\delta\bar{V}/V_0)_{104^\circ\text{C}} = 0,0155$.

Средняя плотность прессованных образцов при 23°C после многократных обжиганий до 30 кбар составляет $1,07\text{ г/см}^3$, что точно соответствует табличной величине [7].

По изотермам сжимаемости оценивалось изменение под давлением температурного коэффициента объемного расширения в интервале температур $23\text{—}104^\circ\text{C}$ [4]. Результаты расчета $\beta(p)$ представлены на рис. 1.

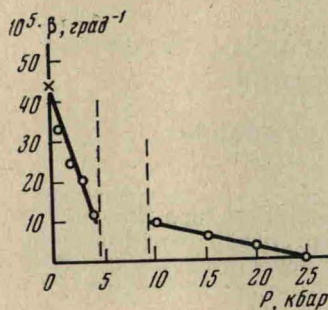


Рис. 1. Изменение температурного коэффициента объемного расширения β адмантана под давлением

÷ -70°C . Превращение происходит при $-63,5 \pm 1^\circ\text{C}$. Квадратом обозначена температура плавления адмантана 270°C при атмосферном давлении [2]. Пунктирная линия, проведенная через светлые кружки, — температурная граница под давлением, выше которой в наших эксперимен-

Превращение в адмантане $I \rightleftharpoons II$ изучалось под давлением в интервале температур $23\text{—}270^\circ\text{C}$. Построенная по экспериментальным данным p, T -диаграмма адмантана представлена на рис. 2. Граница между областями существования фаз I, II проведена по черным точкам, представляющим средние значения давления превращения $I \rightleftharpoons II$ [5].

Зачерненным треугольником обозначена температура превращения $I \rightleftharpoons II$, полученная нами при атмосферном давлении при дилатометрическом исследовании адмантана в интервале температур $23 \div$

Значения $(\Delta\bar{V}/V_0)$ для адмантана при температурах 23 и 104°C

$p, \text{кбар}$	$(\Delta\bar{V}/V_0)_{24^\circ}^*$	$(\Delta\bar{V}/V_0)_{23^\circ}^*$	$(\Delta\bar{V}/V_0)_{23^\circ}^*$	$(\Delta\bar{V}/V_0)_{23^\circ}^*$	$(\Delta\bar{V}/V_0)_{104^\circ}^{**}$
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1	0,0251	0,0241	0,0241	0,0244	0,0329
2	0,0430	0,0428	0,0418	0,0425	0,0566
3	0,0582	0,0582	0,0574	0,0579	0,0749
4	0,0712	0,0704	0,0694	0,0703	0,0809
5	0,1026	0,1016	0,1002	0,1015	0,1029
6	0,1122	0,1109	0,1098	0,1110	0,1141
7	0,1213	0,1196	0,1186	0,1198	0,1244
8	0,1287	0,1272	0,1263	0,1274	0,1330
9	0,1358	0,1349	0,1335	0,1347	0,1409
10	0,1417	0,1415	0,1394	0,1409	0,1635
15	0,1677	0,1672	0,1652	0,1667	0,1919
20	0,1877	0,1875	0,1856	0,1869	0,2131
25	0,2044	0,2014	0,2023	0,2027	0,2316

* Переход при $p = 4,66\text{ кбар}$; $(\delta\bar{V}/V_0) = 0,0195$.

** Переход при $p = 9,55\text{ кбар}$; $(\delta\bar{V}/V_0) = 0,0155$.

тах наблюдается улетучивание адмантана — необратимое уменьшение веса образца. Таким образом, при более высоких температурах мы не можем осуществить измерения объема образцов адмантана под давлением. Горизонтальные черточки около кружков обозначают неопределенность в определении давления, связанную с указанным эффектом потери массы образца.

На рис. 3 представлена зависимость изменения объема адмантана при превращении (в $\text{см}^3/\text{моль}$) от давления превращения. Экспериментальные

точки расположены в полосе, ограниченной двумя параллельными прямыми. Крестом обозначено изменение объема при переходе, полученное при атмосферном давлении [6].

Обсуждение результатов

Полученные данные по изотермической сжимаемости позволяют вычислить ряд термодинамических характеристик адамантана и оценить изменение некоторых из них под давлением. Теплоемкости при постоянном да-

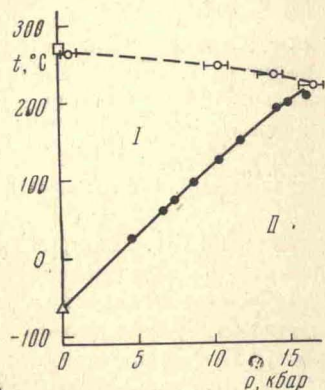


Рис. 2. p, T -Диаграмма адамантана

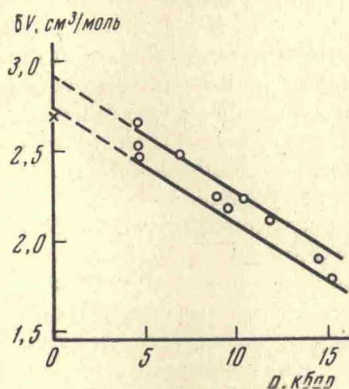


Рис. 3. Изменение объема при превращении адамантана $I \rightleftharpoons II$

лении C_p и постоянном объеме C_V связаны друг с другом следующим термодинамическим соотношением [8]:

$$C_p - C_V = TV\beta^2 / \alpha, \quad (1)$$

где $\alpha = (1/V)(\partial V / \partial p)_T$. Используя наши данные по сжимаемости $\alpha_{p=1 \text{ ат.м}} = 300 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{кг}$ и величины $C_p(298^\circ \text{ К}) = 45,35 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$ [9] и $\beta = 4,4 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ [6], получаем $C_p - C_V \simeq 6 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$. Теперь нетрудно вычислить постоянную Грюнайзена $\gamma = d \ln \theta / d \ln V$ (θ — дебаевская температура), воспользовавшись вторым законом Грюнайзена [8]:

$$\gamma = \beta V / \alpha C_V \quad (2)$$

или

$$\gamma = (C_p / C_V - 1) / \beta T. \quad (3)$$

Отсюда получаем, что при нормальных условиях постоянная Грюнайзена для адамантана $\gamma \simeq 1,2$. Это значительно меньше значения $\gamma = 3,2$, полученного в [10]. В своих расчетах γ авторы цитируемой работы исходили из установленной теоретическим путем зависимости $\Theta(V)$.

Выше отмечалось, что простая обработка изотерм сжимаемости позволяет оценить изменение под давлением температурного коэффициента объемного расширения β . Полученная зависимость $\beta(p)$ приведена на рис. 1. Для фазы низкого давления адамантана $d\beta / dp = -0,8 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1} \cdot \text{кбар}^{-1}$. Вертикальные пунктирные линии на рис. 1 ограничивают интервал давлений между 4,66 и 9,55 кбар, в котором коэффициент расширения рассчитывается по изотермам, относящимся к различным фазам. При давлениях, превышающих 9,55 кбар, на рис. 1 представлено изменение β под давлением для фазы высокого давления II.

Такое поведение β под давлением означает, что при достаточно высоких давлениях объем адамантана будет очень слабо зависеть от температуры. Этот вывод не является неожиданным, так как аналогичные результаты были получены для других веществ, например для натрия [11].

Ряд формул, следуемых из теории Грюнайзена, позволяет оценить изменение с температурой и давлением дебаевской температуры [8]:

$$(\partial\Theta/\partial T)_p = -\Theta[(C_p/C_v - 1)/T], \quad (4)$$

$$(\partial\Theta/\partial p)_T = (\Theta/C_v)(\partial V/\partial T)_p = \Theta V\beta/C_v. \quad (5)$$

При атмосферном давлении, в области комнатных температур $\partial\Theta/\partial T \simeq 0,074$, что почти в три раза меньше величины, полученной в [10]. В начальном интервале давлений (для фазы I) $\partial\Theta/\partial p \simeq 5$ град·кбар⁻¹. Такая сильная зависимость дебаевской температуры от давления, вероятно, связана с большой сжимаемостью адамантана.

При нормальных условиях адамантан кристаллизуется в структуру, соответствующую ячейке кристаллической решетки алмаза. Длины всех C—C-связей точно равны расстояниям между атомами углерода в алмазе 1,54 Å, а валентные углы близки к величинам углов в тетраэдре 109°28' [1]. На основании близости структур алмаза и адамантана Меллор в 1947 г. предположил возможность химического синтеза алмаза из адамантана и подобных ему веществ [12].

При исследовании теплоемкости [9], структуры [13], ядерного магнитного резонанса [14] и температурного коэффициента расширения [6] при атмосферном давлении в адамантане был обнаружен фазовый переход. При этом высокотемпературная кубическая модификация превращается в низкотемпературную тетрагональную модификацию [13]. Превращение по литературным данным происходит при $-64,6^\circ\text{C}$ и сопровождается скачком объема $\delta V = 2,7$ см³/моль [6]. По этим данным был определен наклон фазовой границы $dT/dp = 0,0163$ град·кг⁻¹·см² (или 0,0166 град·бар⁻¹) [6].

Граница фазового превращения I \rightleftharpoons II (рис. 2) представляет собой слабо искривленную линию, выгнутую к оси температур. В начальном интервале давлений 0 ÷ 4 кбар наклон этой линии $dT/dp = 0,0190$ град·кбар⁻¹. При давлениях от 4 до 12 кбар наклон составляет в среднем 0,0170 град·бар⁻¹.

При давлениях, превышающих 15 кбар, экспериментальные точки на p, T -диаграмме сильно отклоняются в сторону больших давлений при повышении температуры превращения. Возможно это связано с влиянием эффекта улетучивания адамантана, обнаруженного нами при температурах выше 210° C.

Пунктирная линия на p, T -диаграмме адамантана по своей роли может быть сравнена с «линией выделения воды под давлением», ограничивающей на p, T -плоскости область наблюдаемых фазовых превращений в кристаллогидратах MgSO₄ [15]. Во всяком случае трудно предположить, что в наших экспериментальных условиях эта линия связана с плавлением адамантана, так как известно, что плавление адамантана наблюдается только в запаянном капилляре, а в открытой трубке адамантан возгоняется [2]. Обращает на себя внимание тот факт, что пунктирная линия пересекает ось температур вблизи 270° C, т. е. температуры плавления (или возгонки) адамантана.

В отличие от большинства исследованных нами твердых веществ превращение в адамантане во всем диапазоне температур от -70 до 200°C проходит практически без гистерезиса и отличается вялой кинетикой. При всех температурах превращения скачок объема «размазывается» на значительный интервал давлений (см., например, превращение в церию, приведенное в [5]).

Авторы приносят благодарность А. В. Дубовику за предоставление вещества для исследований и В. К. Маркову за обсуждение данной работы.

Институт физики Земли

им. О. Ю. Шмидта

Академии наук СССР

Москва

Поступила

8.VI.1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Пожарский, Химия и жизнь, № 7, 1966.
2. R. C. Fort, P. von R. Schleyer, Chem. Rev. 64, 277, 1964.
3. Л. Д. Лившиц, Ю. С. Геншафт, Ю. Н. Рябинин, Физ. металлов и металлостроение, 9, вып. 5, 1960.
4. Ю. С. Геншафт, Л. Д. Лившиц, Ю. Н. Рябинин, ПМТФ, № 5, 1962.
5. Ю. С. Геншафт, Л. Д. Лившиц, Ю. Н. Рябинин, Ж. техн. физ., 37, вып. 1, 1967.
6. К. В. Мирская, Кристаллография, 8, вып. 2, 1963.
7. I. L. Karle, J. Karle, J. Amer. Chem. Soc., 87, N 7, 1964.
8. Цянь Сюэ-сень, Физическая механика, «Мир», М., 1965.
9. Shu-Sing Chang, E. F. Westrum jr., J. Phys. Chem., 64, N 10, 1960.
10. А. И. Китайгородский, Б. Д. Корешков, А. Г. Кулькин, Физ. тв. тела, 7, вып. 2, 1965.
11. К. Свенсон, Физика высоких давлений. Изд. иностр. лит., М, 1963.
12. D. P. Mellor, J. Chem. Phys., 15, N 7, 1947.
13. C. E. Nordman, D. L. Schmitkors, Acta crystallog., 18, N 4, 1965.
14. H. A. Rosing, J. Chem. Phys., 43, N 5, 1965.
15. Л. Д. Лившиц, Ю. С. Геншафт, Ю. Н. Рябинин, Ж. неорган. химии, 8, вып. 6, 1963.