

05.1-19 РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДЫ, АКТИВИРОВАННОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ А.Б.Киселев, Иркутский университет им.А.А.Жданова. А.Ш.Мининс, Институт земной коры СО АН СССР. Иркутск. СССР.

Летников и др./Докл.АН СССР, т.206,с.964, 1972 г./показали, что вода и водные растворы, активированные нагреванием до 200-400°C под давлением 200-400 атм, при нормальных условиях и изоляции от внешних воздействий находятся в метастабильном состоянии, характеризующаясь новыми физико-химическими свойствами. Метастабильное состояние активированных водных систем обусловлено наличием в них молекулярно-ионных ассоциатов $H_3O^+-OH^-$, в которых водородные связи с хорошо выраженной тетраэдральной ориентацией образуют расширенную тетраэдральную льдоподобную структуру, в сеточных местах которой находятся молекулы воды, ионы гидроксония и вакансии на расстоянии 3,1 Å, а полости структуры заняты молекулами воды, удаленными от сеточных на расстоянии 3,9 Å, и ионами гидроксила, связанными с сеточными ионами гидроксония на расстоянии 2,3 Å.

Под действием слабого потока рентгеновских фотонов, образуемых в процессе регистрации дифракционной картины, структура активированной воды изменяется в основном за счет перераспределения сеточных и полостных частей: координационное число, определяющее число ионов на расстоянии 2,3 Å, уменьшается от 4,9 до 1,4; координационное число молекул на расстоянии 3,1 Å, увеличивается от 2,1 до 4,3. Такое перераспределение частиц происходит вследствие образования из ионов молекул H_2O и перехода их в вакантные сеточные места и в воде образуется структура исходной, дисциplinированной воды. Метастабильное состоя-

ние воды получается также путем активации воды и ее растворов электрохимическим способом.

Нами проведено исследование структуры ближнего порядка электрохимически активированной дистиллированной воды, которая образуется под действием переменного электрического поля, созданного с помощью двух коаксиальных цилиндров из нержавеющей стали, включенных в сеть с напряжением 220 В. Если на внешний цилиндр через диод подается положительный потенциал, то во внутренний цилиндр через его отверстия поступает щелочная вода с pH 8-8,5; при обратном включении диода образуется подкисленная вода с pH 5-6. Исходная вода имеет pH около 6,5.

Кривые рассеяния от активированной воды записаны с помощью методики рентгеноструктурного анализа жидкости, которая исключает в объемной воде межмолекулярные колебания атомов молекулы H_2O в области заторможенной трансляции, молекулярное давление поверхностного слоя и активные центры граничных с водой сред.

Кривые рассеяния следующие одна за другой с экспозицией 2,5 ч. оказались близки друг другу в продолжении 5 ч. как для щелочной, так и для подкисленной воды.

Фурье-анализ кривых интенсивности показывает, что электрохимически активированная вода характеризуется сжатой тетраэдральной льдоподобной упаковкой с координационным числом близким к 4 и с полостными молекулами. В подкисленной воде расстояние между молекулами составляет 2,7 Å, а в щелочной-2,8 Å. В щелочной воде число полостных частиц несколько выше, чем в подкисленной воде. Результаты исследования свидетельствуют, что активированные среды отличаются между собой и от исходной, дистиллированной воды.

05.1-20 OD STRUCTURES AND PHASE TRANSITION. By K.-O. Backhaus, Central Institute of physical Chemistry, Academy of Sciences of the G.D.R., Berlin.

In crystals near the transition point often stacking faults and/or polysynthetic twinning appear during phase transition processes. The discussion of phase transition mechanism presupposes a detailed analysis of the structure within the transition region. Diffuse streaks on X-ray diffraction patterns indicate the breakdown of space group symmetry. In certain cases the symmetry of these crystals can be described by OD groupoids according to K.Dornberger-Schiff. Crystals with common symmetry properties belong to a family of OD structures. They differ in the relative arrangement of their building units (layers, rods or blocks). In most cases the ordered phases change their space group symmetry after the phase transition. If they belong to an OD groupoid family, the symmetry of the OD layers and layer pairs remains unchanged. This occurs for the ordered structures (in most cases of maximum degree of order, MDO structures after Dornberger-Schiff) as well as for disordered crystals near the transition point within the transition region. This holds for polytypic transition. Another kind of phase transition of OD structures is characterized by a change of the symmetry of the OD layers as it appears during dehydroxylation processes in layer silicates. Examples are ZnS (first kind) and muscovite (second kind).

05.1-21 POLYMORPHISM AND PHASE TRANSITIONS OF HEXA-HALOGENOTELLURATES(IV) A_2TeX_6 (A=K, Rb; X=Br, I) IN THE TEMPERATURE RANGE 12-473 K. By W. Abriel, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Callinstr. 9, D-3000 Hannover, Germany F.R.

Compounds with hexahalogeno-complexes and the general formula A_2MX_6 show an antifluorit like arrangement of cations and anions as a rule. Phase transitions from the cubic (high temperature) form with the K_2PtCl_6 type structure to structures with lower symmetry allow a more efficient packing, especially when the anions are comparatively large. Considering compounds Rb_2TeX_6 (X=Br, I) there are two different ways of symmetry reduction. Below 340 K the $Fm\bar{3}m$ structure of Rb_2TeI_6 transforms into a tetragonally distorted structure, space group $P4/mnc$ (Abriel, Mat. Res. Bull. (1982) 17, 1341). This second order phase transition is result of a softening of the $A_{2g}(X)$ rotary phonon corresponding with an antiferrotative tilt of the TeI_6 -octahedra in adjacent (001) planes. In contrast the first (and only ?) phase transition of Rb_2TeBr_6 is shifted to very low temperatures: The condensation of the $T_{1g}(\Gamma)$ rotary phonon at 45 K yields a ferrotative displacement of the $TeBr_6$ -octahedra. The space group symmetry is reduced to $I4/m$ (Abriel & Ihringer, J. Solid State Chem. (1984), in press). K_2TeBr_6 with a monoclinic $P2_1/n$ -structure at 293 K (Brown, Can. J. Chem. (1964) 42, 2758) shows the high temperature structures like Rb_2TeI_6 : The tetragonal $P4/mnc$ β -phase above 410 K and the cubic $Fm\bar{3}m$ α -phase above 445 K (Abriel, Mat. Res. Bull. (1983) 18 1419; Abriel, Mat. Res. Bull. (1984) 19, Nr. 3). Fig. 1 shows the group-subgroup relations of the space groups of the corresponding phases.

The investigations were carried out by X-ray diffraction methods on powders (12-480 K) and single crystals (160-463 K).

The results are discussed from the lattice dynamical point of view.

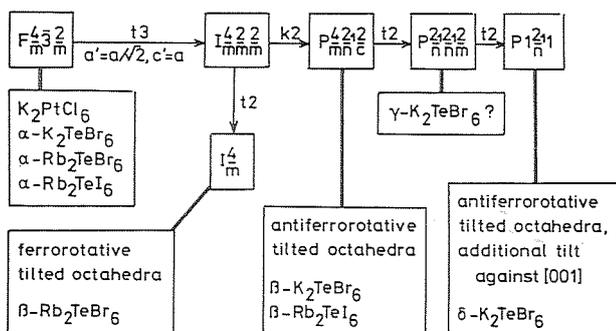


Fig. 1: Group-subgroup relations of the spacegroups of the corresponding A_2TeX_6 phases.

separations and a low probability (α) of occurrence at larger separations. The resulting 6H structure, however, shows an enhancement of diffracted intensity in positions corresponding to 3C reflections, indicating that the probability (γ) of faulting at two-layer separations is not negligible. The 2H-3C transformation in these materials occurs by the non-random insertion of deformation faults with $\gamma \gg \alpha$ and $\beta > \alpha$. We have therefore developed a three-parameter theoretical model to compute the diffracted intensity along the 10.L row of crystals undergoing such transformations and predict the diffraction effects for various values of α , β and γ . These theoretically predicted intensity profiles are compared with those experimentally recorded on a single crystal diffractometer from (i) 2H $Zn_x Cd_{1-x}S$ and $Zn_x Mn_{1-x}S$ crystals partially transformed to 6H and (ii) 2H ZnS crystals partially transformed to 3C.

It is found that the observed intensity profiles correspond to a suitable addition of the intensities calculated separately for the 2H-3C and 2H-6H transformations indicating that these occur simultaneously in different regions of the same single crystal.

05.1-22 MECHANISM OF PHASE TRANSFORMATION IN ZnS , $Zn_x Cd_{1-x}S$ AND $Zn_x Mn_{1-x}S$: A THREE PARAMETER MODEL. By M.T. Sebastian and P. Krishna Physics Department, Banaras Hindu University, Varanasi 221005, India.

Single crystals of 2H ZnS when annealed at an elevated temperature undergo solid state transformation to a disordered twinned 3C structure by the non-random insertion of deformation faults preferentially at two layer spacings. Many of the resulting 3C structures show an enhancement of intensity near the 6H positions and some 2H crystals even transform to 3C through an intermediate 6H phase. It is observed that solid solutions of ZnS with small amounts of CdS or MnS predominantly display the 2H-6H transformation. The mechanism of polytype transformations and the type of faults involved were studied by quenching the crystals in an intermediate state and examining the structure by X-ray diffraction methods. One obtains a one-dimensionally disordered structure containing a non-random distribution of faults. The theory of X-ray diffraction from one-dimensionally disordered close-packed structures is highly developed, but assumes a random distribution of faults and a small fault probability. Both these assumptions breakdown when studying polytype structures undergoing phase-transformation.

The 2H-6H transformation in $Zn_x Cd_{1-x}S$ and $Zn_x Mn_{1-x}S$ is found to occur by the non-random insertion of deformation faults with a high probability (β) of occurrence at three layer

05.1-23 THE EFFECT OF d-ELEMENTS ON THE STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN $TiNi$. By A.G. Khundzhua and M.I. Zakharova, Faculty of Physics, Moscow State University, Moscow, USSR.

High temperature phase of $Ni_{50}Ti_{50-x}M_x$ ($x=3-5$; $M = Zr, Hf, Nb, Mo, Mn$) has been studied by means of transmission electron microscopy and monocrystal X-ray analysis. The martensitic transformation $B2 \rightarrow B2 + B19' \rightarrow B19'$ was observed in the $Ni_{50}Ti_{46}Zr_4$ and

$Ni_{50}Ti_{46,5}Hf_{3,5}$ alloys. Zr and Hf substituted for Ti lead to M_s point decrease to 300 K and 270 K correspondingly. Nb, Mo, Mn substituted for Ti stabilize the high temperature B2-phase and martensitic transformation was not observed on cooling from 300 K to 120 K. The annealing of alloys $Ni_{50}Ti_{46}Nb_4$, $Ni_{50}Ti_{46}Mo_4$, $Ni_{50}Ti_{46}Mn_4$ at 623 K leads to the formation of X-phase. Contrary to previous results, however, the crystal structure of X-phase is interpreted as rhombohedral with lattice constants $a=6.7 \text{ \AA}$, $\alpha=114^\circ$. The orientation relationships between B2- and X-phase was found to be

$$\{110\} \langle 111 \rangle_X \parallel \{321\} \langle 111 \rangle_{B2}$$