

УДК 541.44.412

«СИЛЬНОСЖАТОЕ» СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА В СИСТЕМЕ М – Вi

М. Е. Леонова, И. К. Бдикин, О. К. Гулиш, Л. Г. Севастьянова, К. Н. Семенов

(кафедра химии и физики высоких давлений)

Проведены исследования обратимого барического перехода интерметаллического соединения (ИМС) Na_3Bi *in situ*, а также взаимодействия в системе $\text{Li} - \text{Na} - \text{Bi}$ при атмосферном давлении. Установлено образование нового тройного соединения состава Li_2NaBi , кристаллизующегося в кубической структуре типа Li_3Bi . Показано, что образование соединений Na_3Bi (фаза высокого давления), а также Li_3Bi и Li_2NaBi при атмосферном давлении происходит с большими объемными эффектами ($\Delta V/V_0$): 29, 24 и 32% соответственно. Это позволяет рассматривать реакцию образования этих соединений как реакцию «химического сжатия».

* Институт физики твердого тела, г. Черноголовка.

Объемный эффект химической реакции $\Delta V/V_0$, где ΔV – уменьшение объема реагирующих веществ, V_0 – интегральный объем (молярный или атомный) исходных веществ до начала реакции, является объективной макроскопической и легко поддающейся регистрации характеристикой химической реакции – столь же объективной, как и тепловой эффект или изменение энергии Гиббса. По существу, объемный эффект содержит всю информацию, относящуюся к изменению структуры вещества в процессе химической реакции (правда, в большинстве случаях в «зашифрованном» виде).

В химии твердого тела большинство реакций протекает с небольшими объемными эффектами. Это относится и к взаимодействию в металлических системах – например, объемные эффекты образования большинства интерметаллических соединений, кристаллизующихся в наиболее распространенных структурных типах, как правило, не превышает 10–15%.

Одним из исключений из общего правила является большая группа бинарных ИМС, образующихся в системах М–Э, где М – щелочной металл, Э – тяжелый элемент IV или V группы периодической системы элементов Д.И. Менделеева, в первую очередь Bi, Pb, а также «полуметаллы» Sn и Sb. Общим для всех элементов-партнеров щелочных металлов в таких системах является наличие в предпоследнем, предшествующему валентному, слое вакантных *f*-атомных орбиталей.

В таблице приведены значения некоторых рассчитанных нами объемных эффектов образования соединений такого типа при атмосферном давлении.

Следует особо отметить, что для реакций, протекающих в условиях высоких давлений, сжатие вещества на 30–40 % не является тривиальным результатом и, как правило, требует применения давлений, существенно превосходящих 100–200 кбар.

Между тем конструкция большинства существующих аппаратов высокого давления не позволяет работать в этом диапазоне давлений с образцами, масса которых превышает доли грамма. Кроме того, регистрация величины давления и сопутствующих сжатию вещества эффектов *in situ* сопряжена со значительными техническими трудностями и в большинстве случаев не является однозначной.

Метод химического сжатия [1–3], основанный на комбинации химической реакции, протекающей с большим объемным эффектом и относительно небольшим внешнем давлением, позволяет получать «сильносжатое» вещество в количествах, достаточных для исследования не только его структуры и физических свойств, но и химической реакционной способности, а самое главное – упростить методику его последующего исследования,

Объемные эффекты образования

Соединение	Na ₄ Pb	Rb ₃ Sb	Cs ₃ Sb	Rb ₃ Bi	Cs ₃ Bi	K ₂ Sn ₃	Cs ₂ Sn ₃
Объемный эффект образования ($\Delta V/V_0$, %)	38,7	41,2	45,1	41,1	43,8	34,2	38,0

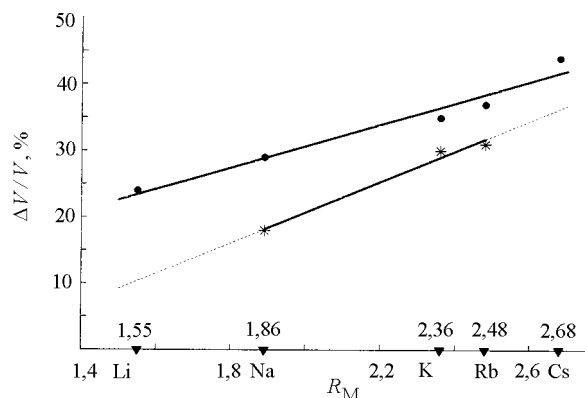


Рис. 1. Зависимость объемных эффектов образования соединений состава M₃Bi от радиуса щелочного металла: кубическая модификация типа Li₃Bi, гексагональная модификация типа Na₃As

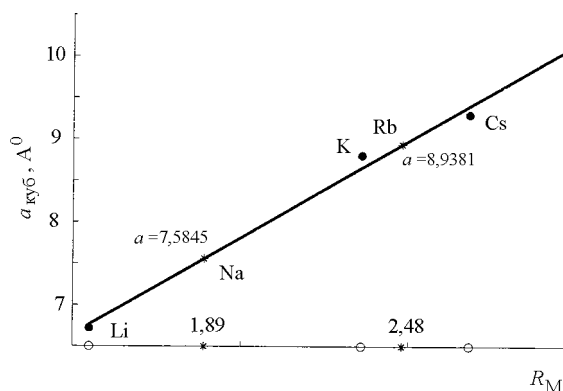


Рис. 2. Зависимость параметра кубической ячейки для соединений состава M₃Bi, где М – щелочной металл, от радиуса этого металла

используя рутинные приемы химического и физико-химического анализа при атмосферном давлении.

Большие объемные эффекты образования соединений представляют особый интерес в тех случаях, когда речь идет о реакциях, протекающих при атмосферном или близком к атмосферному давлении. Такие реакции могут рассматриваться как реакции «химического сжатия», открывающие широкие возможности для получения и исследования «сильносжатого» вещества без применения сложной и дорогостоящей техники высокого давления.

Экспериментальная часть

Объектом экспериментальных исследований в настоящей работе явились ИМС состава M₃Bi, образующиеся в системах М – Bi, где М – Li, Na или комбинация этих элементов. Известно [4], что бинарные соединения состава M₃Bi в основном кристаллизуются в структурных типах Na₃As (гекс.) или Li₃Bi (куб.).

На рис. 1 приведена зависимость объемных эффектов образования соединений типа M_3Bi от радиуса щелочных металлов. Из этого рисунка следует, что объемные эффекты образования модификаций, кристаллизующихся в кубическом структурном типе, характерном для Li и тяжелых щелочных металлов (Rb и Cs), несколько выше, чем для модификаций, кристаллизующихся в структурном типе Na_3As . Для калия существует соединение K_3Bi , кубическая модификация которого, образующаяся с большим объемным эффектом, устойчива только при температурах выше 400° [5]. Кубическая модификация Na_3Bi , равно как и тройное соединение Li_2NaBi , образующееся в системе Li – Na – Bi, до настоящего времени не были исследованы.

Синтез образцов осуществляли как при атмосферном давлении, так и в условиях высоких давлений в температурном режиме от 20 до 900° . Вследствие высокой гигроскопичности и пирофорности образцов все исследование проводили в условиях, исключающих возможное взаимодействие с кислородом и влагой воздуха.

Состав полученных образцов и фазовые переходы фиксировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на установках ДРОН-2. При синтезе Na_3Bi с использованием давлений до 80 кбар нам не удалось получить кубическую модификацию, что, очевидно, свидетельствует о нестабильности структурного типа Li_3Bi для висмутида натрия (во всяком случае, при давлениях, близких к атмосферному).

Попытка получения кубического висмутида натрия другими методами (механохимии, взаимодействием висмута с раствором натрия в жидком аммиаке) также не увенчалась успехом.

В связи с этим использовали оригинальную методику, описанную в [6], позволяющую получать дифракционную картину *in situ*, т.е. в момент нарузок.

Ранее была построена зависимость величины параметра кубической ячейки в ряду висмутидов щелочных металлов от величины атомного радиуса металла R_m (рис. 2). По-видимому, эта зависимость носит характер, близкий к линейному, что позволило оценить период a для Na_3Bi в $\sim 7,60 \text{ \AA}$.

Экспериментальное исследование реакции взаимодействия и фазовых переходов в соединении Na_3Bi проводили с помощью рентгеновской камеры высокого давления, конструкция которой, так же как и методика исследования, описана в работе [6]. Приготовление образцов проводили в атмосфере сухого аргона.

На рис. 3 представлены дифрактограммы висмутида натрия, полученные в камере высокого давления при давлениях 0, 5, 10 и 60 кбар.

При атмосферном давлении (3, а) отмечены только отражения, отвечающие гексагональному висмутиду натрия; при давлении 5 кбар (3, б) кроме гексагональной фазы можно наблюдать и кубическую (в соотношении 1:1); при повышении давления до 10 кбар (3, в) и до 60 кбар (3, г) гексагональная фаза полностью исчезает, трансформируясь в кубическую, которая сохраняется вплоть до давления 90 кбар.

Параметр решетки, вычисленный из дифрактограмм, изменяется от $7,65 \text{ \AA}$ при давлении 5 кбар до $7,1 \text{ \AA}$ при давлении 90 кбар, что удовлетворительно согласуется с полученными нами расчетными данными для кубической решетки висмутида натрия (рис. 4). При этом

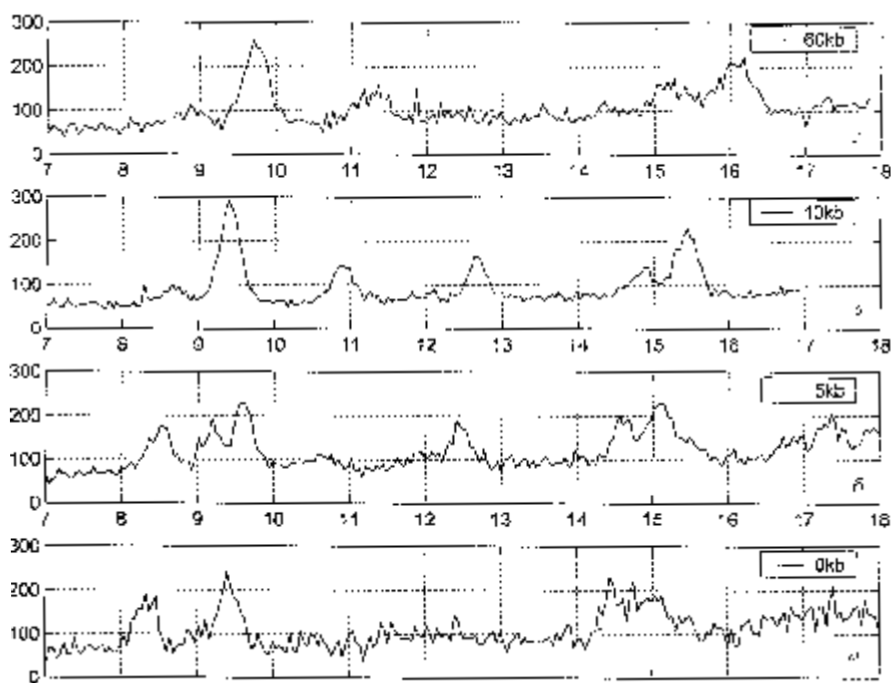


Рис. 3. Дифрактограммы Na_3Bi , полученные под давлением: а – 0, б – 5, в – 10, г – 60 кбар

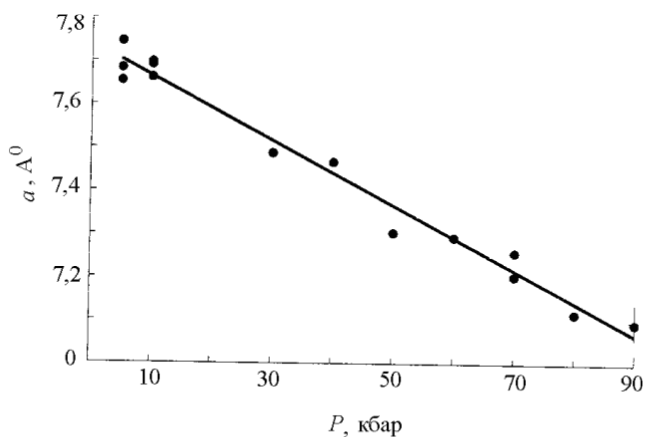


Рис. 4. Зависимость параметра кубической решетки Na_3Bi от приложенного давления

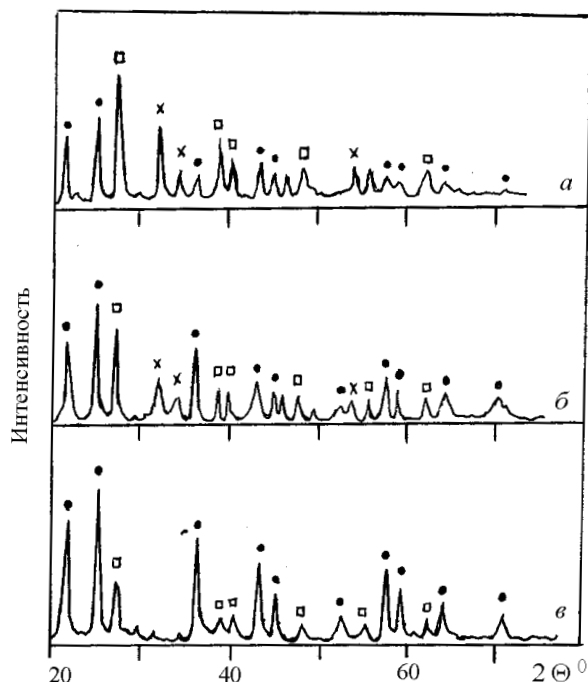


Рис. 5. Дифрактограммы, полученные РФА продуктов синтеза из шихты различного количественного состава при соотношении $\text{Li}:\text{Na}:\text{Bi}$: а – 0,5:2,5:1,0; б – 1:2:1; в – 2:1:1

сжимаемость Na_3Bi в диапазоне давлений 5–90 кбар составляет $2,3 \times 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$. Следует отметить, что сжимаемость Bi и Na составляет $3,0 \times 10^{-6}$ и $15,8 \times 10^{-6} \text{ бар}^{-1}$ соответственно [7].

Несмотря на то что фазовый переход из гексагональной в кубическую фазу является обратимым, и кубическая фаза существует только под давлением, наличие гистерезиса фазового перехода (кубическая фаза сохраняется около 30 мин после полного снятия давления) позволило предположить, что при определенных условиях, например частичном замещении натрия на другой щелочной металл, можно добиться такого же объемного эффекта, как и при действии высокого давления.

В связи с этим исследовалась возможность образования кубических фаз на разрезе $\text{Na}_3\text{Bi} - \text{Li}_3\text{Bi}$ в системе $\text{Li}-\text{Na}-\text{Bi}$. Количество висмута в шихте на 5–10 ат.% превышало стехиометрическое соотношение, поскольку висмут служил дополнительным эталоном для определения давления при РФА продуктов синтеза.

Типичные дифрактограммы представлены на рис. 5 (а, б, в). Все отражения, принадлежащие неизвестной фазе, совпадают с аналогичными отражениями кубического Li_3Bi , но сдвинуты в область меньших углов, что свидетельствует о том, что параметр решетки неизвестной фазы больше соответствующего параметра висмута лития.

Из дифрактограмм видно, что кроме кубической фазы неизвестного состава присутствуют металлический висмут, а также гексагональный Na_3Bi .

На основании качественной оценки состава неизвестной кубической фазы был проведен синтез висмутида при мольном соотношении $\text{Li}:\text{Na} = 2:1$. Дифрактограмма полученного соединения представлена на рис. 5, в. Отсутствие на дифрактограмме отражений, принадлежащих какому-либо иным фазам, кроме Bi , позволило приписать неизвестной фазе состав Li_2NaBi . Значение параметра решетки, рассчитанное из экспериментальных данных, составило 6,85 Å.

Следует отметить интересное обстоятельство, что объемный эффект образования Li_2NaBi при атмосферном давлении оказался даже больше (32%), чем у известной кубической фазы Li_3Bi (24%). В этом случае атомы Na в упорядоченной кристаллической структуре занимают те же позиции, что и атомы Bi и 1/3 атомов Li в кристаллической структуре типа Li_3Bi . Таким образом, образование кубической устойчивой при атмосферном давлении фазы Li_2NaBi в исследованной нами системе можно рассматривать как пример реакции «химического сжатия».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Семененко К.Н., Налимова В.А. // Вестник РАН. 1992. 9. С. 88
- Налимова В.А., Семененко К.Н. // Российский химический журнал. 1996. 40. С. 104
- Семененко К.Н. // Известия РАН, серия химическая. 1999. 8. С. 1442
- Gnutzmann V.G., Dorn F.W., Klemm W. // Z. Anorg. Allgem. Chem. 1961. 309. P. 204.
- Sands et al. // Acta Cryst. 1963. 16. P.316
- Дегтярева В.Ф., Бдикин И.К., Хасанов С.С. // ФТТ. 1997. 39. С. 1559
- Кей Дж., Лэби Т. // Таблицы физических и химических постоянных. М., 1962. С. 40

Поступила в редакцию 25.01.2000