

В. Е. АНТОНОВ, И. Т. БЕЛАШ, В. Ф. ДЕГТЯРЕВА,  
Е. Г. ПОНЯТОВСКИЙ

## ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРИДА РОДИЯ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 7 XII 1977)

Данная работа является продолжением цикла исследований, посвященных изучению взаимодействия водорода высокого давления с переходными металлами VI–VIII групп таблицы Менделеева, гидриды которых до настоящего времени не удалось получить другими методами. Ранее прямым контактом металла с молекулярным водородом при высоком давлении были получены гидрид марганца (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), гидрид молибдена (<sup>3</sup>), раствор водорода на базе г.п.у. модификации кобальта с максимальным составом  $\text{CoH}_{0,51}$  (<sup>4</sup>). Данная работа посвящена изучению системы Rh–H при давлениях водорода до 60 кбар и температуре 250° С.

Образцы изготовляли из полосы родия Рд 99,9 толщиной 0,2 мм. Температуру в камере высокого давления измеряли с точностью  $\pm 15^\circ$ , давление  $\pm 3$  кбар. Насыщенные водородом образцы получали выдержкой родия при  $T=250^\circ$  и выбранном давлении водорода в течение 4 час., после чего камеру охлаждали до  $-100 \div -120^\circ$ , давление снижали до атмосферного, образцы извлекали из камеры и помещали в жидкий азот для предотвращения потерь водорода до рентгеновского и химического анализов. Увеличение времени выдержки при высоком давлении водорода более 4 час. не приводит к заметному повышению содержания водорода в образцах. Насыщенные водородом при высоком давлении образцы Rh–H неустойчивы при атмосферном давлении и разлагаются на исходный металл и молекулярный водород с заметной скоростью уже при  $-100 < T < -60^\circ$ . При комнатной температуре выделение водорода из образцов прекращается через несколько минут. Содержание водорода в образцах определяли, собирая выделяющийся водород в стеклянную емкость с мерными делениями, из которой он при этом вытеснял силикон.

Химический анализ показал, что содержание водорода в образцах, полученных выдержкой при  $P_{\text{H}_2} \leq 38$  кбар, не превышает атомного отношения H/Rh  $n \sim 10^{-2}$ , а при  $43 \leq P_{\text{H}_2} \leq 60$  кбар составляет  $n \sim 0,4-0,5$  (максимальное содержание водорода достигало  $n = 0,65 \pm 0,02$ ). Следует отметить, что ввиду быстрой кинетики разложения образцов Rh–H значительное количество водорода заведомо терялось до химического анализа.

Итак, при  $T=250^\circ$  и  $P_{\text{H}_2}=40 \pm 5$  кбар в родии происходит скачкообразное увеличение растворимости водорода, что указывает на происходящее при этих условиях фазовое превращение. Рентгеновские измерения, проведенные на дифрактометре ДРОН-1 на  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучении при  $T=-190^\circ$ , показали, что образцы Rh–H с содержанием водорода  $n \sim 0,4-0,5$  двухфазны. Они состоят из родия с исходной г.ц.к. кристаллической решеткой и новой фазы – гидрида, которая также имеет г.ц.к. решетку родия, но с периодом  $a=4,020 \pm 0,003$  Å, т. е. на  $\sim 6\%$  большим, чем для чистого родия. Отметим, что параметр решетки гидрида оказался не зависящим ни от давления, при котором производилось насыщение родия водородом, ни от суммарного состава по водороду изучаемой двухфазной смеси.

Таким образом, система Rh—H является, по-видимому, аналогом систем Pd—H<sup>(5)</sup> и Ni—H<sup>(6)</sup>, где при повышении давления водорода также происходит изоморфный фазовый переход, сопровождаемый приблизительно тем же объемным эффектом.

Следует ожидать, что и  $T$ - $P_{H_2}$  фазовая диаграмма этой системы будет подобна диаграммам систем Pd—H<sup>(5)</sup> и Ni—H<sup>(7, 8)</sup>. В частности, кривая изоморфного фазового перехода закончится в критической точке. На фазовой  $T$ - $C$ -диаграмме это будет соответствовать наличию при  $T < T_{кр}$  купола распада на обедненную и обогащенную водородом фазы раствора внедрения водорода на базе г.ц.к. решетки родия, а при  $T > T_{кр}$  — области непрерывной растворимости водорода в родии.

Отметим в заключение, что в связи с обнаружением сверхпроводимости и гидрида палладия при  $H/Pd > 0,8$ <sup>(9)</sup> представляло интерес проведение низкотемпературных измерений и на гидриде родия — его ближайшем аналоге. Эксперименты показали, что образцы Rh—H с  $n \leq 0,65$  при  $T \geq 4,2^\circ K$  в сверхпроводящее состояние не переходят.

Авторы благодарят А. И. Амелина и В. А. Верховского за помощь в проведении экспериментов, и В. И. Ращупкина — за низкотемпературные измерения.

Институт физики твердого тела  
Академии наук СССР  
Черноголовка Московской обл.

Поступило  
7 XII 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Г. Полятовский, И. Т. Белаш, ДАН, т. 224, 607 (1975). <sup>2</sup> М. Krukowski, В. Baranowski, Roczniki Chem., v. 49, 1183 (1975). <sup>3</sup> И. Т. Белаш, В. Е. Антонов, Е. Г. Полятовский, ДАН, т. 235, 379 (1977). <sup>4</sup> И. Т. Белаш, В. Е. Антонов, Е. Г. Полятовский, ДАН, т. 235, 128 (1977). <sup>5</sup> М. М. Антонова, Свойства гидридов металлов, Киев, «Наукова думка», 1975. <sup>6</sup> В. Baranowski, R. Wiśniewski, Bull. Acad. Polon. Sci., v. 14, 273 (1966). <sup>7</sup> В. Е. Антонов, И. Т. Белаш, Е. Г. Полятовский, ДАН, т. 233, 1114 (1977). <sup>8</sup> Е. Г. Полятовский, В. Е. Антонов, И. Т. Белаш, ДАН, т. 230, 649 (1976). <sup>9</sup> Т. Skośkiewicz, Phys. Status Solidi (a), v. 11 K123 (1972).