

УДК 546.11,3 + 548.33

К. Н. Семененко
В. Н. Вербецкий
Я. А. Калашников
Н. В. Тимофеева
М. И. Иоффе

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ В УСЛОВИЯХ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Гидриды легких и переходных металлов, а также интерметаллических соединений, образованных этими металлами, являются интересными объектами для изучения фазовых превращений, вызываемых действием высоких давлений.

В настоящей работе приводятся результаты исследования воздействия высокого давления — до 70 кбар — на бинарные гидриды титана, магния, лития, лантана, тория, скандия и ванадия. Выбор объектов исследования определялся тем, что интерпретация фазовых превращений, обнаруженных у этих простейших гидридов, могла бы оказаться полезной при создании моделей фазовых превращений в более сложных случаях. Выбранная нами методика исследования позволяла зафиксировать или необратимые переходы, или переходы, в которых возвращение в равновесное состояние после снятия высокого давления происходило достаточно медленно.

Экспериментальная часть

Исследуемые образцы гидридов титана, ванадия и магния были получены на установке, описанной в работе [1]. По данным химического анализа их состав отвечал формулам $TiH_{1,95}$, $MgH_{1,90}$, VH_2 . Гидриды состава $LaH_{1,98}$, $LaH_{2,9}$, $ScH_{1,9}$, $ThH_{1,96}$ были получены гидрированием металлов в вакуумной установке при $P_{H_2} \sim 760$ мм рт. ст. Методика проведения эксперимента описана ранее в работе [2].

Результаты и обсуждение

Результаты опытов по исследованию воздействия сверхвысоких давлений на гидриды металлов представлены в табл. 1.

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, термическая стабильность бинарных гидридов лития, магния, титана, ванадия, лантана, скандия, тория в условиях статических высоких давлений при достаточно больших экспозициях оказывается намного выше, чем в обычных условиях под давлением водорода 100—200 атм. Этот эффект, наиболее отчетливо проявляющийся в случае гидроксида магния, ранее был обнаружен при фазовых превращениях в условиях высоких давлений алюмогидрида лития [2] и гидроксида бериллия [3].

Гидриды лития, лантана, скандия, тория, титана и ванадия под действием сверхвысоких давлений либо не претерпевают фазовых изменений, либо эти превращения носят обратимый характер, и фаза

Таблица 1

Влияние сверхвысокого давления на фазовый состав гидридов лития, магния, титана, ванадия, лантана, скандия, тория

Гидрид	Условия проведения опыта		Время в мин	Фазовый состав образца
	P, кбар	T, °C		
LiH	100	20	5	не изменился
	100	400	5	»
	100	600	10	»
MgH ₂	70	20	5	не изменился
	70	200	5	$\alpha + \beta$ MgH ₂
	70	400	5	»
	40	400	5	»
	70	600	5	»
	70	400	20	»
TiH ₂	70	20	10	не изменился
	70	200	10	»
	70	400	10	»
VH ₂	70	20	10	не изменился
	70	300	10	»
	70	600	10	»
LaH ₂	70	200	5	не изменился
	70	400	5	»
	70	600	5	»
LaH ₃	70	200	5	не изменился
	70	400*	5	»
	70	600*	5	»
ScH ₂	70	300	5	не изменился
	70	600	5	»
ThH ₂	70	300	5	не изменился
	70	600	5	»

* При 400 и 600°C наблюдалось незначительное увеличение параметров решетки LaH₃, связанное с частичной потерей водорода.

высокого давления оказывается стабильной лишь при наличии этого давления, а после снятия его возвращается в исходное состояние. Для гидрида магния в этих условиях была получена новая модификация α -MgH₂. Однако полного фазового перехода β -MgH₂ → α -MgH₂ в весьма широком интервале давлений и температур не обнаружено. Наиболее полное превращение — до 60—70% — протекает при 350—450°C и давлении 60—70 кбар. Новая полученная нами α -модификация устойчива на воздухе, не взаимодействует с водой при комнатной температуре. При атмосферном давлении и нагревании до 350° α -MgH₂ полностью превращается в β -MgH₂. Однако на термо-

граммах нагревания эффект, соответствующий этому превращению, отсутствует.

В табл. 2 приводятся результаты индирования рентгенограммы α -MgH₂. В качестве структурной модели использовалась структура

Таблица 2

Результаты индирования рентгенограммы α -MgH₂

<i>l</i>	<i>d</i> _{эксп}	1/ <i>d</i> ² _{эксп} · 10 ⁴	<i>hkl</i>	1/ <i>d</i> ² _{выч} · 10 ⁴	<i>F</i> _{эксп}	<i>F</i> _{теор}
34	3,48	826	110	826	13,5	-16,9
100	2,845	1235	111	1236	21,9	-25,7
10	2,725	1347	020	1351	12,8	-12,5
27	2,468	1642	002	1642	22,2	-23,8
36	2,383	1761	021	1761	19,1	-20,6
4	2,263	1953	200	1953	23,9	-21,0
24	2,013	2468	112	2468	10,1	-9,9
14	1,737	3314	220	3304	10,8	-9,6
25	1,684	3526	130	3530	20,7	-16,2
15	1,668	3594	202	3595	18,6	-16,7
21	1,640	3718	221	3714	14,2	-13,6
8	1,488	4516	113	4516	9,6	-11,1
14	1,454	4730	310	4730	9,5	-5,9
5	1,420	4954	222	4946	5,9	-5,7
5	1,408	5044	023	5041	9,4	-10,1
14	1,392	5161	311	5172	12,6	-9,6
7	1,312	5809	041	5814	5,7	-8,5
6	1,253	6369	312	6372	4,6	-4,1
7	1,195	7003	223	6996	6,0	-4,0

Таблица 3

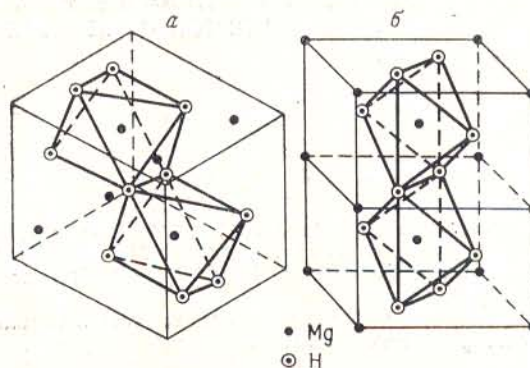
Значения межатомных расстояний в гидриде магния

α -MgH ₂		β -MgH ₂ [5]	
межатомные расстояния, Å		межатомные расстояния, Å	
Mg—H атомы <i>r</i> , Å	Mg—Mg атомы <i>r</i> , Å	Mg—H	Mg—Mg
Mg—H ₁ 1,85	4,35		4,50
Mg—H ₂ 1,99	3,54		
Mg—H ₃ 1,99	3,61	1,95	3,53
Mg—H ₄ 1,85	3,46		
Mg—H ₅ 2,11	3,52		
Mg—H ₆ 2,11	3,07		3,02

α -PbO₂, β -модификация которого, так же как и β -MgH₂, кристаллизуется по типу рутила [4]. α -MgH₂ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами $a=4,526$, $b=5,448$, $c=4,936$ Å, $z=4$. Пр. гр. $D_{2h}^{14} = Pbcn$, $\rho = 1,43$ г/см³. В ромбической ячейке α -MgH₂ 4 атома магния находятся в 4-кратной позиции (*a*), а восемь атомов водорода — 8-кратном общем положении *xyz* (*d*). После уточнения координаты *y* атома магния методом МНК на ЭВМ М-20 и введения общей и тепловой поправки ($B = -6,5$, $K = 3,3$, $y = 0,168$) и значений координат атомов водорода, взятых по аналогии с α -PbO₂ ($x = 0,26$, $y = 0,43$, $z = 0,44$), *R*-фактор составил 15,4%. Среднее зна-

чение межатомных расстояний Mg—Mg в α -MgH₂ составляет 1,98 Å по сравнению с 1,95 Å для β -MgH₂ (табл. 3).

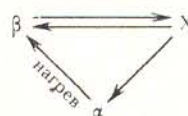
Оценка значений валентных углов свидетельствует о некотором искажении октаэдрического окружения атома магния атомами водорода в структуре α -модификации. Мотивом упаковки в структуре α -MgH₂ (рисунок) является чередование в одном слое зигзагообраз-



Модели структур: $a - \alpha$ -MgH₂ и $b - \beta$ -MgH₂

ных цепочек заселенных и пустых октаэдров с периодом повторяемости вдоль цепи в два октаэдра. В обеих модификациях гидроксида магния характер окружения атомов магния одинаков. Очевидно, этим можно объяснить практически полную идентичность ИК-спектров α - и β -MgH₂.

Анализ данных, приведенных в табл. 3, и сопоставление плотностей α - и β -модификаций (1,43 и 1,42 г/см³) позволяют предположить, что α -MgH₂ не является «уплотненной» собственно фазой высокого давления. По-видимому, образование ее является вторичным процессом, происходящим при снятии сверхвысокого давления и протекающим по следующей предположительной схеме:



Дальнейшие исследования фазовых переходов бинарных и более сложных гидридов будут продолжаться на установках высокого давления, позволяющих регистрировать фазовые переходы непосредственно в условиях опыта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурнашова В. В., Иоффе М. И., Семенов К. Н., Калашников Я. А. «Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия» (в печати).
2. Булычев Б. М., Вербейский В. Н., Семенов К. Н. ЖНХ, 1977, № 11, 2961.
3. Патент США кл. 423—645 (C0166/00) № 3784682 9.04.68, опубл. 8.01.74.
4. Заславский А. И., Кондрашов Ю. Д., Толкачев С. С. ДАН СССР, 1950, 75, 559.

5. Zachariasen W. H., Holley C. E., Stampfer J. F. «Acta Cryst», 1963, 16, 352.

Поступила в редакцию
13.7 1977 г.
Кафедра
химии высоких давлений

K. N. Semenenko
V. N. Verbetskii
Ya. A. Kalashnikov
N. V. Timofeeva
M. I. Ioffe

PHASE TRANSITIONS OF METAL HYDRIDES
UNDER CONDITION OF SUPERHIGH PRESSURES

Summary

The effect of high static pressures on phase transitions in Mg, Li, Ti, Th, La, Sc and V hydrides has been investigated. In the case of Mg a new modification, α -MgH₂, was observed over 400°C under the pressure 60—70 kilobar. This modification turned out to be isostructural with respect to α -PbO₂.

Other hydrides were found not to undergo phase transitions under these conditions or these transitions were of reversible character.