

В.Е. АНТОНОВ, И.Т. БЕЛАШ, В.М. КОЛТЫГИН, Е.Г. ПОНЯТОВСКИЙ

ФАЗОВАЯ  $T$ - $P$  ДИАГРАММА СИСТЕМЫ Rh-H  
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 400°C И ДАВЛЕНИЯХ ДО 67 кбар

(Представлено академиком Г.В. Курдюмовым)

Гидрид родия впервые получен при прямом взаимодействии металла с молекулярным водородом высокого давления (<sup>1</sup>). При  $T = 25^\circ\text{C}$  образование гидрида в системе Rh-H происходит при  $P_{\text{H}_2} = 40 \pm 5$  кбар путем изоморфного фазового превращения  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$  ( $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  — фазы обедненного и обогащенного водородом твердого раствора внедрения на базе г.д.к кристаллической подрешетки родия), сопровождаемого скачкообразным увеличением параметра подрешетки металла на  $\sim 6\%$  и возрастанием растворимости водорода от атомного отношения H/Me,  $n \leq 10^{-2}$  в фазе  $\gamma_1$  до  $n > 0,65$  в фазе  $\gamma_2$ .

В данной работе изучение изотерм электросопротивления родия в атмосфере водорода позволило построить температурные зависимости давлений образования и разложения гидрида родия  $\gamma_2$ .

Точность определения давления в процессе его повышения составляла  $\pm 3$  кбар, при понижении  $\pm 4$  кбар. Температуру измеряли термопарой хромель-алюмель, изолированной от воздействия водорода. Погрешность измерения температуры не превышала  $\pm 15^\circ$ . В процессе изменения температура поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 2^\circ$ . Поправки к показаниям термопары из-за влияния высокого давления не учитывались. Образцы размерами  $4 \times 1,5 \times 0,1$  мм изготавливали из полосы поликристаллического родия PD 99,9.

На рис 1 приведены изотермы электросопротивления родия, снятые при  $T = 300^\circ\text{C}$  в инертной среде (силикон) и в водороде. В инертной среде сопротивление родия монотонно и практически линейно понижается с давлением. В атмосфере водорода вследствие диффузионного характера образования твердых растворов  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  после изменения давления при фиксированных  $T$  и  $P_{\text{H}_2}$  появляются временные зависимости сопротивления  $R(\tau)$ . Измерения проводили при ступенчатом повышении и понижении давления с выдержками в каждой точке до прекращения временного дрейфа сопротивления (что служило свидетельством достижения раствором Rh-H равновесной при данных  $T$  и  $P_{\text{H}_2}$  концентрации); на график наносили конечные значения  $R$ . Как видно из рис. 1, по мере повышения давления кривая  $R(P_{\text{H}_2})$  все сильнее отклоняется от  $R(P)$  в инертной среде, что указывает на увеличение растворимости водорода в фазе  $\gamma_1$ . При  $P_{\text{H}_2} = 50,5$  кбар сопротивления образца возрастает скачком вследствие превращения  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ , а при дальнейшем повышении давления монотонно уменьшается. Вид изотермы  $R(P_{\text{H}_2})$ , снятой при ступенчатом понижении давления, тот же, что и у изотермы, снятой при его повышении.

В исследованном интервале температур от 50 до 400°C вид изотерм  $R(P_{\text{H}_2})$  и величина скачка сопротивления  $\Delta R \sim 2,1 R_0$  при превращениях  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$  и  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$  практически не изменяются ( $R_0$  — сопротивление образца при  $P = 1$  атм и  $T = 16^\circ\text{C}$ ). Полученная температурная зависимость давлений образования и разложения гидрида родия  $\gamma_2$  приведена на рис. 2. Как видно из рисунка, зависимость давления перехода  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$  можно интерполировать прямой линией с наклоном  $dT_2 \rightarrow 1/dP_{\text{H}_2} \approx 27^\circ\text{C} \cdot \text{кбар}^{-1}$  (отметим, что давление разложения гидрида родия при  $\sim 25^\circ\text{C}$  согла-

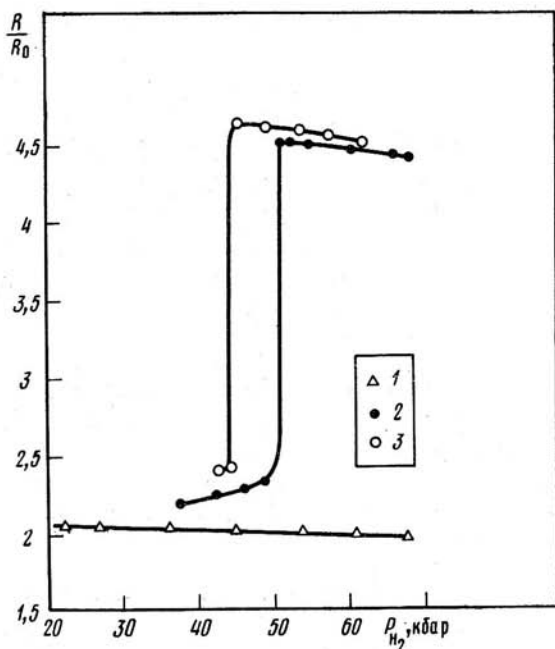
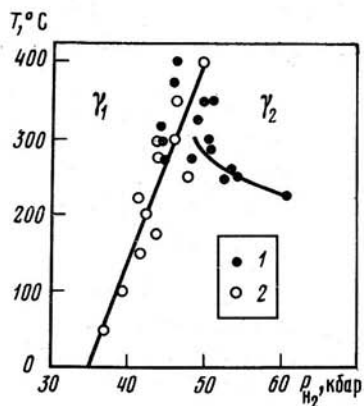


Рис. 1. Изотермы электросопротивления родия при  $T = 300^\circ\text{C}$  в инертной среде (1) и в водороде (2 — при повышении давления, 3 — при понижении)

Рис. 2. Фазовая  $T$ - $P_{\text{H}_2}$  диаграмма системы Rh-H. 1 — превращение  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ ; 2 —  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$

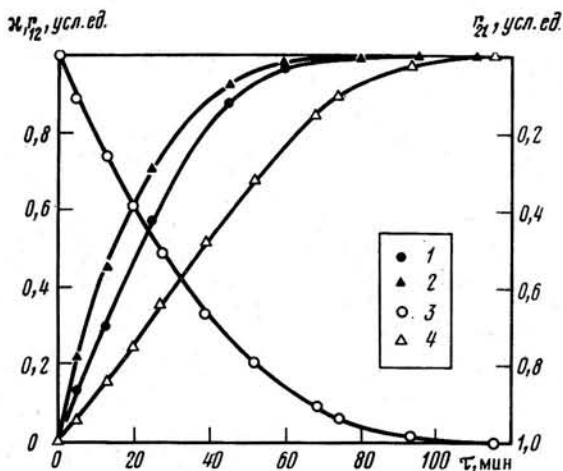


суется с предсказанным в работе (4) на основе изучения растворов водорода в сплавах Pd-Rh). При  $T \geq 275^\circ\text{C}$  гистерезис превращения  $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$  не выходит за пределы погрешности измерения. При  $T < 275^\circ\text{C}$  давление перехода  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$  начинает быстро возрастать, и при  $200^\circ\text{C}$  образования гидрода не происходит вплоть до  $P_{\text{H}_2} = 67$  кбар.

Наблюдаемое поведение кривых превращений  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$  и  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$  согласуется с предположением (2, 3), что на  $T$ - $P_{\text{H}_2}$  диаграммах систем Me-H линии термодинамического равновесия  $T_0(P_{\text{H}_2})$  между раствором водорода малой концентрации и гидридом лежат значительно ближе к кривым разложения гидрода, чем к кривым образования. Поскольку скачок объема при реакции образования гидрода остается конечным при  $T \rightarrow 0$  К, а скачок энтропии  $\Delta S \rightarrow 0$  (т.к. стремятся к нулю энтропии всех участвующих в реакции фаз), по формуле Клапейрона-Менделеева  $dT_0/dP_{\text{H}_2} \rightarrow \infty$  при  $T \rightarrow 0$  К. Следовательно, даже если в интервале  $50 \leq T \leq 400^\circ\text{C}$  линия  $T_0(P_{\text{H}_2})$  имеет тот же наклон, что и линия перехода  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$ , при более низких температурах ее наклон будет увеличиваться. Линейная экстраполяция дает значение  $(P_{\text{H}_2})_{2 \rightarrow 1} \sim 25$  кбар для давления перехода  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$  при 0 К. Таким образом, давление термодинамического равновесия  $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$  при низких температурах будет не менее 25 кбар. Отметим, что система Rh-H, по-видимому, является первой, в которой гидрид заведомо нестабилен при  $T \rightarrow 0$  К и конечном значении давления водорода.

Большая термодинамическая нестабильность обуславливает, видимо, и наблюдаемую кинетическую нестабильность гидрода родия при атмосферном давлении относительно распада на родий и молекулярный водород: скорость выделения водорода становится заметной уже при  $T \sim -100^\circ\text{C}$  (1). Эксперименты на аналоге гидрода родия — гидроде никеля — показали, что при атмосферном давлении кинетика его разложения сильно зависит от степени дефектности кристаллов. В частности, если разложение поликристаллической фольги гидрода никеля толщиной 0,2 мм длится при комнатной температуре 2–5 суток, то разложение монокристалла той же толщины продолжается несколько месяцев. В случае родия существенного изменения кинетики распада гидрода при переходе от поли- к монокристаллическим образцам

Рис. 3. Зависимости электросопротивления  $r$  и относительного содержания новой фазы в образце  $\kappa$  от времени при  $T = 300^\circ\text{C}$ . 1, 2 —  $r_{12}$  и  $\kappa$  при переходе  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ ; 3, 4 —  $r_{21}$  и  $\kappa$  при переходе  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$  ( $r = \frac{R - R_c}{R_H - R_c}$ ;  $\kappa = r \cdot \frac{R_H}{R}$ ;  $R_H$  и  $R_c$  — сопротивления новой и старой фаз)



мы не обнаружили. Например, полученный закалкой до  $\sim -120^\circ\text{C}$  после насыщения водородом при высоком давлении монокристалл Rh—H толщиной 0,26 мм разлагался при  $16^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении за несколько минут, т.е. примерно с той же скоростью, что и поликристалл близкой толщины (<sup>1</sup>).

Следует отметить, что кинетика процессов образования и разложения растворов  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  при высоком давлении водорода совершенно иная, причем для разных процессов по-разному зависящая от температуры. После изменения давления в области стабильности раствора  $\gamma_1$  при фиксированных  $T$  и  $P_{\text{H}_2}$  временной дрейф сопротивления образцов прекращается через  $\Delta\tau_1 \sim 15$  мин при  $225 \leq T \leq 400^\circ\text{C}$ . Аналогичный дрейф сопротивления  $\gamma_2$  образцов после изменения давления в области стабильности фазы  $\gamma_2$  продолжается в течение  $\Delta\tau_2 \sim 5$  мин при  $T \geq 250^\circ\text{C}$ ,  $\sim 10$  мин при  $100^\circ\text{C}$  и  $\sim 25$  мин при  $50^\circ\text{C}$ . При превращениях  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$  величина  $\Delta\tau_{1 \rightarrow 2} \sim 1,5$  ч при  $T \geq 275^\circ\text{C}$ , а при более низких температурах кинетика значительно замедляется:  $\Delta\tau_{1 \rightarrow 2} \sim 10$  ч при  $T = 225^\circ\text{C}$ . Кинетика превращения  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$  зависит от температуры слабее:  $\Delta\tau_{2 \rightarrow 1} \sim 2,5$  ч при  $T \geq 250^\circ\text{C}$ ,  $\sim 1$  сут при  $100^\circ\text{C}$  и  $\sim 10$  сут при  $50^\circ\text{C}$  (напомним, что при атмосферном давлении и  $16^\circ\text{C}$  гидрид родия разлагается за несколько мин). Типичные кривые временного дрейфа сопротивления образцов при переходах  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$  и  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$  приведены на рис. 3. На рисунке изображены также временные зависимости относительного содержания новой фазы при этих переходах, рассчитанные по кривым  $R(\tau)$  в предположении, что в системе Rh—H, как и в Ni—H (<sup>2</sup>), граница раздела фаз  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  является плоскостью, движущейся внутрь образца параллельно его поверхности.

Ближайшими аналогами системы Rh—H являются, по-видимому, системы Pd—H и, как уже упоминалось, Ni—H. Действительно, палладий и никель — аналоги родия в таблице Менделеева; образование гидридов в системах Pd—H и Ni—H происходит, как и в Rh—H, путем изоморфного перехода с приблизительно тем же объемным эффектом. Естественно предположить (<sup>1</sup>), что и фазовые диаграммы этих систем будут подобны. В частности, линия фазового превращения  $\gamma_1 \rightleftharpoons \gamma_2$  в системе Rh—H закончится, как и в системах Pd—H (<sup>6</sup>) и Ni—H (<sup>7,8</sup>), в критической точке. Поведение изотерм  $R(P_{\text{H}_2})$  показывает, однако, что критическая температура расслоения на фазы  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  в системе Rh—H  $T_{\text{кр}} \geq 400^\circ\text{C}$ . Во-первых, величина скачка электросопротивления образцов при переходах  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$  и  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$  практически не изменяется при температурах до  $400^\circ\text{C}$ . Во-вторых, в исследованном интервале температур давления переходов  $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$  и  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$  остаются четко локализованными: если при данных  $T$  и  $P_{\text{H}_2}$  начался переход, он продолжается до тех пор, пока весь образец не перейдет в новую фазу (см., например, рис. 1). С предположением о  $T_{\text{кр}} \geq 400^\circ\text{C}$  согласуется и малое по сравнению с наблюдавшимся в гидридах палладия (<sup>9</sup>) и никеля (<sup>10</sup>) изменение сопротивления фазы  $\gamma_2$  в системе Rh—H с давлением водорода. У гидридов палладия и никеля это изменение сопротивления связано с увеличением

растворимости водорода в  $\gamma_2$ -фазе на десятки атомных процентов. Вероятно, растворимость водорода в  $\gamma_2$ -фазе раствора Rh-H при  $P_{H_2} \leq 67$  кбар изменяется значительно слабее.

Авторы благодарят А.И. Амелина за помощь в подготовке экспериментов.

Институт физики твердого тела Академии наук СССР  
Черноголовка Московской обл.

Поступило  
28 II 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В.Е. Антонов, И.Т. Белаш и др., ДАН, т. 239, 342 (1978). <sup>2</sup> M. Stackelberg, P. Ludwig, Zs. Naturforsch., B. 19a, 93 (1964). <sup>3</sup> N.A. Scholtus, W.K. Hall, J. Chem. Phys., v. 39, 868 (1963). <sup>4</sup> B. Baranowski, S. Majchrzak, T.B. Flanagan, J. Phys. Chem., v. 77, 35 (1973). <sup>5</sup> H.J. Bauer, M. Becker et al., Phys., Status Solidi (a), v. 47, 445 (1978). <sup>6</sup> М.М. Антонова, Свойства гидридов металлов, Киев. "Наукова думка", 1975. <sup>7</sup> В.Е. Антонов, И.Т. Белаш, Е.Г. Понятовский, ДАН, т. 233, 1114 (1977). <sup>8</sup> Е.Г. Понятовский, В.Е. Антонов, И.Т. Белаш, ДАН, т. 230, 649 (1976). <sup>9</sup> B. Baranowski, R. Wisniewski, Phys. Status Solidi, v. 35, 593 (1969). <sup>10</sup> B. Baranowski, S. Filipek, Roczn. Chem., v. 47, 2165 (1973).

УДК 543.422.25

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР М.Г. ВОРОНКОВ, С.Н. ТАНДУРА,  
Б.З. ШТЕРЕНБЕРГ, А.Л. КУЗНЕЦОВ, Р.Г. МИРСКОВ, Г.И. ЗЕЛЧАН,  
Н.Ю. ХРОМОВА, Т.К. ГАР, В.Ф. МИРОНОВ, В.А. ПЕСТУНОВИЧ

#### СПЕКТРЫ П.М.Р. Ge-ЗАМЕЩЕННЫХ GERMATРАНОВ

Германтраны,  $X\overline{\text{Ge}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}}$  (I), впервые описаны в 1968 году (<sup>1</sup>). Пентакоординированное состояние атома германия в молекулах этих соединений доказано методом рентгеноструктурного анализа (<sup>2-4</sup>). Спектры п.м.р. Ge-замещенных германтранов изучены только для четырех производных с  $X = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_6\text{H}_5$  и  $1\text{-C}_{10}\text{H}_7$  (<sup>1, 5</sup>).

Целью настоящего сообщения явилось изучение влияния заместителя X на параметры спектров п.м.р. Ge-замещенных германтранов и сопоставление электронных эффектов в молекулах этих соединений и силатранов. Параметры спектров п.м.р. Ge-замещенных германтрона и соответствующих Si-замещенных силатрана, экстраполированные к бесконечному разбавлению в  $\text{CHCl}_3$ , приведены в табл. 1. Спектры получены при 25 °С на спектрометре я.м.р. BS 487C (80 МГц) "Тесла". Внутренний стандарт TMC.

Детальное изучение спектров п.м.р. аналогов германтранов — силатранов,  $X\overline{\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}}$  (II) (<sup>6</sup>), показало (<sup>5, 7</sup>), что влияние заместителя X на химические сдвиги <sup>1</sup>H силатранового остова передается как по цепи  $\sigma$ -связей, так и через трансанулярную связь Si ← N.

Аналогичный эффект проявляется и в молекулах германтранов. Об этом свидетельствует близкая чувствительность постоянных экранирования протонов ближайших к заместителю O- и более удаленных N-метиленовых групп в молекулах германтранов к природе заместителя X. Это доказывает, что трансанулярная связь Ge ← N существует в молекулах германтранов не только в кристаллическом состоянии, но и в их растворах.

Химические сдвиги протонов атранового остова германтранов и силатранов, содержащих связь C-Ge и C-Si, соответственно, практически совпадают (в преде-