

А. А. ВЕЧЕР, Б. Л. ВАЛЕВСКИЙ,  
Н. И. ГУРИНОВИЧ, А. С. СКОРОПАНОВ

## ВЛИЯНИЕ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ СЛОИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА С ВНЕДРЕННЫМИ *d*-МЕТАЛЛАМИ И ИХ ХЛОРИДАМИ

Слоистые соединения графита (ССГ) обладают рядом уникальных свойств [1, 2], что делает их перспективными для применения в различных областях техники и производства. Для практического использования ССГ необходимо располагать информацией относительно особенностей физико-химического поведения их при воздействии разнообразных внешних факторов. Сведения такого рода представляют и теоретический интерес, так как позволяют выявить некоторые закономерности изменения характера межчастичного взаимодействия в ССГ в зависимости от внешних условий. Вместе с тем работ, посвященных изучению физико-химических свойств слоистых соединений графита, далеко не достаточно [3—7].

Цель настоящего исследования изучить закономерности влияния сверхвысоких давлений на поведение слоистых соединений графита с внедренными *d*-металлами и их хлоридами\*, с железом — 1, кобальтом — 1, никелем — 2, хлоридом железа (III) — 1 и 2, хлоридом железа

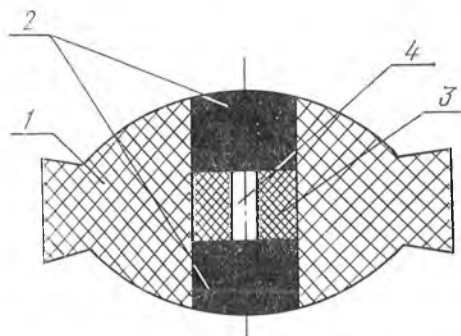
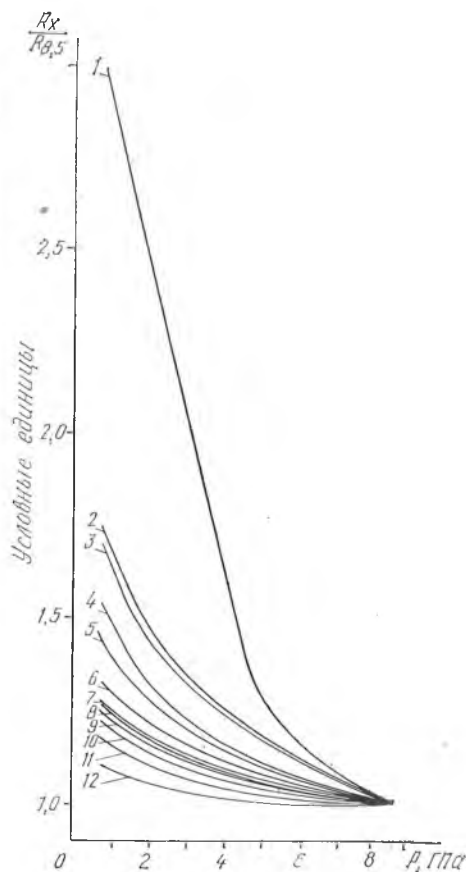


Рис. 1. Схема аппарата сверхвысокого давления типа наковальни с лункой:

1 — точечная косточка из литографического камня; 2 — токопроводы из графита; 3 — втулка из отожженного пирофиллита; 4 — образец исследуемого материала

Рис. 2. Зависимость относительно сопротивления от давления для слоистых соединений графита:

1 — графит чистый; 2 — ССГ с железом; 3 — ССГ с никелем; 4 — ССГ с кобальтом; 5 — ССГ с  $\text{FeCl}_3$  — 2; 6 — ССГ с  $\text{NiCl}_2$  — 2; 7 — ССГ с  $\text{MoCl}_5$  — 3; 8 — ССГ с  $\text{MoCl}_5$  — 2; 9 — ССГ с  $\text{CuCl}_2$  — 2; 10 — ССГ с  $\text{FeCl}_3$  — 1; 11 — ССГ с  $\text{CoCl}_2$  — 1; 12 — ССГ с  $\text{FeCl}_2$  — 1



\* Образцы ССГ синтезировались в лаборатории комплексных металлоорганических катализаторов Института элементоорганических соединений АН СССР.

(II) — 1, хлоридом кобальта (II) — 1, хлоридом никеля (II) — 2, хлоридом меди (II) — 2, хлоридом молибдена (V) — 2 и 3.

В зависимости от того, сколько слоев атомов углерода разделяют слои атомов внедренных компонентов, ССГ подразделяются на соединения 1-й, 2-й, 3-й, 4-й и т. д. ступеней [2], в нашем исследовании 1, 2, 3 — первая, вторая и третья ступени.

Слоистые соединения графита с хлоридом железа и с чистым никелем были в форме крупнокристаллических, а остальные — мелкокристаллических образцов.

Определялось изменение относительного электросопротивления изучаемых ССГ с ростом давления до  $8,5 \pm 0,5$  ГПа. Опыты осуществлялись с помощью твердофазной техники сверхвысокого давления (пресс ДО-137А и аппарат сверхвысокого давления типа наковальни с лункой) (рис. 1). Калибровка установки производилась по реперным точкам перехода висмута, таллия и бария [8]. Электросопротивления образцов измерялись на мосту сопротивления Р316.

Первоначальное исследование поведения металлов и хлоридов при высоких давлениях показало, что в этих компонентах внедрения ССГ отсутствуют фазовые превращения первого рода, вызываемые повышением давления, что согласуется с данными других авторов [9].

Результаты исследования ССГ представлены на рис. 2 как зависимость отношений электросопротивлений материалов при давлениях  $P_x(R_x)$  к  $P_{8,5}(R_{8,5})$ . Как следует из хода кривых, для всех изучаемых образцов повышение давления сопровождается монотонным падением электросопротивления. Причем для ССГ отношение  $R_x/R_{8,5}$  уменьшается в 1,2—1,7 раза, при росте давления от 1 до 8,5 ГПа, в то время как для чистого графита это уменьшение много больше ( $\sim 3$  раза), что связано, вероятно, с большей электропроводностью этих соединений [2]. Монотонный ход кривых свидетельствует об отсутствии в исследуемых образцах ССГ для указанного интервала твердофазных давлений фазовых превращений первого рода, инициируемых действием сверхвысокого давления.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Fischer J. E., Thompson T. E.—Phys. Today 1978, v. 31, p. 36.
2. Уббелюде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения.— М., 1965.
3. Wada N., Clarke R., Solin S. A.—Solid. State Com., 1980, v. 35, p. 675.
4. Scott A. F., Scheuerman—J. Phys. Chem., 1957, v. 61, p. 97.
5. Miyauchi K., Takahashi Y.—Carbon, 1976, v. 14, p. 35.
6. Martin W. H., Brocklehurst J. E.—Carbon, 1964, v. 1, p. 133.
7. Новиков Ю. Н., Вольпин М. Е.—Успехи химии, 1970, т. 40, с. 1568.
8. Accurate Characterization of The High Pressure Environment ed Lloyd E. C., National Bureau Standards Special Publication 326.— Washington, 1971.
9. Hall T.—Progr. Inorg. Chem, 1966, v. 7, p. 1.

Поступила в редакцию  
25.05 81

НИИ ФХП

УДК 536.66

Л. М. ВОЛОДКОВИЧ, Г. Д. ПОЛЕШКО, Г. С. ПЕТРОВ,  
Р. А. ВЕЧЕР, А. А. ВЕЧЕР

### КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИФТОРЦИНКАТА (II) АММОНИЯ $\text{NH}_4\text{ZnF}_3$

Термодинамические свойства трифторцинката (II) аммония  $\text{NH}_4\text{ZnF}_3$ , обладающего структурой перовскита, практически не изучены. Известна единственная работа [1], в которой определена энтальпия разложения соединения при температуре 523 К, равная  $141,7 \pm 1,0$  кДж/моль и отнесенная авторами к процессу  $\text{NH}_4\text{ZnF}_{3,к} = \text{ZnF}_{2,к} + \text{NH}_4\text{F}_{,г}$ .