

**ДОКЛАДЫ
АКАДЕМИИ НАУК СССР**

1982

ТОМ 266 № 2

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

ние показывает, что в микроэмульсиях методом я.м.р. можно наблюдать поведение молекул, образующих межфазовую пленку и характеризуемых линией b (рис. 3). Из анализа последней можно сделать ряд выводов о подвижности поверхностных молекул как воды, так и масла, о локальных магнитных полях, создаваемых пленкой раздела, оценить поверхностную диффузию и т.д.

Ленинградский электротехнический институт
им. В.И. Ульянова - Ленина

Поступило
2 III 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979, 568 с. 2. *Казанджиев К.* – Докл. Болгарской АН, 1962, т. 15, № 2, с. 119–122. 3. *Эмульсии/Ред. Ф.Л. Шермана.* Химия, 1972, 448 с. 4. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. М.: ИЛ, 1963, 551 с. 5. *Анисимов В.В., Алексеев Б.Ф., Белоногов А.М.* – Изв. АН СССР. Сер. физ., 1981, т. 45, № 3, с. 548–550.

УДК 541.44

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**В.Е. АНТОНОВ, Т.Е. АНТОНОВА, И.Т. БЕЛАШ,
А.Е. ГОРОДЕЦКИЙ, Е.Г. ПОНЯТОВСКИЙ**

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРИДА ЗОЛОТА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ ВОДОРОДА

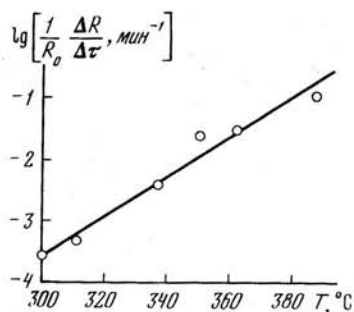
(Представлено академиком Ю.А. Осипьяном 29 III 1982)

Авторы [1] (первого и единственного сообщения о синтезе гидрида золота) наблюдали образование светлого налета на поверхности золотой фольги при пропускании над ней тока атомарного водорода. Нам удалось синтезировать гидрид золота, поместив металл в атмосферу молекулярного водорода, сжатого до высоких давлений. Данная работа посвящена описанию условий синтеза и свойств полученного гидрида.

Образцы готовили из поликристаллического золота чистотой 99,99%. Водород до давлений 65 кбар сжимали в камерах типа "Тороид" методом, предложенным в [2]. Для герметизации ампулы с водородом использовали гидравлический затвор из силиконовой жидкости ПЭС-3. Температуру измеряли термпарой хромель-алюмель, изолированной от воздействия водорода. Точность измерения давления составляла ± 3 кбар, температуры $\pm 15^\circ\text{C}$.

Первые образцы гидрида золота были получены следующим образом. Золотую проволоку диаметром 0,2 мм продержали при $P_{\text{H}_2} = 50$ кбар и $T = 400^\circ\text{C}$ в течение 1 ч, затем камеру высокого давления вместе с образцом охладили до комнатной температуры, снизили давление до атмосферного и извлекли образец. После такой обработки проволока стала светло-серой, с металлическим блеском, очень хрупкой; на изломе было видно, что гидрид состоит из мелких (до ~ 40 мкм) кристаллов. Диаметр проволоки заметно возрос (до полутора раз), а поверхность стала очень неровной. Рентгеновское исследование при комнатной температуре показало, что гидрид золота имеет довольно сложную кристаллическую структуру. При атмосферном давлении и комнатной температуре гидрид кинетически неустойчив и распадается на золото и водород в течение нескольких недель. В процессе распада интенсивность дифракционных линий гидрида монотонно падает, а линий г.д.к.

Рис. 1. Температурная зависимость скорости дрейфа сопротивления R золотой проволоки диаметром 0,2 мм при $P_{H_2} = 50$ кбар, снятая в процессе ступенчатого повышения температуры с выдержкой в каждой точке в течение $\Delta\tau = 15$ мин. R_0 — сопротивление образца при комнатной температуре и атмосферном давлении. В инертной среде $R/R_0 = 1,96$ при $P = 50$ кбар и $T = 300^\circ\text{C}$



золота — растет. После полного выделения водорода образец приобретает характерный для золота желтый цвет. При изотермическом отжиге в вакууме в течение 1 ч распад гидрида происходит при $T \approx 170^\circ\text{C}$.

Границы области образования гидрида золота на T - P_{H_2} -диаграмме были оценены на основании данных по поведению электросопротивления образцов из золотой проволоки диаметром 0,2 мм (контакты готовили из платиновой проволоки того же диаметра). При $P_{H_2} \leq 25$ кбар и $T \leq 380^\circ\text{C}$ определенное значение сопротивления образцов в атмосфере водорода устанавливалось, как и в инертной среде, сразу же за установлением постоянных температуры и давления и не изменялось со временем. При $28 \leq P_{H_2} \leq 65$ кбар и $T \geq 300^\circ\text{C}$ сопротивление росло со временем при фиксированных T и P_{H_2} . С повышением температуры скорость дрейфа сопротивления быстро возрастала, с понижением — уменьшалась. При $300 \leq T \leq 340^\circ\text{C}$ дрейф продолжается десятки часов, постепенно замедляясь. При более высоких температурах через несколько часов (а иногда и раньше) сопротивление начинало резко возрастать хаотическими скачками, по-видимому, вследствие разрушения образца в местах приварки контактов. Типичная зависимость начальной скорости дрейфа сопротивления при ступенчатом повышении температуры приведена на рис. 1. Для каждого образца такая зависимость слабо менялась с давлением в диапазоне $28 \leq P_{H_2} \leq 65$ кбар, но у разных образцов скорость дрейфа сопротивления при одной и той же температуре могла отличаться в несколько раз.

Для определения содержания водорода в гидриде золота использовали образцы, изготовленные из полосы золота и имевшие размеры $3,5 \times 3,5 \times 0,1$ мм. После часовой выдержки при выбранных T и P_{H_2} образцы вместе с камерой высокого давления охлаждали до комнатной температуры, затем снижали давление и извлекали образцы для дальнейших исследований. Содержание водорода в образцах определяли двумя методами: по изменению их веса после отжига в вакууме $\sim 10^{-5}$ мм рт.ст. при 300°C в течение 20 мин и по давлению газа после аналогичного отжига в замкнутой емкости известного объема (давление не превышало 5 мм рт.ст.). Значения атомного отношения водород/металл n , полученные этими методами для образцов, содержащих гидрид, совпадали в пределах точности измерений $\delta n \sim 0,04\%$.

Выдержка золота при $P_{H_2} \leq 25$ кбар и $T \leq 500^\circ\text{C}$ не приводила к образованию гидрида. После выдержки при $28 \leq P_{H_2} \leq 65$ кбар и $T \geq 350^\circ\text{C}$ поверхность золота всегда покрывалась слоем гидрида. Рентгеновское исследование показало, что при комнатной температуре и атмосферном давлении гидрид золота имеет одну и ту же кристаллическую структуру независимо от условий получения. Оказалось, однако, довольно сложным установить, все ли золото в образце прореаги-

* Отметим, что совпадение значений n , полученных этими двумя методами, свидетельствует, что из образцов выделяется именно водород, так как в первом случае результат не зависит от молекулярной массы выделившегося газа.

Таблица 1

№№ п.п.	I^3	$d^3, \text{Å}$	$Q^3, \text{Å}^{-2}$	$Q_{hkl}^p, \text{Å}^{-2}$	hkl
1	*	6,62	228	217	100
2	*	5,20	370	379	101
3	*	4,71	451	433	020
4	*	4,15	581	595	021
5	Сл.	3,92	651	650	002, 120
6	*	3,51	812	812	121
7	*	3,35	891	866	200, 102
8	Сл.	3,14	1014	1028	201
9	Сл.	3,04	1082	1083	022
10	Ср.	2,77	1303	1299	220, 122
11	*	2,72	1352	1353	131
12	О. сл.	2,625	1451	1461	003, 221
13	*	2,562	1523	1515	202
14	*	2,526	1567	1570	013
15	Сл.	2,391	1749	1732	040
16	О. сл.	2,355	1803	1786	113
17	О. сл.	2,332	1839	1840	230, 132
18	С.	2,262	1954	1948	300, 140, 222
19	*	2,180	2104	2111	301, 141, 123
20	О. сл.	2,030	2427	2436	033, 213
21	Ср.	1,958	2608	2598	004, 240, 302, 142
22	О. сл.	1,936	2668	2652	133
23	Сл.	1,914	2730	{ 2706 2760	050, 312, 014 241, 223
24	О. сл.	1,880	2829	2815	104
25	О. сл.	1,817	3029	3031	024, 322
26	О. сл.	1,790	3121	3085	331, 151
27	Ср.	1,753	3254	3248	242, 124
28	О. сл.	1,725	3361	3356	052
29	О. сл.	1,697	3472	3464	400, 204
30	О. сл.	1,653	3660	{ 3626 3680	401 340
31	О. сл.	1,636	3736	3735	411, 251
32	О. сл.	1,610	3858	3843	341, 323
33	О. сл.	1,598	3916	3897	060, 420, 224
34	О. сл.	1,520	4328	4330	342, 044
35	С.	1,482	4553	4547	062, 304, 422, 144
36	Сл.	1,448	4769	4763	260, 162
37	Сл.	1,441	4816	4817	354
38	Сл.	1,402	5087	5088	432
39	О. сл.	1,397	5124	5124	343
40	О. сл.	1,388	5191	5196	440, 244
41	Сл.	1,366	5359	5358	063, 441, 423, 225
42	О. сл.	1,327	5679	5683	511, 171
43	С.	1,309	5836	5845	006, 520, 360, 442
44	Ср.	1,296	5954	5954	072, 016
45	О. сл.	1,286	6047	6062	502, 404, 106
46	О. сл.	1,274	6161	6170	450, 270, 512, 172, 414, 254, 116
47	О. сл.	1,264	6259	6279	026, 344
48	Сл.	1,249	6410	{ 6387 6441	530 325

Таблица 1 (окончание)

№№ п.п.	I^3	$d^3, \text{Å}$	$Q^3, \text{Å}^{-2}$	$Q_{hkl}^P, \text{Å}^{-2}$	hkl
49	Ср.	1,240	6504	6495	064, 522, 362, 424, 126
50	Ср.	1,228	6631	6657	443, 245
51	Сл.	1,218	6741	{ 6712 6766	164, 206 073, 055
52	О. сл.	1,204	6898	6874	503
53	Ср.	1,199	6956	{ 6928 6982	080 513, 173, 335, 155
54	Ср.	1,184	7133	7144	180, 540, 226
55	О. сл.	1,167	7343	{ 7307 7361	541, 181, 523, 363 460, 264
56	О. сл.	1,160	7432	7415	371

Примечание. С. — сильная, ср. — средняя, сл. — слабая, о.сл. — очень слабая, * — см. текст, $Q = (1/d^2) \cdot 10^4$. Величины Q_{hkl}^P рассчитаны для ромбической ячейки с $Q_{100} = 216,5 \text{ Å}^{-2}$, $Q_{010}^P = (1/2)Q_{100}^P$, $Q_{001}^P = (3/4)Q_{100}^P$.

ровало с водородом при высоком давлении, тем более, что кинетика гидрирования при одних и тех же значениях T и P_{H_2} сильно менялась от образца к образцу. Была изготовлена серия образцов выдержкой при $T = 410 \text{ °C}$ и $P_{H_2} = 50$ кбар. Образцы с суммарным содержанием водорода $n \approx 0,2$ были хрупкими, но на рентгенограммах таких образцов, растертых в порошок, имелись линии золота. На полученных аналогичным образом рентгенограммах образцов с $n \geq 0,35$ линии золота отсутствовали. Максимальное содержание водорода в образцах составило $n = 0,43 \pm 0,04$.

В табл. 1 приведены экспериментальные значения межплоскостных расстояний d^3 и квадратичных форм $Q^3 = (1/d^2) \cdot 10^4$ для гидрида золота при комнатной температуре. Все значения d^3 , кроме отмеченных звездочками, получены фотометодом на растертом в порошок образце в камере РКУ-114М на $Fe K_{\alpha}$ -излучении. Наряду с отмеченными в табл. 1 линиями на рентгенограммах имелось значительное количество очень слабых линий, часть из которых (отмечены звездочками) удалось разрешить с помощью съемки крупнокристаллических образцов. Рефлексы, соответствующие межплоскостным расстояниям № 1–4, были получены при съемках таких образцов фотометодом на дифрактометре ДРОН-2,0 с использованием $Sr K_{\alpha}$ -излучения. Число слабых, не поддающихся разрешению линий быстро возрастает с уменьшением d^3 , и поэтому в табл. 1 мы ограничились лишь линиями с $d^3 \geq 1,160 \text{ Å}$, хотя линии с высокой интенсивностью наблюдаются и для меньших значений d^3 .

Удовлетворительно проиндцировать рентгенограмму оказалось возможным в рамках ромбической системы. Оценка по полуэмпирической формуле Липсона [3] по числу линий на рентгенограмме до брэгговского угла $\Theta = \arcsin 0,5$ дала для среднего значения параметра ромбической ячейки $Q_L \sim 150 \text{ Å}^{-2}$. Частотный анализ разностей значений Q^3 для наблюдаемых линий показал, что наиболее часто встречаются разности $\Delta Q^3 \approx 216N \text{ Å}^{-2}$, где N — числа натурального ряда. Как видно из табл. 1, на рентгенограммах присутствует и большинство линий с $Q^3 \approx 216N \text{ Å}^{-2}$ (до $N = 34$ заведомо отсутствуют лишь линии с $N = 10, 11, 19, 23$ и 25). Экстраполяция по соответствующим линиям на $\Theta = 90^\circ$ позволила уточнить эту периодичность: $\Delta Q^3 \approx 216,5N \text{ Å}^{-2} = AN$. Наличие такой периодичности в значениях Q^3 и ΔQ^3 , а также тот факт, что $A \sim Q_L$, показывают, что Q_{100} , Q_{010} и Q_{001} связаны между собой и могут отличаться от A лишь рациональными множителями с небольшими числами в числителе и знаменателе. Наиболее вероятные значения суть $Q_{100} =$

$= A$, $Q_{010} = A/2$, $Q_{001} = (3/4)A$, что соответствует $a = 6,80 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $b = 9,61 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 7,85 \pm 0,01 \text{ \AA}$. В табл. 1 приведены величины Q_{hkl}^p , рассчитанные для этих значений параметров.

Что касается систематических погасаний, то с достаточно большой степенью уверенности можно говорить об отсутствии рефлексов $0k0$ и $00l$ с нечетными k и l (также погасания указывают на наличие двойных винтовых осей $[010]$ и $[001]$).

Интересно отметить, что дигидриды кальция, стронция, бария, европия и итербия имеют ромбическую решетку с тем же отношением c/a и значениями c и a , близкими к предложенным для гидрида золота [4].

В заключение добавим, что измерения, проведенные индукционным методом, показали отсутствие сверхпроводимости у гидрида золота при $T \geq 2 \text{ К}$.

Авторы благодарят В.И. Рашупкина за низкотемпературные измерения, А.И. Амелина и В.А. Завьялову — за помощь в подготовке экспериментов.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР, Черноголовка Московской обл.

Поступило
9 IV 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. *Pietsch E., Seufferling F.* — Naturwiss., 1931, Bd. 19, N. 26, S. 573.
2. *Белаш И.Т., Понятовский Е.Г.* — Авт: свид. № 741105. Биол. изобр., 1980, № 22, с. 223.
3. *Липсон Г., Ступл Г.* Интерпретация порошковых рентгенограмм. М.: Мир, 1972, с. 145–146.
4. *Антонова М.М.* Свойства типичных металлов. Киев: Наукова думка, 1975, с. 13–33.

УДК 541.27+541.128:546.9

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С.А. БЕЗНОСЮК, Б.Ж. ЖАНАБАЕВ,
академик АН КазССР Д.В. СОКОЛЬСКИЙ, В.Н. ЛЫТКИН

МЕХАНИЗМ АДСОРБЦИИ И АКТИВАЦИИ ВОДОРОДА ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В МЕТОДЕ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Известно, что переходные металлы используют в качестве катализаторов процессов гидрогенизаций (см., например, [1]). В связи с этим представляет значительный интерес как в прикладном, так и в научном плане механизм адсорбции и активации водорода этими металлами. В работах по этому вопросу, выполненных как полуэмпирическими, так и неэмпирическими квантово-химическими методами (см., например, [2, 3, 4]), не раскрыты природа активированных в химическом отношении форм водорода на поверхности переходных металлов, механизм их "прочной" связи с адсорбентом, истоки особых адсорбционных и каталитических свойств этих металлов.

Основная причина неудовлетворительности теоретических работ в рассматриваемой области состоит, по мнению авторов, в пренебрежении существенными свойствами сильнонеоднородных электронных систем — эффектами корреляции (в широком смысле слова). Корреляционные эффекты в полуэмпирических методах не учитываются в принципе, а в традиционных неэмпирических методах требуют выхода за рамки приближения Хартри—Фока, что в настоящее время не удается эффективно сделать и на самых мощных ЭВМ.