

## УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ — 1983

ТОМ LII

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ

ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 546.3—19 11

СТРУКТУРНАЯ ХИМИЯ ГИДРИДОВ  
ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ*Яртысъ В. А., Бурнашева В. В., Семененко К. Н.*

Рассмотрено современное состояние структурной химии гидридов интерметаллических соединений. Обобщены и критически проанализированы данные исследования гидридных фаз методами рентгено- и пейтронографии. Установлено, что наиболее характерными для атомов водорода в структурах многокомпонентных гидридных фаз являются тетраэдрическая и октаэдрическая координации. Сформулированы закономерности строения гидридов интерметаллидов, позволяющие прогнозировать структуры еще не изученных соединений и предсказывать максимальную поглощающую способность по водороду исходных интерметаллидов.

Библиография — 204 ссылки.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	529
II. Строение бинарных гидридов металлов . . . . .	530
III. Общие закономерности взаимодействия водорода с интерметаллическими соединениями . . . . .	532
IV. Кристаллохимический анализ структур интерметаллических соединений как матриц для поглощения водорода . . . . .	535
V. Результаты исследования кристаллических структур гидридных фаз $M_nM_m'H(D)_x$ методом пейтрографии . . . . .	538

## I. ВВЕДЕНИЕ

Для решения прикладных и теоретических задач, связанных с новой областью науки — атомно-водородной энергетикой, — большой интерес представляют соединения водорода с металлами. Такие соединения — гидриды металлов — могут рассматриваться в качестве эффективных химических аккумуляторов и источников водорода, но только в том случае, если взаимодействие водорода с соответствующим металлом будет происходить быстро и с достаточной полнотой при сравнительно мягких условиях, а массовое содержание водорода в гидриде окажется достаточно высоким.

Молекулярный водород при давлениях в пределах нескольких килобар взаимодействует только с ограниченным числом металлов, обладающих малыми потенциалами ионизации: щелочными, щелочноземельными, редкоземельными. По своей активности по отношению к водороду к ним приближаются титан, ванадий, цирконий. Лишь недавно в условиях высоких давлений был получен ряд нестойких гидридов переходных металлов — Mn, Fe, Co, Mo, Rh [1—5].

Однако принципиальная возможность получения гидридов прямым взаимодействием водорода с металлом не всегда оказывается легко реализуемой на практике. Кинетика абсорбции и десорбции водорода в большинстве случаев весьма чувствительна к наличию малых примесей как в водороде, так и в металле, а равновесие «абсорбция  $\rightleftharpoons$  десорбция» даже при относительно высоких температурах ( $300$ — $400^\circ\text{C}$ ) уста-

навливается медленно, и лишь в отдельных случаях удается получить продукты с высоким содержанием основного вещества.

Поэтому столь большой интерес вызвало открытие в конце 60-х годов нового типа реакции водорода с металлическими фазами — интерметаллическими соединениями (ИМС) и сплавами, одним из компонентов которых является металл, способный к образованию устойчивого бинарного гидрида. Случайные наблюдения, сделанные почти одновременно различными независимыми группами исследователей, открыли новую главу в химии соединений водорода с металлами. В этих работах было показано, что многие ИМС, содержащие Ti редкоземельные металлы (РЗМ) или Mg легко взаимодействуют с водородом при 25—100°С и давлениях от 0,1 до 100 атм. Кинетика этого взаимодействия уникальна и не имеет аналогий в химии бинарных гидридов — поглощение водорода металлической фазой начинается практически сразу же и равновесие «абсорбция—десорбция» при температурах, близких к комнатным, в зависимости от природы металлической фазы и чистоты ее поверхности, устанавливается, как правило, за несколько минут.

К настоящему времени опубликовано около 500 работ, посвященных изучению взаимодействия различных ИМС и сплавов с водородом. Накоплен большой экспериментальный материал, представляющий интерес не только для химии, но и для смежных с химией разделов физики, технических и прикладных наук. Относительно неизученной остается, однако, область структурной химии гидридов — это относится как к собственно структурным исследованиям, которых до последнего времени было выполнено немного, так и к работам, направленным на понимание природы химической связи металлов — водород.

Конечно, структурные исследования, основанные на применении дифракционных методов, не могут дать прямой информации о валентном состоянии водорода в соединениях водорода с металлами, однако они необходимы для развития описательной кристаллохимии гидридов металлов и могут быть весьма полезными (как это отмечалось нами неоднократно) для решения некоторых конкретных прикладных вопросов, связанных с прогнозом и поиском новых полиметаллических композиций, обратимо поглащающих большие количества водорода при заданных температурах и давлениях.

Цель данного обзора — рассмотрение структурной химии гидридов, в состав которых входит два и более металлических компонента. Вопросы кристаллохимии и строения бинарных гидридов обсуждаются лишь постолько, поскольку это необходимо для анализа общих закономерностей, определяющих строение как бинарных, так и более сложных гидридных фаз. Мы исходили также из того, что фундаментальные обзоры работ по изучению строения бинарных гидридов металлов были сделаны ранее Мюллером и др. [6], Гольдшмидтом [7], Маккеем [8], Либовицем [9], Сталинским [10], Галактионовой [11], Андриевским и Уманским [12].

## II. СТРОЕНИЕ БИНАРНЫХ ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Описательная кристаллохимия гидридов металлов может быть создана на основе представлений о них как о своеобразных «фазах внедрения» водорода в металлическую решетку-матрицу. Альтернативная точка зрения, согласно которой гидриды металлов рассматриваются в качестве ионных соединений вида  $M^+H^-$ , как было показано в работе [12], в большинстве случаев не соответствует реально наблюдаемой картине строения и физических свойств гидридов металлов III—VII групп.

Анализ структурных соотношений в бинарных гидридах показывает, что внедрение водорода в решетку металла может происходить двумя путями:

1) сопровождаться принципиальной перестройкой металлической решетки, или, иными словами, изменением типа упаковки металлических атомов,— например, переходом от объемноцентрированной куби-

ческой (ОЦК) упаковки в структуре индивидуального металла к гранецентрированной кубической (ГЦК) упаковке в металлической подрешетке гидрида;

2) не приводить к существенному изменению структуры металла — в этом случае упаковка атомов металла в металлической подрешетке гидрида не отличается от упаковки в структуре индивидуального металла либо имеет место лишь незначительная деформация элементарной ячейки.

Подавляющее большинство металлов взаимодействует с водородом по первой схеме. И лишь у таких элементов как V, Ni, Nb, Pd, Ta, Ce и Th элементарные ячейки структур гидридных фаз связаны простыми соотношениями либо соответствуют исходным элементарным ячейкам структур металлов.

Атомы водорода в структурах бинарных гидридов металлов имеют координационные многогранники трех типов: тетраэдр, октаэдр и треугольник. Наибольшие по размеру октаэдрические пустоты ГЦК и гексагональной плотнейше упакованной (ГПУ) решеток в первую очередь заполняются атомами водорода в структурах гидридов элементов с малыми атомными радиусами (металлы VI—VIII групп). Однако при переходе к РЗМ, имеющим значительно большие атомные радиусы, в первую очередь заполняются уже тетраэдрические пустоты и только после этого — октаэдрические. И лишь в структурах  $\text{HoD}_3$  [13],  $\text{YD}_3$  [14] и  $\text{Th}_4\text{D}_{15}$  [15] атомы дейтерия имеют координационные многогранники в виде треугольников.

Таким образом, общая кристаллохимическая закономерность — уменьшение координационного числа (к. ч.) атомов  $M'$  при увеличении отношения атомных радиусов  $r_M/r_{M'}^1$  (в данном случае  $r_M/r_h$ ) — выполняется и в структурах гидридов металлов — к. ч. атома водорода изменяется от 6 до 4 или до 3 при увеличении радиуса металла.

Межатомные расстояния  $M-\text{H(D)}$  в структурах бинарных гидридов — если их рассматривать как сумму металлических радиусов атомов  $M$  и эффективного радиуса атома водорода — дают возможность качественно оценить величину последнего<sup>2</sup>.

Известно, что в структурах внедрения размеров пустот решетки-матрицы, состоящей из атомов с радиусом  $r_M$ , увеличивается в последовательности: треугольник (к. ч.=3;  $r_n=0,22 r_M$ ) < тетраэдр (к. ч.=4;  $r_n=0,41 r_M$ ) < октаэдр (к. ч.=6;  $r_n=0,73 r_M$ ) [17]. Это означает, что радиус атомов водорода, занимающих пустоты различных типов, вообще говоря, может не быть постоянным и сильно зависит от характера окружения. Очевидно также, что этот эффект будет сказываться тем сильнее, чем более сложным будет строение исходных матриц — металлов или ИМС.

Эти закономерности прослеживаются в структурах бинарных гидридов металлов. «Наибольший радиус» имеют атомы водорода, находящиеся в октаэдрических пустотах, причем их размер уменьшается при уменьшении размеров металлических атомов от 0,7—0,8 Å в структурах гидридов лантана и церия до ~0,6 Å в структурах гидридов металлов VI—VIII групп. Наименьший радиус (~0,3 Å) имеют атомы водорода с к. ч. 3 в структуре  $\text{ScH}_{2,65}$  [18]; их радиус близок к ковалентному радиусу водорода, составляющему 0,28 Å [8]. Атомы водорода, занимающие тетраэдрические пустоты, имеют величины радиусов, средние между значениями для атомов водорода с к. ч. 3 и к. ч. 6 (0,4—0,5 Å).

Величины межатомных расстояний  $\text{H}-\text{H}$  в структурах бинарных гидридов металлов VI—VIII групп вследствие невысокой плотности в них ядер водорода довольно велики (~2,6 Å). Однако при увеличении содержания водорода в гидридных фазах минимальные расстояния

<sup>1</sup> Здесь и далее  $M$  — элемент с атомами большего радиуса,  $M'$  — меньшего радиуса.

<sup>2</sup> Значения металлических радиусов заимствованы нами из монографии Пирсона [16].

H—H существенно уменьшаются (до  $\sim 2,1$  Å в структурах тригидридов РЗМ и даже до  $\sim 1,9$  Å в структуре  $\text{ScH}_{2,65}$ ).

В заключение отметим характерную для структур бинарных гидридов особенность: несмотря на то, что в ГЦК и ГПУ структурах пустоты, занимаемые атомами водорода, являются правильными многогранниками, эти атомы далеко не всегда размещаются точно в центрах пустот. В структурах гексагональных гидридов  $MH_3$ , а также в структуре  $\text{CeD}_{2,29}$  [19] как в тетраэдрических, так и в октаэдрических пустотах атомы водорода смещены из их центров, причем в структуре  $\text{HoD}_3$  это смещение из центра октаэдра настолько значительно, что к. ч. атома водорода становится равным 3. Особо показательны в этом отношении структуры  $\text{CeD}_{2,51}$  [20] и  $\text{LaD}_3$  [21], в которых кроме сдвига атомов водорода из центров октаэдрических пустот проявляется типичная для кристаллохимии гидридов металлов черта: статистическое заполнение атомами водорода части кристаллографически равноценных положений в структуре гидридной фазы.

### III. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Гидридные фазы, в состав которых входят два и более металлических компонента, могут быть получены либо гидрированием сплавов или ИМС состава  $M_nM_m'$  либо высокотемпературным синтезом из бинарного гидрида одного металла и второго металла в атмосфере водорода. В последнем случае образуется гидридная фаза  $M_nM_m'H_x$ , в первом же случае возможны три типа взаимодействия [22—24] (первые два из них полностью соответствуют описанным выше схемам взаимодействия индивидуальных металлов с водородом).

1. Образуется соединение с новым типом структуры.

2. Интерметаллическое соединение абсорбирует значительное количество водорода без существенного искажения исходной кристаллической структуры.

3. Происходит полное разложение исходного ИМС и образование устойчивого бинарного гидрида  $MH_x$  и обогащенного неактивным по отношению к водороду металлом  $M'$  интерметаллического соединения состава  $M_{n-y}M_m'$  (гидридной фазы на его основе) либо непосредственно металла  $M'$  — реакция гидрогенолиза [23].

В задачу настоящего обзора не входит рассмотрение взаимодействия с водородом интерметаллических соединений, реагирующих по схеме реакции гидрогенолиза. Поэтому в дальнейшем обсуждается кристаллохимия только тех фаз, которые образуются по первому и второму пути.

Прежде чем перейти к рассмотрению структурных соотношений между ИМС и гидридными фазами на их основе, следует отметить важную особенность строения ИМС. В отличие от структур индивидуальных металлов, у которых все межатомные расстояния в пределах ближней координационной сферы, как правило, одинаковы, у ИМС наблюдается большее разнообразие — наряду с сокращенными по сравнению с суммой соответствующих металлических радиусов расстояниями имеются также и удлиненные, причем отклонения могут достигать значительной величины. В дальнейшем будет показано, что внедрение атомов водорода происходит преимущественно в те пустоты, в оканке которых принимают участие именно «длинные», наиболее легко деформируемые связи.

Принципиальная особенность взаимодействия ИМС с водородом состоит в том, что в отличие от металлов структуры ИМС при гидрировании в подавляющем большинстве случаев не претерпевают серьезной перестройки, и взаимное расположение металлических атомов в структуре гидридной фазы остается таким же или почти таким же, как и в структуре исходного ИМС.

Наиболее полно исследовано строение гидридных фаз на основе ИМС со структурами типов  $\text{CaCu}_5$ ,  $\text{MgCu}_2$  и  $\text{MgZn}_2$  (фазы Лавеса),

$\text{PuNi}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  и  $\text{CrB}$ . Следует отметить, что первые шесть структурных типов родственны между собой и являются членами одного гомологического ряда структур  $\text{MM}'_5 - \text{MM}'_2$  [16, 25, 26]. Структуры соединений с промежуточными между  $\text{MM}'_5$  и  $\text{MM}'_2$  составом можно представить как состоящие из фрагментов структур типов  $\text{CaCu}_5$  и фаз Лавеса. Наложение этих фрагментов происходит вдоль направления [001] гексагональной ячейки благодаря наличию в структурах фаз Лавеса и  $\text{CaCu}_5$  идентичных плоских сеток. Например, структура типа  $\text{PuNi}_3$  может быть получена последовательным наложением друг на друга ячейки типа  $\text{CaCu}_5$  и половины ячейки типа  $\text{MgZn}_2$  (см. рис. 1). Гомологическое родство рассмотренных структур, как будет показано ниже, предопределяет и сходный характер взаимодействия их с водородом.

Гидридные фазы на основе интерметаллических соединений  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{CaNi}_5$ , а также сплавов  $\text{ThNi}_3\text{Al}_2$ ,  $\text{MNi}_5\text{Al}$  ( $M = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}$ ),  $\text{MNi}_{5-x}\text{M}_x'$ , где  $\text{M}' = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Cu}$ , исследованные в работах [27–30], сохраняют гексагональную симметрию исходных структур  $\text{MM}'_5$  типа  $\text{CaCu}_5$ , причем при их образовании элементарная ячейка в равной степени расширяется как в плоскости базиса, так и в направлении [001]. По-видимому, иное строение имеют гидридные фазы на основе сплавов  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  ( $x = 0,5–3,0$ ), поскольку увеличение объема ячеек происходит в основном за счет увеличения периода  $a$ , в то время как период  $c$  изменяется незначительно [31].

Гидридные фазы  $\text{MCo}_5\text{H}_x$  имеют ромбические элементарные ячейки, которые получаются из исходной структуры  $\text{MCo}_5$  путем анизотропного расширения в плоскости базиса гексагональной элементарной ячейки при незначительном изменении периода  $c$  [27]. Наибольшее количество водорода абсорбирует  $\text{LaCo}_5$  ( $\text{H/LaCo}_5 = 4,3$ )<sup>3</sup>. В образующемся при этом  $\gamma$ -гидриде отношение величин периодов элементарной ячейки  $a/b\sqrt{3} < 1$ , в отличие от гидридных фаз с  $\text{H/MCo}_5 < 4$ , так называемых  $\beta'$ -,  $\beta''$ - и  $\beta'''$ -гидридов, для которых  $a/b\sqrt{3} > 1$  [27]. В структурах  $\beta''$ - и  $\beta'''$ -гидридов происходит удвоение периода  $c$  элементарных ячеек, причем в случае  $\beta'''$ -гидрида вывод о его удвоении сделан на основе данных нейтронографического исследования. Исследование гидридных фаз на основе сплавов систем  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Co}_5$ ,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Co}_5$  и  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Co}_5$ , проведенное в работах [33, 34], показало, что они имеют структуры  $\beta$ -гидридов с удвоенным периодом  $c$  элементарной ячейки.

В работах [30, 35–68] исследовалось взаимодействие с водородом ИМС состава  $\text{MM}'_2$  со структурами фаз Лавеса, содержащих в качестве  $\text{M}$ -компонента  $\text{Sc}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Th}$ , РЗМ или металлы IV группы периодической системы, а в качестве  $\text{M}'$ -компонента — переходные металлы IV либо V периодов.

Элементарные ячейки структур гидридных фаз на основе ИМС со структурами типа  $\text{MgZn}_2$ , содержащих  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Er}$ ,  $\text{Lu}$  и  $\text{Th}$  в качестве  $\text{M}$ -компонента, а также  $\text{ScFe}_2$ , кристаллизующегося по типу  $\text{MgNi}_2$ , во всех случаях сохраняют исходную гексагональную симметрию [30, 35–48].

По-иному взаимодействуют с водородом ИМС со структурами типа  $\text{MgCu}_2$ . Хотя в большинстве случаев происходит изотропное расширение элементарных ячеек структур без изменения их ГЦК симметрии, для некоторых гидридов вида  $\text{MM}'_2\text{H}_x$  были установлены три различных способа деформации исходной ячейки, приводящие к примитивной кубической с удвоенным периодом  $a$  [61], ромбической с параметрами  $a \sim b \sim a_{\text{куб}}/\sqrt{2}$ ,  $c \sim c_{\text{куб}}$  [49, 50, 54, 61] и ромбоэдрической элементарными ячейками [66].

При постепенном изменении содержания водорода в гидридных фазах  $\text{ZrV}_2\text{H}_x$  и  $\text{ZrCr}_2\text{H}_x$  от  $x \sim 0$  до насыщенных гидридов структура матрицы не изменяется, а периоды элементарных ячеек структур возра-

<sup>3</sup> В условиях высокого давления водорода (до 1400 atm) образуется гидридная фаза  $\text{LaCo}_5\text{H}_9$  [32].

стают [35]. Аналогичные результаты были получены в работе [60] для гидридов  $\text{YMn}_2\text{H}_x$ .

Гидрирование соединений  $\text{MM}'_3$  ( $\text{M}=\text{РЗМ}, \text{Y}, \text{Ca}$ ) со структурами типа  $\text{PuNi}_3$  в случае  $\text{M}'=\text{Co}, \text{Ni}$  приводит к образованию ди- и тетрагидридных фаз и не сопровождается изменением симметрии исходных ромбоэдрических решеток [55, 56, 68–73]. При поглощении интерметаллическим соединением водорода до состава  $\text{H}_2$ -фазы происходит расширение решетки-матрицы в направлении [001] тригональной элементарной ячейки при незначительном изменении периода  $a$ . В тетрагидридных фазах, в отличие от дигидридов, заметно возрастает период  $a$ , т. е. дальнейшее увеличение объема элементарных ячеек происходит за счет их расширения в базисной плоскости. В случае  $\text{M}'=\text{Fe}$  образуется только одна гидридная фаза [71, 72], которая по составу и кристаллографическим характеристикам аналогична фазам  $\text{MCo}(\text{Ni})_3\text{H}_{\sim 4}$ .

Вместе с тем при превышении определенной критической температуры, ниже которой существует двухфазная область  $\alpha$ -твердого раствора и насыщенного гидрида, гидридные фазы  $\text{MFe}_3\text{H}_x$  ( $\text{M}=\text{Dy}, \text{Er}$ ) [74–76] приобретают природу твердого раствора — изменение их состава по водороду сопровождается непрерывным увеличением размеров элементарных ячеек.

По-видимому, данные [77] о существовании моно- и дигидридов  $\text{DyCo}_3\text{H}_{1,0}$  и  $\text{DyCo}_3\text{H}_{1,8}$ , элементарные ячейки структур которых «сжаты» по сравнению со структурой  $\text{DyCo}_3$  в направлении оси  $z$ , нуждаются в экспериментальной проверке, поскольку они находятся в противоречии с результатами работ [70–72].

Особое место среди систем  $\text{MCo}_3-\text{H}_2$  занимает система  $\text{CeCo}_3-\text{H}_2$ , в которой образуется только одна гидридная фаза  $\text{CeCo}_3\text{H}_3$ . По своим кристаллографическим характеристикам эта фаза аналогична  $\text{H}_2$ -фазам, однако увеличение периода  $c$  у нее аномально велико и составляет 32% [56, 72], что в 3–5 раз больше, чем у дигидридов  $\text{MCo}(\text{Ni})_3\text{H}_{\sim 4}$ .

Подобным же образом взаимодействует с водородом интерметаллическое соединение  $\text{CeNi}_3$ , кристаллизующееся в одноименном структурном типе — образуется лишь одна гидридная фаза  $\text{CeNi}_3\text{H}_3$ , и при ее образовании существенно увеличивается только период  $c$  элементарной ячейки [56].

Гидрирование ИМС состава  $\text{M}_2\text{Co}_7$  со структурами типов  $\text{CeNi}_7$  и  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$  приводит в обоих случаях к образованию двух гидридных фаз  $\text{M}_2\text{Co}_7\text{H}_{\sim 3}$  и  $\text{M}_2\text{Co}_7\text{H}_{\sim 6}$ , причем переход от  $\alpha$ -раствора к гидридной фазе  $\text{M}_2\text{Co}_7\text{H}_{\sim 3}$  сопровождается расширением гексагональных (тригональных) элементарных ячеек только в направлении оси  $z$ , а при образовании гидридной фазы  $\text{M}_2\text{Co}_7\text{H}_{\sim 6}$  увеличивается период  $a$  [56, 72].

Гидридные фазы  $\text{Ti}_2\text{NiH}_x$  ( $x=0,5; 1,0; 2,0; 2,5$ ) интерпретированы авторами работы [78] как индивидуальные соединения. Однако изменения строения металлической матрицы при гидрировании не происходят — кубические структуры этих фаз имеют всего лишь увеличенные по сравнению с исходным интерметаллическим соединением  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  (кристаллизующимся в одноименном структурном типе) периоды элементарных ячеек. При гидрировании сплавов  $\text{Ti}_2\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x$  [79],  $\text{Ti}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$  [80],  $\text{Ti}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x$  [80] и соединений  $\text{H}_2\text{M}'$  ( $\text{M}'=\text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Rh}$ ) [81, 82], которые имеют тот же тип структуры, что и  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ , происходит увеличение объема элементарных ячеек исходных структур, не изменяющее их кубической симметрии.

Соединения  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Cu}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Fe}$  и  $\text{Ti}_2\text{Co}$  способны абсорбировать кислород не изменяя исходной структуры вплоть до состава  $\text{Ti}_2\text{M}'\text{O}_{0,5}$  [83–86]. Гидрирование кислородсодержащих фаз приводит к получению смешанных оксигидридных фаз, структуры которых также обладают исходной кубической симметрией [83–86].

Несколько гидридных фаз, судя по данным нейтронографического исследования [87], образуются при гидрировании интерметаллического соединения  $\text{Y}_6\text{Mn}_{23}$  со сложной кубической структурой типа  $\text{Th}_6\text{Mn}_{23}$ . Переход к фазам, более богатым водородом, сопровождается постепен-

ным увеличением объема кубических элементарных ячеек. Однако в большинстве работ приводятся величины периодов элементарных ячеек лишь для наиболее богатых водородом гидридных фаз [56, 57, 68, 88, 89].

Гидридные фазы на основе ИМС со структурами типов CrB ( $\text{ZrNiH}$  [90],  $\text{ZrNiH}_3$  [91]),  $\text{ZrAg}$  ( $\text{ZrAgH}$  [92]),  $\text{Th}_2\text{Fe}_3$  ( $\text{Th}_2\text{Fe}_3\text{H}_{14.2}$  [93]),  $\text{CuAl}_2$  ( $\text{Hf}_2\text{NiH}_3$  [82],  $\text{Th}_2\text{AlD}_4$  [94]),  $\text{UNi}_5$  ( $\text{YNi}_4\text{MnH}_{4.5}$  [95]),  $\text{CeCo}_4\text{B}$  ( $\text{CaNi}_4\text{BH}_{4.5}$  [55]),  $\text{CsCl}$  ( $\text{TiFeH(D)}$  [96, 97],  $\text{TiFeD}_{1.9}$  [98]),  $\text{Zr}_4\text{Al}_3$  ( $\text{Zr}_4\text{Al}_3\text{H}_{4.2}$  [99]),  $\text{MoSi}_2$  ( $\text{Hf}_2\text{CuH}_{2.8}$ ,  $\text{Ti}_2\text{PdH}_{2.6}$ ,  $\text{Zr}_2\text{PdH}_{2.7}$ ,  $\text{Hf}_2\text{PdH}_{1.9}$  [100]) и  $\text{Cr}_3\text{Si}$  ( $\text{V}_3\text{GaH}_{2.0}$  [101]) также имеют структуры, элементарные ячейки которых либо соответствуют элементарным ячейкам исходных структур ИМС, либо производны от них. В отличие от рассмотренных случаев, гидридные фазы на основе интерметаллических соединений  $\text{TiNi}$  [78],  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  [102, 103],  $\text{Zr}_2\text{Cu}$  [100],  $\text{HfCo}$  [82],  $\text{HfNi}$  [82],  $\text{ZrCo}$  [104],  $\text{Ti}_3\text{Al}$  [105] и  $\text{TiCo}$  [106] имеют кристаллические структуры, элементарные ячейки которых не связаны простыми соотношениями с элементарными ячейками структур исходных ИМС.

В работах [107–116] исследовано строение гидридных фаз, полученных путем высокотемпературного синтеза при невысоких давлениях водорода ( $\sim 1$  атм) из смесей бинарного гидрида металла  $M$  и металла  $M'$  образуются фазы  $M_2M'H_{4-6}$  ( $M=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Eu}, \text{Yb}; M'=\text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$ ) [107, 108, 112, 114, 115],  $\text{Sr}_2\text{PdH}$  [110],  $\text{Sr}_2\text{PdH}_4$  и  $\text{Ca}_3\text{Pd}_2\text{H}_4$  [111] с кубическими структурами, а также  $\text{Li}_4\text{RhH}_4$  и  $\text{Li}_4\text{RhH}_5$  [116], структуры которых обладают соответственно тетрагональной и ромбической симметрией; из смесей двух бинарных гидридов образуются фазы  $\text{LiEuH}_3$  [109],  $\text{LiBaH}_3$  и  $\text{LiSrH}_3$  [110] со структурами типа антилеровскита. Насыщение водородом при повышенных температурах сплавов  $\text{ThZr}_2$  и  $\text{ThTi}_2$  приводит к получению фаз  $\text{TiZr}_2\text{H}_7$  и  $\text{ThTi}_2\text{H}_6$  и сопровождается упорядочением расположения атомов металлов по типам фаз Лавеса  $\text{MgZn}_2$  и  $\text{MgCu}_2$  [113].

Образование наиболее богатых водородом гидридных фаз приводит к увеличению объема элементарных ячеек структур ИМС на 20–25%, хотя для ряда структур отношение  $\Delta V/V_0$  почти в два раза превышает эти значения (около 37% для гидридов на основе  $\text{CeRu}_2$  [143] и  $\text{ThMn}_2$  [42]). Анализ величины отношения изменения объема элементарной ячейки ИМС при гидрировании  $\Delta V$  к числу абсорбированных атомов водорода показывает, что для всех исследованных гидридных фаз это отношение близко к  $2.5$ – $3.5 \text{ \AA}^3$ .

Представителями немногих гидридов металлов, для которых было проведено рентгеноструктурное исследование на монокристаллических образцах, являются  $\text{Li}_4\text{RhH}_4$  и  $\text{Li}_4\text{RhH}_5$  [116]. В структуре  $\text{Li}_4\text{RhH}_4$  к. ч. атома водорода равно 6, его координационную сферу составляют пять атомов  $\text{Li}$  и один атом  $\text{Rh}$ , образующие искаженный октаэдр. Структура требует уточнения методом дифракции нейтронов. Не столь надежно определена структура  $\text{Li}_4\text{RhH}_5$ , в которой положения всех атомов были выведены из геометрических соображений и соображений рода структур  $\text{Li}_4\text{PdH}_4$  и  $\text{Li}_4\text{RhH}_5$ .

Как правило, исследование структуры гидридных фаз методом порошковой рентгенографии не дает возможности определить положения, занятые атомами водорода в кристаллической решетке. Для решения этой задачи необходимо привлечение метода нейtronографии.

#### IV. КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТРУКТУР ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КАК МАТРИЦ ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДОРОДА

Поскольку гидридные фазы на основе ИМС, как правило, представляют собой порошки, размер отдельных частиц которых недостаточен для использования их в качестве объектов структурного исследования методом монокристалла, во всех выполненных до настоящего времени работах применялся метод порошковой нейтронографии. Отсутствие монокристаллических образцов создает определенные трудно-

сти для решения задачи расшифровки структур — традиционные методики структурного анализа лишь в отдельных благоприятных случаях могут быть применены к полученному с помощью порошкового дифракционного эксперимента материалу вследствие ограниченного числа наблюдаемых на дифрактограммах рефлексов и их наложения. Метод анализа профиля линий нейтронограмм [117] значительно расширил возможности порошкового нейтронографического анализа; однако его применение естественно не позволяет преодолеть отмеченных принципиальных недостатков порошкового эксперимента. Единственным возможным при расшифровке структур по данным порошковой нейтронографии является метод, заключающийся в проверке соответствия между теоретически рассчитанными интенсивностями рефлексов нейтронограмм для предполагаемой модели строения с экспериментально измеренными. Так как положения атомов металлов в структурах гидридных фаз близки к их положениям в структурах исходным ИМС, задача сводится к определению позиций, занимаемых атомами водорода при внедрении в металлическую решетку.

Принципы построения наиболее вероятных моделей структур гидридных фаз на основе ИМС могут быть сформулированы следующим образом [30, 40, 118].

1. Положения в исходной металлической решетке, наиболее предпочтительные для заполнения атомами водорода, — это тетраэдрические пустоты с радиусом  $\geq 0,4 \text{ \AA}$ .

2. Межатомные расстояния  $M-H$  в решетке гидрида интерметаллического соединения близки к таковым в решетках бинарных гидридов; минимально допустимая их величина равна следующей сумме:  $r_M + (0,2 \div 0,3) \text{ \AA}$ .

3. Межатомные расстояния  $H-H$  не должны быть существенно меньше  $1,8 \div 2,0 \text{ \AA}$ .

Кроме того, весьма важными при анализе моделей структур являются предположения о том, что:

4. Предпочтительными для заполнения представляются пустоты, в окружку которых максимальный вклад вносят атомы более активного по отношению к водороду металла  $M$  (способного образовывать стабильный бинарный гидрид).

5. Чем больше расстояния  $M-M$  между атомами, составляющими гипотетический координационный полиэдр, по сравнению с суммой соответствующих металлических радиусов, тем легче деформировать этот полиэдр и, следовательно, тем легче должно происходить внедрение атома водорода в пустоту.

Последнее предположение было высказано *a priori* в 1979 г. [119] и подтверждено при анализе экспериментального материала, полученного за последние три года.

Анализ возможных моделей структур гидридных фаз на основе ИМС, использующий изложенные выше предположения, был проведен для структурных типов  $CaCu_5$  (на примере  $LaNi_5$ ) [118],  $MgCu_2$  (на примере  $ZrCr_2$ ) [120, 121],  $MgZn_2$  (на примере  $ZrMoFe$ ) [40, 121],  $PuNi_3$  (на примере  $HoNi_3$ ) [70],  $Th_6Mn_{23}$  (на примере  $Y_6Mp_{23}$ ) [87],  $CrB$  (на примере  $ZrNi$  и  $LaNi$ ) [122—124] и для некоторых других типов. Учитывая, что в настоящее время строение большинства соответствующих гидридов (дейтеридов) уже установлено нейтронографически, подробное изложение полученных данных вряд ли целесообразно, и мы ограничимся лишь перечислением наиболее характерных особенностей моделей структур гидридов интерметаллических соединений, отличающих их от структур бинарных гидридов металлов. Главное отличие заключается в том, что, как уже отмечалось, число различных видов пустот в структурах ИМС, как правило, значительно превышает соответствующее число их в структурах бинарных гидридов. Так, в структуре типа  $CaCu_5$  имеется 5 видов пустот, в принципе пригодных для заполнения атомами водорода [118], в структуре типа  $MgZn_2$  — 7 видов [40, 121], в структуре типа  $Th_6Mn_{23}$  — 9 видов [87], в структу-

ре типа CrB — 7 видов [124], а в структуре типа  $\text{PuNi}_3$  (рис. 1) — даже 13 видов [70]. Второе и не менее принципиальное отличие состоит в том, что в структурах ИМС могут быть выделены три группы пустот в зависимости от ограняющих их атомов металлов: а) пустоты, образованные только атомами металла  $M$ ; б) пустоты, образованные только атомами металла  $M'$ ; в) со смешанной огранкой (атомы металлов  $M$  и  $M'$ ), в то время как в структурах бинарных гидридов естественно пустоты не могут быть разделены на разные группы по этому признаку.

Анализ показал, что наименее вероятно внедрение атомов водорода в тетраэдрические пустоты<sup>4</sup> [ $\text{PM}_4'$ ] исходных структур ИМС, поскольку, во-первых, они обладают наименьшими размерами и, во-вторых, образованы атомами неактивных по отношению к водороду металлов

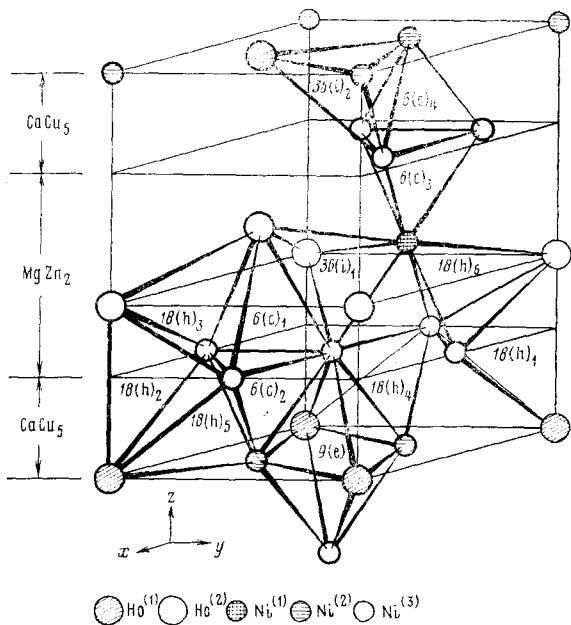


Рис. 1. Пустоты структуры  $\text{HoNi}_3$  [40] (изображена часть элементарной ячейки  $z=0-1/3$ ); выделены фрагменты структур типов  $\text{CaCu}_5$  и  $\text{MgZn}_2$ . Обозначения пустот (13 различных видов) соответствуют символам правильных систем точек, описывающим координаты их центров в рамках исходной пространственной группы  $\bar{R}3m$

$M'$  никеля, хрома, марганца, молибдена либо железа. Кроме того, межатомные расстояния  $M'-M$  в огранке этих пустот, как правило, по величине меньше удвоенного металлического радиуса атома металла  $M'$ , что также затрудняет их заполнение в структурах гидридных фаз.

Наиболее предпочтительными для заполнения атомами водорода в структурах исходных ИМС являются наибольшие по размеру тетраэдрические пустоты  $[\text{PM}_2\text{M}_2']$  (структуры  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{ZrCr}_2$ ,  $\text{ZrMoFe}$  и  $\text{HoNi}_3$ ), октаэдрические пустоты  $[\text{PM}_6]$  (структура  $\text{Y}_6\text{M}_{23}$ ) и пустоты вида  $[\text{PM}_3\text{M}_2']$  в центре тригональной бипирамиды (структуры  $\text{LaNi}$  и  $\text{ZrNi}$ ), поскольку в их огранку вносят больший по сравнению с другими пустотами вклад атомы активного по отношению к водороду металла  $M$  ( $\text{Y}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{La}$ ,  $\text{Ho}$ ). Кроме того, заполнению этих пустот атомами водорода благоприятствует то обстоятельство, что в их огранке имеется большее по сравнению с другими типами пустот число межатомных расстояний  $M-M$  превышающих по величине сумму соответствующих металлических радиусов. Основные данные, характеризующие перечисленные выше типы пустот, приведены в табл. 1.

В рассматриваемых структурах могут быть выделены также тетраэдрические пустоты  $[\text{PMM}_3']$  (структуры  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{ZrCr}_2$ ,  $\text{ZrMoFe}$ ,  $\text{HoNi}_3$

<sup>4</sup> В статье использован принятый в работах советских авторов (см., например, монографию П. И. Крипякевича [25]) способ обозначения пустот ( $\Pi$ ) и координационных многогранников атомов: после обозначения пустоты либо центрального атома многогранника (в статье — D либо H) следует перечисление атомов металлов, образующих пустоту либо координационный многогранник, которые указываются в порядке уменьшения их радиусов.

ТАБЛИЦА 1

Характеристика наиболее предпочтительных для внедрения атомов водорода видов пустот в структурах интерметаллических соединений  $\text{LaNi}_5$  [118],  $\text{ZrCr}_2$  [120],  $\text{ZrMoFe}$  [30],  $\text{HoNi}_3$  [30],  $\text{Y}_6\text{Mn}_{23}$  [87] и  $\text{LaNi}$  [163] ( $r$  — эффективный радиус пустоты)

Структура	Виды пустот	Межатомные расстояния, Å *			Координаты **			$r$ , Å	$n$ ***
		$M - M$	$M - M'$	$M' - M'$	$x \cdot 10^3$	$y \cdot 10^3$	$z \cdot 10^3$		
$\text{LaNi}_5$	$[\Pi\text{La}_2\text{Ni}_2]$	3,98	4 по 3,20	2,51	107	214	500	0,51	1/2
$\text{ZrCr}_2$	$[\Pi\text{Zr}_2\text{Cr}_2]$	3,12	4 по 2,99	2,55	815	815	131	0,38	1/2
$\text{ZrMoFe}$	$[\Pi\text{Zr}_2(\text{Mo}, \text{Fe})_2]$	3,17	4 по 3,03	2,59	463	926	250	0,39	1
	$[\Pi\text{Zr}_2(\text{Mo}, \text{Fe})_2]$	3,17	4 по 3,03	2,59	240	480	250	0,39	1
	$[\Pi\text{Zr}_2(\text{Mo}, \text{Fe})_2]$	3,17	2 по 3,03;	2,59	544	88	130	0,39	1
	$[\Pi\text{Zr}_2(\text{Mo}, \text{Fe})_2]$	3,17	2 по 3,04;	2,59	283	327	934	0,39	1/2
$\text{HoNi}_3$	$[\Pi\text{Ho}_2\text{Ni}_2]$	3,42	2 по 2,85;	2,48	125	249	73	0,42	1
	$[\Pi\text{Ho}_2\text{Ni}_2]$	3,42	2 по 3,19	2,48	875	750	73	0,42	1
$\text{Y}_6\text{Mn}_{23}$	$[\Pi\text{Y}_6]$	6 по 2,54	—	—	0	0	0	0,74	1
$\text{LaNi}$	$[\Pi\text{La}_3\text{Ni}_2]$	2 по 3,69;	2 по 2,93;	3,81	0	925	250	0,45	1

\* Согласно приведенным в работе [16] данным, металлические радиусы элементов (в Å) имеют следующие значения (для к. ч.  $M = 12$ ):  $r_{\text{La}} = 1,877$ ;  $r_{\text{Ni}} = 1,246$ ;  $r_{\text{Ho}} = 1,766$ ;  $r_{\text{Zr}} = 1,602$ ;  $r_{\text{Cr}} = 1,282$ ;  $r_{\text{Mo}} = 1,400$ ;  $r_{\text{Fe}} = 1,274$ ;  $r_{\text{Y}} = 1,801$ .

\*\* Данные о расположении атомов металлов в структурах исходных интерметаллических соединений приведены в работах [30, 87, 118, 120, 163].

\*\*\*  $n$  — максимально возможная с учетом условия  $d_{\text{П} - \text{П}} \geq 1,8 - 2,0$  Å степень заполнения пустот.

и  $\text{Y}_6\text{Mn}_{23}$ ),  $[\Pi\text{M}_2\text{M}'_2]$  (структуры  $\text{Y}_6\text{Mn}_{23}$ ,  $\text{LaNi}$  и  $\text{ZrNi}$ ),  $[\Pi\text{M}_3\text{M}'_1]$  (структуры  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{HoNi}_3$ ) и октаэдрические пустоты  $[\Pi\text{M}_2\text{M}'_4]$  (структуры  $\text{LaNi}_5$  и  $\text{HoNi}_3$ ). Если принять во внимание размеры перечисленных пустот, характер их огранки и величины расстояний между образующими эти пустоты атомами металлов, то их заполнение представляется менее вероятным, чем заполнение пустот, приведенных в табл. 1; однако одновременное внедрение атомов водорода в наиболее предпочтительные для заполнения пустоты (см. табл. 1) и перечисленные последние пустоты  $[\Pi\text{M}_3\text{M}'_1]$ ,  $[\Pi\text{M}_2\text{M}'_2]$ ,  $[\Pi\text{M}_3\text{M}'_1]$  и  $[\Pi\text{M}_2\text{M}'_4]$  в структурах гидридных фаз вполне возможно.

Высказанные предположения о принципах построения моделей структур гидридных фаз были подтверждены результатами их нейтронографического исследования.

## V. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ГИДРИДНЫХ ФАЗ $\text{M}_n\text{M}'_m \text{H(D)}_x$ МЕТОДОМ НЕЙТРОНОГРАФИИ

Наибольшее число опубликованных до настоящего времени работ посвящено исследованию структур гидридов на основе ИМС с гексагональной структурой типа  $\text{CaCu}_5$  [27, 40, 118, 125—134]. Несмотря на то, что внедрение водорода в решетку интерметаллического соединения  $\text{MM}'_5$  приводит к различной деформации элементарных ячеек в случае никельсодержащих ( $\text{LaNi}_5\text{D}_{6,0}$ ,  $\text{LaNi}_4\text{AlD}_{4,1}$  и др.) и кобальтсодержащих ( $\text{CeCo}_5\text{D}_{2,55}$ ,  $\text{PrCo}_5\text{D}_{3,6}$ ) гидридов (дейтеридов) (см. табл. 2), все эти структуры родственны между собой и являются различными вариан-

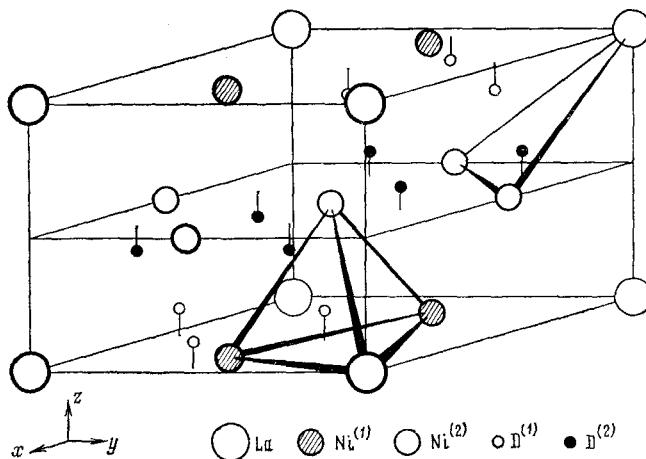


Рис. 2. Структура  $\text{LaNi}_5\text{D}_{6.0}$  [132]; выделены координационные многогранники атомов D

тами модели строения гидридной фазы  $\text{MM}_5'\text{H}(\text{D})_x$ , согласно которой заполняются тетраэдрические пустоты  $[\text{PM}_2\text{M}_2']$  и тетраэдрические пустоты  $[\text{PMM}_3']$  (либо октаэдрические пустоты  $[\text{PM}_2\text{M}_4']$ ) исходной решетки ИМС. Наиболее существенные различия между структурами  $\text{MCo}_5\text{D}_x$ , с одной стороны, и структурами дейтеридов  $\text{MNi}_{5-y}\text{Al}_y\text{D}_x$ , — с другой, связаны с некоторым сдвигом атомов дейтерия из сеток металлических атомов, расположенных в плоскостях, перпендикулярных оси  $z$  элементарной ячейки, в то время как в структурах  $\text{MCo}_5\text{D}_x$  атомы дейтерия находятся в плоскостях этих сеток (см. рис. 2 и 3). Эти сдвиги приводят к изменению формы координационного многогранника и к. ч. атомов дейтерия от 6 в октаэдрических пустотах  $[\text{PM}_2\text{M}_4']$  структур  $\text{MCo}_5\text{D}_x$  до 4 в тетраэдрических пустотах  $[\text{PMM}_3']$  структур  $\text{LaNi}_5\text{D}_{6.0}$  и  $\text{LaNi}_4\text{AlD}_{4.1}$  и от 4 в тетраэдрических пустотах  $[\text{PM}_2\text{M}_2']$  структур  $\text{MCo}_5\text{D}_x$  и  $\text{LaNi}_4\text{AlD}_{4.1}$  до 3 в структуре  $\text{LaNi}_5\text{D}_{6.0}$  (в результате смещения атомов дейтерия в плоскости треугольных граней  $\text{LaNi}_2$ ).

Для дейтеридов  $\text{MCo}_5\text{D}_x$  характерно упорядоченное заполнение двух из шести пустот  $[\text{PM}_2\text{M}_2']$  и двух из трех пустот  $[\text{PM}_2\text{M}_4']$  исходной решетки. По-видимому, такое заполнение обуславливает анизотропное расширение исходных гексагональных элементарных ячеек, приводящее к их ромбической деформации. В соответствии с моделями структур, предложенными для  $\beta$ -гидридов на основе данных искривленной графической исследования [27],  $\beta'$ - и  $\beta''$ -гидриды имеют предельный стехиометрический состав  $\text{MCo}_5\text{H}_4$ , а для  $\beta'''$ -гидрида этот состав равен  $\text{MCoH}_3$ . Однако, если в случае  $\beta'$ - и  $\beta''$ -гидридов их состав по данным приведенным в этой же работе [27] изотерм абсорбции—десорбции водорода при повышении давления приближается к  $\text{MCo}_5\text{H}_4$  и  $\text{MCo}_5\text{H}_3$  соответственно, то в случае  $\beta'''$ -гидрида он не превышает  $\text{MCo}_5\text{H}_3$ , что противоречит предложенной для него модели структуры.

В структурах  $\beta''$ - и  $\beta'''$ -гидридов октаэдрические пустоты заполнены в меньшей степени по сравнению с  $\beta'$ -гидридом, причем для  $\beta'''$ -дейтерида  $\text{CeCo}_5\text{D}_{2.55}$  характерно упорядоченное заполнение половины занятых в структуре  $\beta'$ -гидрида пустот  $[\text{PSe}_2\text{Co}_4]$  [27]. Это упорядочение, а также некоторая деформация металлической подрешетки в структу-

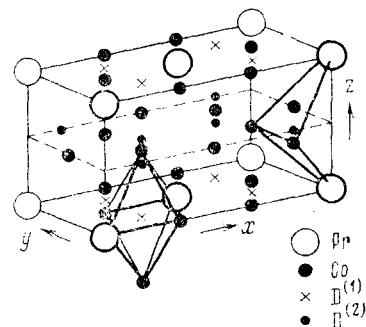


Рис. 3. Структура  $\beta'\text{-PrCo}_5\text{D}_{3.6}$  [27]; выделены координационные многогранники атомов D

рах  $\beta''$ - и  $\beta'''$ -гидридов приводят к удвоению периода с их элементарных ячеек.

Ромбическая структура  $\gamma$ -гидрида  $\text{LaCo}_5\text{H}_{4,3}$  до сих пор не расшифрована, хотя ее нейтронографическое исследование и было проведено [27].

Исследованию строения дейтерида  $\text{LaNi}_5\text{D}_{6+x}$  посвящено значительное число публикаций [40, 118, 125—128, 132, 134]. С одной стороны, это объясняется тем, что изучение структуры  $\text{LaNi}_5\text{H}(\text{D})_6$  было проведено независимо и практически одновременно в СССР [118], Швейцарии [125] и Норвегии [126]<sup>5</sup>. Вместе с тем, некоторые неточности первых работ вызвали необходимость новых публикаций [129, 132]. И все же предложенные для  $\text{LaNi}_5\text{D}_{6+x}$  модели структуры некоторыми своими особенностями довольно существенно отличаются друг от друга, хотя каждая из них вполне удовлетворительно подтверждается конкретными нейтронографическими данными разных авторов.

По-видимому, в этой ситуации достаточно убедительными могут считаться только такие структурные результаты, которые удовлетворительно коррелируют с результатами исследования гидридных фаз методами физико-химического анализа. Для кристаллических гидридов очень информативным является метод ЯМР широких линий. Определяемые при помощи этого метода величины вторых моментов  $M_2$  зависят от величин межатомных расстояний H—H и La—H в структурах гидридных фаз и однозначно указывают на наличие коротких межатомных контактов. Значения  $M_2$  были экспериментально измерены и опубликованы в работах [135, 136]. Эти величины, равные  $12,7 \text{ Гс}^2$  для  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,0}$  [136] и  $13,4 \text{ Гс}^2$  для  $\text{LaNi}_{5,3}\text{H}_{6,0}$  [135], не согласуются со значением  $M_2=20,1 \text{ Гс}^2$ , вычисленным нами теоретически для модели структуры  $\text{LaNi}_5\text{H}(\text{D})_6$ , предложенной в работе [125]. Поэтому предположение Фишера и сотр. [125] о статистическом заполнении атомами дейтерия положения 6 ( $d$ ) в пространственной группе  $P31m$ , приводящем к появлению межатомных расстояний H—H величиной 1,58 и 1,68 Å, не соответствует действительности, что указывает на ошибочность предложенной в этих работах структурной модели.

Такой же вывод может быть распространен и на модель структуры  $\text{LaNi}_5\text{D}_{5,6}$ , предложенную в работе [126].

В то же время предложенная в работах [40, 132] в рамках пространственной группы  $P321$  модель структуры  $\text{LaNi}_5\text{D}_{6+x}$  вполне удовлетворительно согласуется с результатами экспериментальных ЯМР-исследований. При рассмотрении возможных вариантов структуры  $\text{LaNi}_5\text{H}(\text{D})_{6,0}$  было сделано предположение, что в каждой элементарной ячейке заполнение атомами водорода пустот металлической подрешетки происходит упорядоченным образом — по три атома водорода находятся в наиболее удаленных друг от друга пустотах [ $\text{ПММ}_3'$ ] и [ $\text{ПМ}_2\text{M}_2'$ ]. В этом случае минимальное межатомное расстояние H—H составляет 2,29 Å, что хорошо согласуется со значением, вычисленным на основе спектров ЯМР. При составе  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,0}$  рассчитанная на основе этого предположения величина  $M_2$  ( $10,9 \text{ Гс}^2$ ) очень близка к экспериментально найденным значениям. Таким образом, результаты исследований методом ЯМР полностью подтверждают предложенную в работах [40, 132] модель структуры  $\text{LaNi}_5\text{D}_{6,0}$ .

Аргументом в пользу рассмотренной модели [40, 132] является и то обстоятельство, что это единственная модель, которая позволяет объяснить наличие широкой области гомогенности у гидридной фазы  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6+x}$  вплоть до  $\text{LaNi}_5\text{H}_8$ , существующей при температуре  $-40^\circ\text{C}$ .

<sup>5</sup> Хотя наиболее ранняя публикация, посвященная исследованию структуры  $\text{LaNiD}_{6,8}$  была опубликована Боуманом и сотр. еще в 1973 г. [134], ее результаты не могут рассматриваться как достоверные из-за наличия в приведенной в ней структуре межатомных расстояний D—D и Ni—D равных 1,30 и 1,17 Å: столь малые расстояния неприемлемы из стереохимических соображений; последнее из них меньше металлического радиуса никеля ( $1,246 \text{ Å}$  [16]).

и давлении водорода 50 атм [137], либо при комнатной температуре и давлении водорода 1400 атм [32]. Действительно, максимальный стехиометрический состав, который может быть достигнут при заполнении всех пустот  $[\text{ПММ}_3']$  и  $[\text{ПМ}_2\text{M}_2']$ , равен  $\text{LaNi}_5\text{H}_9$ , тогда как во всех остальных моделях не удается превысить стехиометрический состав  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6,0}$  вследствие возникновения межатомных контактов Н—Н величиной  $\sim 1,5 \text{ \AA}$ .

По-видимому, недавно опубликованные результаты исследования структур  $\text{LaNi}_5\text{D}_{6,0}$  и  $\text{LaNi}_{5-y}\text{M}_y\text{D}_x$  ( $M = \text{Al Mn}$ ) [127, 129] не могут рассматриваться как достоверные. Авторы делают вывод о статистическом заполнении атомами дейтерия всех имеющихся в структуре  $\text{MM}_5'$  видов пустот (в том числе и таких, как  $[\text{ПМ}_4']$ ). Однако внедрение атомов водорода в пустоты, образованные атомами неактивных по отношению к водороду элементов, бинарные гидриды которых неустойчивы и могут быть получены лишь с применением специальных методик, представляется весьма маловероятным. Во всяком случае подобный вывод требует тщательной проверки и надежного подтверждения не только структурными, но и другими физико-химическими методами.

Структурные исследования гидридных фаз на основе других членов гомологического ряда структур  $\text{MM}_5' - \text{MM}_2'$  проведены в значительно меньшем объеме, чем в случае фаз  $\text{MM}_5'\text{H}(\text{D})_x$ . Полнее других изучено строение гидридов фаз Лавеса  $\text{MM}_2'\text{H}(\text{D})_x$ . Впервые структура гидридной фазы на основе ИМС, кристаллизующегося по типу  $\text{MgZn}_2$  ( $\text{ZrMoFeD}_{2,6}$ ), была исследована в работах [138, 139]. В соответствии с обсуждавшимися выше наиболее вероятными моделями строения фаз  $\text{MM}_2'\text{H}(\text{D})_x$  в дейтериде происходит заполнение пустот  $[\text{ПZr}_2(\text{Mo, Fe})_2]$ , причем имеет место упорядоченное внедрение атомов дейтерия в два из четырех видов этих пустот.

Авторами работы [140] проведено исследование структуры  $\text{ZrMn}_2\text{D}_{3,0}$  (исходное ИМС, как и  $\text{ZrMoFe}$ , имеет структуру типа  $\text{MgZn}_2$ ). Основные результаты этой работы находятся в соответствии с данными, полученными в [138, 139]: в структуре  $\text{ZrMn}_2\text{D}_{3,0}$  происходит заполнение пустот  $[\text{ПZr}_2\text{Mn}_2]$ , причем статистически заполняются все четыре их вида.

Попытка исследования структуры гидридной фазы на основе интерметаллического соединения  $\text{ZrCr}_2$ , одна из полиморфных модификаций которого кристаллизуется в типе  $\text{MgZn}_2$ , предпринята в работе [141]. Однако авторам не удалось получить однофазный образец исходного ИМС, в связи с чем структура гидридной фазы не была расшифрована.

Более богатый спектр структур получается при гидрировании ИМС, кристаллизующихся в структурном типе  $\text{MgCu}_2$ . В исходной структуре типа  $\text{MgCu}_2$ , как и в структурах других фаз Лавеса, имеются три различных вида пустот:  $[\text{ПM}_2\text{M}_2']$ ,  $[\text{ПММ}_3']$  и  $[\text{ПM}_4']$ . Для структур  $\text{ZrCr}_2\text{D}_{3,5}$  [120],  $\text{ZrCr}_2\text{D}_x$  ( $x = 2,9; 3,1; 3,8$ ) [142],  $\text{TiCr}_2\text{D}_{0,15}$ <sup>6</sup> [49],  $\text{CeRu}_2\text{D}_{5,2}$  [143] и низкотемпературных модификаций  $\text{HfV}_2\text{D}_{4,0}$  [144] и  $\text{ZrV}_2\text{D}_{3,6}$  [145], как и в случае гидридов на основе ИМС со структурами типа  $\text{MgZn}_2$ , характерно заполнение только наибольших по объему пустот  $[\text{ПM}_2\text{M}_2']$ , когда в ограничке участвует наибольшее число атомов элемента  $M$  ( $\text{Zr, Ti, Ce, Hf}$ ). Кроме них, известны еще два варианта структур — смешанное заполнение пустот  $[\text{ПM}_2\text{M}_2']$  и  $[\text{ПММ}_3']$  в высокотемпературных модификациях гидридных фаз на основе соединений  $\text{HfV}_2$  и  $\text{ZrV}_2$  (структуры  $\text{ZrV}_2\text{D}_{4,5}$  [146],  $\text{ZrV}_2\text{H}_{3,7}$  [142],  $\text{ZrV}_2\text{D}_{2,3}$  [142] и  $\text{HfV}_2\text{D}_{4,0}$  [144]) и заполнение только пустот  $[\text{ПММ}_3']$  (структуре  $\text{ZrTi}_2\text{D}_4$  [147]), в результате чего образуется структура типа шпинели<sup>7</sup>.

<sup>6</sup> Стехиометрический состав соответствует  $\alpha$ -раствору.

<sup>7</sup> Хотя дейтерид  $\text{ZrTi}_2\text{D}_4$  образуется при взаимодействии с дейтерием сплава стехиометрического состава  $\text{ZrTi}_2$ , который не обладает структурой типа  $\text{MgCu}_2$ , в структуре этого дейтерида атомы металлов занимают кристаллографические положения, характерные для фазы типа  $C15$  и, следовательно, структура  $\text{ZrTi}_2\text{D}_4$  может быть рассмотрена как производная типа внедрения к структуре гипотетического соединения « $\text{ZrTi}_2$ ».

Интересно, что в структурах со смешанным заполнением пустот [ПМ<sub>2</sub>М<sub>2</sub>'] и [ПММ<sub>3</sub>'], степень заполнения неодинакова для соединений циркония и гафния. В отличие от фаз ZrV<sub>2</sub>H(D)<sub>x</sub>, в которых атомы водорода в примерно равных либо близких количествах находятся в двух типах пустот, в структуре HfV<sub>2</sub>D<sub>4,0</sub> в пустотах с огранкой М<sub>2</sub>М<sub>2</sub>' расположено в пять раз большее количество атомов, чем в пустотах [ПММ<sub>3</sub>'].

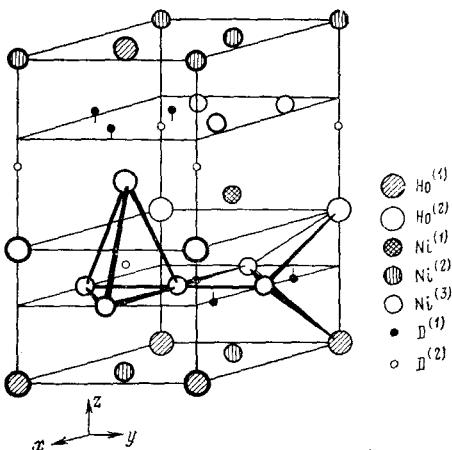


Рис. 4. Структура HoNi<sub>3</sub>D<sub>1,8</sub> [148] ( $z=0-1/3$ ); выделены координационные многогранники атомов D

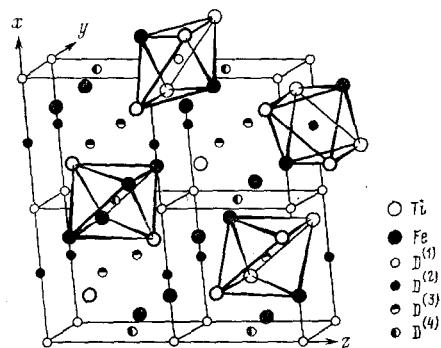


Рис. 5. Структура γ-TiFeD<sub>1,9</sub>; выделены координационные многогранники атомов D

Фазовый переход, который имеет место в соединении HfV<sub>2</sub>D<sub>4,0</sub> при температуре 298 K, сопровождается понижением симметрии решетки от ГЦК до объемноцентрированной тетрагональной (ОЦТ) и перераспределением атомов дейтерия по пустотам металлической матрицы; пустоты [ПММ<sub>3</sub>'] становятся вакантными, а заполнение пустот [ПМ<sub>2</sub>М<sub>2</sub>'] происходит упорядоченным образом — из трех возможных положений, которые в ГЦК ячейке были связаны операциями симметрии, а в ОЦТ ячейке независимы, заполняется лишь одно. Аналогичные результаты были получены при исследовании структуры ZrV<sub>2</sub>D<sub>3,6</sub> [145].

Нейтронографические исследования гидридных фаз на основе ИМС, расположенных в гомологическом ряду родственных соединений между составами ММ<sub>5</sub>' и ММ<sub>2</sub>', проведены лишь для одного соединения, а именно для дейтерида HoNi<sub>3</sub>D<sub>1,8</sub> на основе ИМС со структурой типа PuNi<sub>3</sub> [40, 148]. Как и следовало ожидать, структура дейтерида HoNi<sub>3</sub>D<sub>1,8</sub> соответствует одной из наиболее вероятных моделей его строения — большая часть атомов дейтерия занимает наиболее предпочтительные для внедрения с точки зрения их размера и огранки пустоты [ПНоНi<sub>2</sub>], которые аналогичны занятым в структурах дейтеридов ММ<sub>5</sub>'D<sub>x</sub> пустотам с такой же огранкой, и располагается вблизи границы фрагментов структур типов CaCu<sub>5</sub> и MgZn<sub>2</sub> (рис. 4). Однако наиболее характерной особенностью структуры HoNi<sub>3</sub>D<sub>1,8</sub> является заполнение пустот с огранкой HoNi<sub>3</sub>. Этот вид пустот расположен внутри фрагмента структуры типа MgZn<sub>2</sub> и вакантен в структурах ZrMoFeD<sub>2,6</sub> и ZrMn<sub>2</sub>D<sub>2,0</sub>.

Интересно, что особенности строения дейтерида HoNi<sub>3</sub>D<sub>1,8</sub> позволяют объяснить необычный тип деформации металлической матрицы при внедрении в нее водорода (расширение элементарной ячейки только в направлении оси  $z$ ). Анализ межатомных расстояний M—M в структуре HoNi<sub>3</sub> показывает, что эти величины изменяются в довольно значительном интервале — некоторые из них превышают сумму соответствующих металлических радиусов, в то время как другие межатомные расстояния сильно «укорочены», т. е. значительно меньше суммы радиусов, причем все «укороченные» расстояния расположены либо в плоскостях,

перпендикулярных оси  $z$  элементарной ячейки, либо под незначительным углом к этим плоскостям, а «удлиненные» расстояния, напротив, расположены либо параллельно оси  $z$ , либо под некоторым углом к этой оси. Вполне естественным в этой связи кажется предположение о том, что расширение элементарной ячейки наиболее легко должно происходить по тому направлению, где сопротивление деформации вследствие внедрения атомов водорода является наименьшим. По-видимому, именно легкостью деформации «удлиненных» связей М—М, лежащих вдоль оси  $z$ , объясняется расширение элементарной ячейки только в направлении [001]. Естественно, что преимущественными для внедрения атомов водорода являются те пустоты металлической матрицы, в оканке которых содержатся «удлиненные» связи М—М. Как и можно было предположить, именно два из таких типов пустот и заполняются в структуре  $\text{HoNi}_3\text{D}_{1.8}$ .

Выбор гидридных фаз на основе ИМС других структурных типов, которые исследовались методом нейтронографии, был в значительной степени случайным. Заметен лишь значительный интерес, который проявляется в последнее время к изучению строения гидридных фаз, образуемых на основе ИМС TiFe. Это вполне объяснимо, поскольку гидрид  $\text{TiFeH}_{1.9}$  является одним из наиболее перспективных аккумуляторов водорода [149]. Нейтронографическим методом были изучены все образующиеся в системе  $\text{TiFe}-\text{H(D)}$ , гидридные фазы —  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ , стехиометрический состав которых соответствует формулам  $\text{TiFeD}_{0.057}$  [150],  $\text{TiFeD}_{1.0-1.1}$  [96, 97] и  $\text{TiFeD}_{1.9}$  [98].

Проведенные исследования показали, что дейтерирование и в этом случае не сопровождается перестройкой исходной металлической матрицы и приводит лишь к некоторой ее деформации. В структуре  $\alpha$ -фазы  $\text{TiFeD}_{0.057}$  [150] атомы дейтерия упорядоченно занимают одну из трех имеющихся в элементарной ячейке соединения  $\text{TiFe}$  октаэдрических пустот с оканкой  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2$ . Разница между величиной межатомных расстояний Fe—D и металлическим радиусом железа ( $0,22 \text{ \AA}$ ) значительно меньше соответствующей величины для расстояний Ti—D ( $0,65 \text{ \AA}$ ). В связи с этим координацию атома дейтерия можно интерпретировать и как линейную  $[\text{DFe}_2]$ , а его координационное число уменьшается в результате от 6 до 2.

Дальнейшее внедрение водорода в структуру приводит к образованию  $\beta$ -фазы, которая имеет состав, близкий к  $\text{TiFeH(D)}_{1.0}$  [96, 97]. Впервые ромбическая структура  $\text{TiFeD}_{1.1}$  была исследована нейтронографически в работе [96]. Эти исследования показали, что атом дейтерия  $\text{D}^{(1)}$  занимает в ней октаэдрическую пустоту  $[\text{PTi}_4\text{Fe}_2]$ . Незначительное количество избыточного сверх состава  $\text{TiFeD}_{1.0}$  дейтерия находится в октаэдрических пустотах другого вида, также имеющих оканку  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2$ , причем они несколько сдвинуты из идеальных центров пустот. Повторное исследование этой структуры [97] подтвердило основные результаты работы [96]. Однако в отличие от данных [96] в [97] показано, что атомы  $\text{D}^{(2)}$  находятся точно в центрах пустот  $[\text{PTi}_4\text{Fe}_2]$ .

На диаграмме  $P-C$  в системе  $\text{TiFe}-\text{H}_2$  [151] существуют две двухфазные области  $\alpha+\beta$  и  $\beta+\gamma$ . Однако, основываясь на непроверенных данных работы [152] о существовании на изотерме абсорбции—десорбции водорода гидридной фазой  $\text{TiFeH}_x$  при  $274 \text{ K}$  дополнительного плато в интервале составов  $1 < x < 1,4$  (отметим, что эти данные не подтвердились при исследовании дейтерированных образцов [153]), авторы работы [153] сделали все же дискуссионный вывод о существовании гидридной фазы, близкой по составу к  $\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{D}_4$ . Исследование строения этой фазы показало, что она изоструктурна с  $\text{TiFeD}_{\sim 1}$  и в ней происходит дальнейшее внедрение атомов дейтерия в пустоты, заполняемые атомами  $\text{D}^{(2)}$  в структуре  $\text{TiFeD}_{\sim 1}$ .

Структура  $\gamma$ -фазы  $\text{TiFeD}_{1.9}$  (рис. 5) характеризуется моноклинной элементарной ячейкой, в которой атомы дейтерия заполняют четыре различные положения [98]. Три из них представляют собой октаэдрические пустоты с оканкой  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2$ , причем два из трех соответствуют

положениям, занимаемым атомами D<sup>(1)</sup> в структуре  $\beta$ -фазы, а для атома D<sup>(4)</sup> координационный многогранник представляет собой октаэдр [D<sup>(4)</sup>Ti<sub>2</sub>Fe<sub>4</sub>]. Несколько неожиданным является то обстоятельство, что пустоты, заполняемые атомами D<sup>(2)</sup> в структуре  $\beta$ -фазы, вакантны в  $\gamma$ -фазе.

Система TiFe—H(D)<sub>2</sub> была исследована нейтронографически также в работах западногерманских авторов [154, 155]. Полученные результаты в целом находятся в соответствии с рассмотренными выше данными работ [96, 97].

Подробное рассмотрение всех нейтронографических данных, касающихся исследования системы TiFe—H(D)<sub>2</sub> проведено в недавно опубликованном обзоре [156].

Дейтерид TiCuD<sub>0,9</sub>, нейтронографическое исследование которого проведено в работе [157], был получен исходя из  $\gamma$ -модификации ИМС, обладающей тетрагональной структурой. К сожалению, надежность полученных экспериментальных данных в значительной степени снижается вследствие наличия в интерметаллиде примеси аллотропной модификации ИМС —  $\delta$ -фазы, также характеризующейся тетрагональной структурой, взаимодействие которой с водородом авторами [157] не изучалось. В связи с этим исключение из рассмотрения некоторых участков нейтронограммы (в которых происходило наложение дифракционных картин  $\gamma$ - и  $\delta$ -гидридов TiCuD<sub>x</sub>) недостаточно обосновано. Тем не менее полученные результаты вполне разумны и соответствуют наиболее вероятной модели строения дейтерида: атомами водорода заполняются наиболее предпочтительные для внедрения тетраэдрические пустоты [ПTi<sub>4</sub>] с огранкой из атомов более активного по отношению к водороду элемента — титана.

Значительный интерес представляет проведенное в работе [87] исследование дейтеридов Y<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>D<sub>x</sub> ( $x=8,3; 18,0; 23,0$ ) на основе ИМС со структурой типа Th<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>. Исходный интерметаллик кристаллизуется в сложной кубической структуре, в элементарной ячейке которой содержится 116 атомов металлов и имеется 9 различных позиций, которые могут заполняться атомами дейтерия при внедрении. Последовательность заполнения различных положений при увеличении содержания дейтерия в целом соответствует приведенным выше предположениям о закономерностях строения гидридов многокомпонентных ИМС. При образовании первой гидридной фазы Y<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>D<sub>8,3</sub> происходит внедрение атомов дейтерия в пустоты [PY<sub>6</sub>] и [PY<sub>3</sub>Mn], в огранку которых вносят наибольший вклад атомы активного по отношению к водороду элемента — иттрия. Во второй гидридной фазе Y<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>D<sub>18</sub> происходит дополнительное заполнение пустот [PYMn<sub>3</sub>], и далее, в структуре Y<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>D<sub>22,9</sub>, происходит внедрение атомов дейтерия в положения с треугольной координацией [DY<sub>2</sub>Mn]. Как и следовало ожидать, пустоты [PMn<sub>4</sub>], образованные атомами марганца — неактивного по отношению к водороду элемента, не заполняются ни в одном из дейтеридов. В рамках последней из предложенных моделей может быть достигнут максимальный стехиометрический состав гидридной фазы M<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>H<sub>33</sub>.

Нейтронографическое исследование дейтерида Th<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>D<sub>16,2</sub> проведено в работе [158]. Можно было ожидать, что структура этого соединения будет аналогична структуре описанной выше фазы Y<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>D<sub>18</sub>. Однако оказалось, что они не изоструктурны — во-первых, атомы дейтерия существенно смешены из центров пустот [ПММ<sub>3</sub>'] и располагаются в плоскости общей треугольной грани Mn, двух пустот этого вида, что приводит к изменению формы координационного многогранника атома дейтерия от тетраэдра в структуре Y<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>D<sub>18</sub> к тригональной бипирамиде [D<sup>(3)</sup>Th<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>]. Кроме того, степень заполнения пустот [PM<sub>6</sub>] в структуре соединения Th относительно невелика, в отличие от структуры Y<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>D<sub>18</sub>, в которой они заняты полностью [87].

Интерметаллическое соединение LiPt кристаллизуется в структурном типе LiRh [159], который является сверхструктурой к типу Mg. В структуре LiPtD<sub>0,66</sub> [160, 161] атомы дейтерия занимают тетраэдри-

ческие пустоты плотнейшей гексагональной упаковки. Координационные многогранники для атомов дейтерия — тетраэдры  $[D^{(1)}Li_3Pt]$  и  $[D^{(2)}LiPt_3]$ . Структура  $LiPtD_{0.66}$  не имеет аналогов среди структур бинарных гидридов с ГПУ атомов металлов, для которых, как известно, характерным является заполнение не тетраэдрических, а октаэдрических пустот.

Интерметаллическое соединение  $LiPd$  существует в двух полиморфных модификациях, имеющих структуры типов  $LiRh$  и  $CsCl$  [162]. Только одна из них (кристаллизующаяся в типе  $LiRh$ ) реакционноспособна при взаимодействии с водородом, и образует при этом гидрид с тетрагональной структурой [160]. Процесс гидрирования сопровождается перестройкой металлической матрицы из структурного типа  $LiRh$  в тетрагонально искаженный тип  $CsCl$ . Если описывать структуру  $LiPdD_{0.7}$  [160] как производную внедрения к типу  $CsCl$ , то оказывается, что атомы дейтерия занимают только одну из трех имеющихся в элементарной ячейке ОЦК фазы октаэдрических пустот с огранкой  $Li_2Pd_4$ , в результате чего, по-видимому, происходит анизотропное расширение структуры.

Структуру  $Th_2AlD_4$ , исследованную в работе [94], можно представить как укладку центрированных атомами алюминия тетрагональных антипризм  $[AlTh_8]$  и незаполненных тетраэдров  $[PTh_4]$ , которые занимают атомы водорода при внедрении в решетку ИМС. При стехиометрическом составе  $Th_2AlD_4$  заняты все 16 этих тетраэдров, а при составе, меньшем  $D/Th_2Al=4$ , происходит их неупорядоченное заполнение.

Структура  $ZrNiH_3$  [91] является производной типа внедрения к структурному типу  $CrB$ . Структура соединения  $ZrNi$  состоит из чередующихся друг с другом слоев центрированных атомами никеля тригональных призм  $[NiZr_6]$  и слоев незаполненных ромбических пирамид и тетраэдров из атомов циркония [25]. В структуре  $ZrNiH_3$  атомы водорода одного сорта центрируют основания тригональных призм; их координационный многогранник — тригональная бипирамида  $[H^{(1)}Zr_3Ni_2]$ . Атом водорода сдвинут из идеального положения в центре бипирамиды в сторону плоскости, проходящей через атомы никеля и один из атомов циркония. По-видимому, можно рассматривать координацию атома  $H^{(1)}$  и как треугольную  $[H^{(1)}ZrNi_2]$ . Атомы водорода второго сорта занимают искаженные тетраэдры  $[H^{(2)}Zr_3Ni]$ .

Дейтерирование интерметаллического соединения  $ZrCo$ , обладающего структурой типа  $CsCl$ , приводит к получению дейтерида  $ZrCoD_3$ , изоструктурного с  $ZrNiH_3$ , с упорядочением атомов  $Zr$  и  $Co$  по типу  $CrB$  [104]. В отличие от структуры  $ZrNiH_3$ , атом  $D^{(1)}$  лишь незначительно сдвинут из центра тригональной бипирамиды. Поэтому он имеет к. ч. 5 и координацию  $[D^{(1)}Zr_3Co_2]$ . Атом  $D^{(2)}$ , как и в структуре  $ZrNiH_3$ , имеет к. ч. 4 и тетраэдрическую координацию  $[D^{(2)}Zr_3Co]$ .

Третьим представителем гидридных фаз на основе ИМС со структурой типа  $CrB$ , для которых установлено строение, является  $LaNiD_{3.7}$ . Проведенное в работах [124, 163] исследование показало, что при превышении отношения  $D/LaNi=3.0$  атомы дейтерия занимают положения, характеризующиеся необычной для гидридов металлов линейной координацией атомов  $D$ , причем их соседями являются атомы никеля

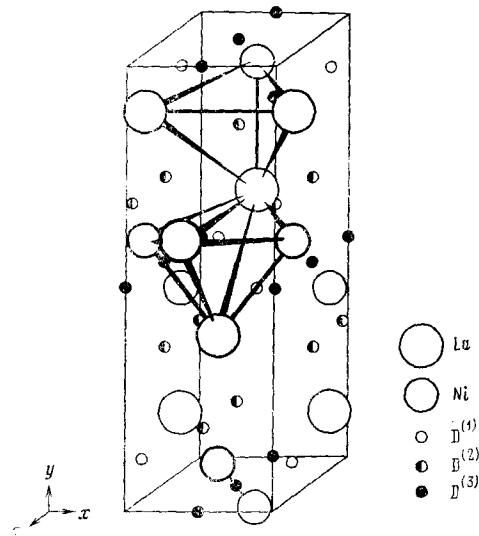


Рис. 6. Структура  $LaNiD_{3.7}$ ; выделены координационные многогранники атомов D

Характеристика кристаллических структур гидридных фаз  $M_nM'_mH(D)_x$ 

Соединение	Пространственная группа	Периоды решетки, Å			К. ч. атомов водорода	Координационные многограниники атомов водорода *	Кратчайшие межатомные расстояния, Å**			Ссылки
		a	b	c			$d_1$	$d_2$	$d_3$	
$\beta'$ -PrCo <sub>5</sub> D <sub>3,6</sub>	Cmcm	8,868	5,431	4,083	6 4	O [D <sup>(1)</sup> Pr <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> ] T [D <sup>(2)</sup> Pr <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> ]	2,38 (0,55)	1,67 (0,42)	2,45	[27]
$\beta''$ -NdCo <sub>5</sub> D <sub>2,8</sub>	Im2m	8,819	5,247	8,093	6 4	O [D <sup>(1)</sup> Nd <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> ] T [D <sup>(2)</sup> Nd <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> ]	2,37 (0,55)	1,43 (0,48)	2,47	[27]
$\beta'''$ -CeCo <sub>5</sub> D <sub>2,55</sub>	Cmcm	8,728	5,105	8,146	6 4	O [D <sup>(1)</sup> Ce <sub>2</sub> Co <sub>4</sub> ] T [D <sup>(2)</sup> Ce <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> ]	2,34 (0,52)	1,61 (0,36)	2,30	[27]
LaNi <sub>5</sub> D <sub>6,0</sub>	P321	5,43	—	4,28	4 3	T [D <sup>(1)</sup> LaNi <sub>3</sub> ] TP [D <sup>(2)</sup> LaNi <sub>2</sub> ]	2,44 (0,56)	1,43 (0,48)	2,29	[132]
LaNi <sub>5</sub> D <sub>6,0</sub>	P31m	5,410	—	4,293	4 4	T [D <sup>(1)</sup> LaNi <sub>3</sub> ] T [D <sup>(2)</sup> La <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> ]	2,50 (0,62)	1,45 (0,20)	1,57	[125]
LaNi <sub>5</sub> D <sub>5,6</sub>	P31m	5,40	—	4,28	4 4	T [D <sup>(1)</sup> LaNi <sub>3</sub> ] T [D <sup>(2)</sup> La <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> ]	2,50 (0,62)	1,56 (0,31)	1,31	[126]
LaNi <sub>4</sub> AlD <sub>4,1</sub>	P321	5,300	—	4,242	4 4	T [D <sup>(1)</sup> LaNi <sub>2</sub> (Ni, Al)] T [D <sup>(2)</sup> La <sub>2</sub> (Ni, Al) <sub>2</sub> ]	2,37 (0,49)	1,48 (0,23)	2,09	[133]
ZrMoFeD <sub>2,8</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,420	—	8,826	4 4	T [D <sup>(1)</sup> Zr <sub>2</sub> (Mo, Fe) <sub>2</sub> ] T [D <sup>(2)</sup> Zr <sub>2</sub> (Mo, Fe) <sub>2</sub> ]	1,86 (0,26)	1,78 (0,38)	1,87	[139]
ZrMn <sub>2</sub> D <sub>3,0</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,394	—	8,748	4 4 4 4	T [D <sup>(1)</sup> Zr <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> ] T [D <sup>(2)</sup> Zr <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> ] T [D <sup>(3)</sup> Zr <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> ] T [D <sup>(4)</sup> Zr <sub>2</sub> Mn <sub>2</sub> ]	2,05 (0,45)	1,74 (0,48)	***	[140]

ZrCr <sub>2</sub> D <sub>3,5</sub>	<i>Fd3m</i>	7,697	—	—	4	T [DZr <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> ]	2,06 (0,46)	1,73 (0,45)	2,08	[120]
ZrCr <sub>2</sub> D <sub>3,1</sub>	<i>Fd3m</i>	7,628	—	—	4	T [DZr <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> ]	2,05 (0,45)	1,75 (0,47)	***	[142]
CeRu <sub>2</sub> D <sub>5,2</sub>	<i>Fd3m</i>	8,383	—	—	4	T [DCe <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> ]	2,40 (0,58)	1,73 (0,39)	***	[143]
HfV <sub>2</sub> D <sub>4,0</sub> ****	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	5,42	—	7,85	4	T [DHf <sub>2</sub> V <sub>2</sub> ]	2,01 (0,43)	1,82 (0,47)	2,40	[144]
ZrV <sub>2</sub> D <sub>3,6</sub> ****	<i>I4<sub>1</sub>/a</i>	5,485	—	7,902	4	T [DZr <sub>2</sub> V <sub>2</sub> ]	2,06 (0,46)	1,80 (0,45)	2,40	[145]
ZrV <sub>2</sub> D <sub>4,5</sub>	<i>Fd3m</i>	7,913	—	—	4 4	T [D <sup>(1)</sup> Zr <sub>2</sub> V <sub>2</sub> ] T [D <sup>(2)</sup> ZrV <sub>3</sub> ]	2,04 (0,44)	1,81 (0,46)	***	[146]
ZrV <sub>2</sub> H <sub>3,7</sub>	<i>Fd3m</i>	7,946	—	—	4 4	T [H <sup>(1)</sup> Zr <sub>2</sub> V <sub>2</sub> ] T [H <sup>(2)</sup> ZrV <sub>3</sub> ]	1,91 (0,31)	1,85 (0,50)	***	[142]
ZrV <sub>2</sub> D <sub>2,3</sub>	<i>Fd3m</i>	7,910	—	—	4 4	T [D <sup>(1)</sup> Zr <sub>2</sub> V <sub>2</sub> ] T [D <sup>(2)</sup> ZrV <sub>3</sub> ]	2,04 (0,44)	1,81 (0,46)	***	[142]
HfV <sub>2</sub> D <sub>4,0</sub> *****	<i>Fd3m</i>	7,78	—	—	4 4	T [D <sup>(1)</sup> Hf <sub>2</sub> V <sub>2</sub> ] T [D <sup>(2)</sup> HfV <sub>3</sub> ]	1,98 (0,40)	1,79 (0,44)	2,01	[144]
ZrTi <sub>2</sub> D <sub>4</sub>	<i>Fd3m</i>	8,49	—	—	4	T [DZrTi <sub>3</sub> ]	1,92 (0,32)	1,92 (0,46)	2,31	[147]
HoNi <sub>3</sub> D <sub>1,8</sub>	<i>R̄3m</i>	4,991	—	26,12	4 4	T [D <sup>(1)</sup> Ho <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> ] T [D <sup>(2)</sup> HoNi <sub>3</sub> ]	2,14 (0,37)	1,56 (0,34)	2,13	[148]
$\alpha$ -TiFeD <sub>0,057</sub>	<i>Pm3m</i>	2,979	—	—	6 (2)	O [DTi <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> ] (JK [DFe <sub>2</sub> ])	2,11 (0,65)	1,49 (0,22)	2,11	[150]
$\beta$ -TiFeD	<i>P222<sub>1</sub></i>	2,966	4,522	4,370	6 6	O [D <sup>(1)</sup> Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> ] O [D <sup>(2)</sup> Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> ]	2,07 (0,61)	1,48 (0,21)	2,29	[97]

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Соединение	Пространственная группа	Периоды решетки, Å			К. ч. атомов водорода	Координационные многогранники атомов водорода *	Кратчайшие межатомные расстояния, Å**			Ссылки
		a	b	c			d <sub>1</sub>	d <sub>2</sub>	d <sub>3</sub>	
β-TiFeD <sub>1,1</sub>	Pmc2 <sub>1</sub>	2,956	4,543	4,388	✓ 6	O [D <sup>12</sup> Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> ] O [D <sup>22</sup> Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> ]	1,96 (0,50)	1,49 (0,22)	1,96	[96]
γ-TiFeD <sub>1,9</sub>	P2/m	4,704	2,380	4,704 γ=97,0°	6 6 6 6	O [D <sup>12</sup> Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> ] O [D <sup>22</sup> Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> ] O [D <sup>32</sup> Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> ] O [D <sup>42</sup> Ti <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> ]	1,99 (0,53)	1,71 (0,44)	2,35	[98]
TiCuD <sub>0,9</sub>	P4/nmm	3,020	—	6,837	4	T [DTi <sub>1</sub> ]	1,93 (0,47)	—	2,14	[157]
Th <sub>2</sub> AlD <sub>4</sub>	I4/mcm	7,629	—	6,517	4	T [DTh <sub>1</sub> ]	2,39 (0,59)	—	1,79	[94]
LiPtD <sub>0,68</sub>	P31m	2,728	—	4,226	4 4	T [D <sup>12</sup> Li <sub>3</sub> Pt] T [D <sup>22</sup> LiPt <sub>3</sub> ]	1,67 (0,41)	1,56 (0,17)	2,73	[160, 161]
LiPdD <sub>0,7</sub>	P4/mmm	2,798	—	3,768	6	O [DLi <sub>2</sub> Pd <sub>4</sub> ]	1,88 (0,32)	1,98 (0,60)	2,80	[160]
Y <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub> D <sub>23</sub>	Fm3m	12,84	—	—	6 4 4 3	O [D <sup>12</sup> Y <sub>6</sub> ] T [D <sup>22</sup> Y <sub>3</sub> Mn] T [D <sup>32</sup> YMn <sub>3</sub> ] TP [D <sup>42</sup> Y <sub>2</sub> Mn]	2,02 (0,22)	1,68 (0,42)	***	[87]
Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub> D <sub>16,2</sub>	Fm3m	12,92	—	—	6 4 5	O [D <sup>12</sup> Th <sub>6</sub> ] T [D <sup>22</sup> Th <sub>3</sub> Mn] TB [D <sup>32</sup> Th <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> ]	2,34 (0,54)	1,68 (0,42)	***	[158]

ZrNiH <sub>3</sub>	Cmcm	3,53	10,48	4,30	3 4	TP [H <sup>(1)</sup> <sub>2</sub> ZrNi <sub>2</sub> ] T [H <sup>(2)</sup> <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub> Ni]	1,93 (0,33)	1,77 (0,52)	2,04	[91]
ZrCoD <sub>3</sub>	Cmcm	3,53	10,48	4,30	5 4	TB [D <sup>(1)</sup> <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> ] T [D <sup>(2)</sup> <sub>2</sub> Zr <sub>3</sub> Co]	2,13 (0,53)	1,68 (0,43)	2,20	[104]
LaNiD <sub>3,7</sub>	Cmcm	3,98	11,94	4,87	5 4 2	TB [D <sup>(1)</sup> <sub>2</sub> La <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> ] T [D <sup>(2)</sup> <sub>2</sub> La <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> ] JK [D <sup>(3)</sup> <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> ]	2,41 (0,53)	4,56 (0,34)	2,28	[163]
Sr <sub>2</sub> RuD <sub>6</sub>	Fm3m	7,60	—	—	5	TII [DSr <sub>4</sub> Ru]	2,69 (0,54)	1,77 (0,43)	2,50	[144]
Mg <sub>2</sub> NiD <sub>4</sub> ****	Fm3m	6,49	—	—	5	TII [DMg <sub>2</sub> Ni]	2,30 (0,70)	1,47 (0,22)	2,07	[164]
ZrVFeD <sub>3,6</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,434	—	8,363	4 4 4 4	T [D <sup>(1)</sup> <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> (V, Fe) <sub>2</sub> ] T [D <sup>(2)</sup> <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> (V, Fe) <sub>2</sub> ] T [D <sup>(3)</sup> <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> (V, Fe) <sub>2</sub> ] T [D <sup>(4)</sup> <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> (V, Fe) <sub>3</sub> ]	2,02 (0,42)	1,70 (0,35)	***	[166]
ZrVCuD <sub>4,0</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,468	—	8,940	4 4 4 4	T [D <sup>(1)</sup> <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> (V, Cu) <sub>2</sub> ] T [D <sup>(2)</sup> <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> (V, Cu) <sub>2</sub> ] T [D <sup>(3)</sup> <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> (V, Cu) <sub>3</sub> ] T [D <sup>(4)</sup> <sub>2</sub> (V, Cu) <sub>4</sub> ]	1,84 (0,24)	1,64 (0,29)	***	[166]
ZrVNbD <sub>5,4</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,690	—	9,288	4 4 4	T [D <sup>(1)</sup> <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> (V, Nb) <sub>2</sub> ] T [D <sup>(2)</sup> <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> (V, Nb) <sub>2</sub> ] T [D <sup>(3)</sup> <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> (V, Nb) <sub>2</sub> ] T [D <sup>(4)</sup> <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> (V, Nb) <sub>2</sub> ]	1,93 (0,33)	1,74 (0,27)	***	[166]
* LaNi <sub>4,5</sub> Al <sub>0,5</sub> D <sub>4,5</sub>	P6 <sub>3</sub> /mmc	5,434	—	4,236	4 5	T [D <sup>(1)</sup> <sub>2</sub> La <sub>2</sub> (Ni, Al) <sub>2</sub> ] T [D <sup>(2)</sup> <sub>2</sub> La <sub>2</sub> (Ni <sub>2</sub> , Al)]	2,49 (0,64)	1,61 (0,48)	***	[170]

ТАБЛИЦА 2 (окончание)

Соединение	Пространственная группа	Период решетки, Å			К. ч. атомов водорода	Координационные многоугольники атомов водорода *	Кратчайшие межатомные расстояния, Å			Ссылки
		a	b	c			$d_1$	$d_2$	$d_3$	
Ti <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>9,25</sub>	Fm <sub>3</sub> m	11,44	—	—	6 4 4	O[D <sup>(1)</sup> Ti <sub>6</sub> ] T[D <sup>(2)</sup> Ti <sub>3</sub> Fe] T[D <sup>(3)</sup> Ti <sub>3</sub> Fe]	1,80 (0,34)	1,51 (0,24)	***	[171]
Sr <sub>2</sub> IrD <sub>5</sub>	I <sub>4</sub> /mm	5,320	—	7,796	5 5 5	TII[D <sup>(1)</sup> Sr <sub>4</sub> Ir] TII[D <sup>(2)</sup> Sr <sub>4</sub> Ir] TII[D <sup>(3)</sup> Sr <sub>4</sub> Ir]	2,71 (0,56)	1,69 (0,35)	2,39	[174]

\* Условные обозначения координационных многоугольников: О — октаэдр, Т — тетраэдр, ТР — треугольник, ТБ — тритогональная бипирамида, ЛК — линейная координация.

\*\* Условные обозначения кратчайших межатомных расстояний:  $d_1 = d_{M-H}$ ;  $d_2 = d_{M'-H}$ ;  $d_3 = d_{H-H}$ . В скобках после значений  $d_1$  и  $d_2$  приводятся значения эффективного радиуса атома водорода, вычисленные из соотношения  $r(MD) = d_{M(M')}-d_{H(D)} - r(M(M'))$ .

\*\*\* Кратчайшие межатомные расстояния H—H не могут быть однозначно определены по данным оригинальных работ вследствие наличия в структурах гидридов фаз статистически занимаемых атомами водорода положений, удаленных друг от друга на 1,0–2,1 Å.

\*\*\*\* Низкотемпературная модификация.

\*\*\*\*\* Высокотемпературная модификация.

(рис. 6). Структура LaNiD<sub>3,7</sub> наряду с TiFeD<sub>0,057</sub> [150] представляет собой редкий пример структуры гидрида металла, в которой атомы водорода имеют к. ч. 2. Атомы D<sup>(1)</sup> и D<sup>(2)</sup> в структуре LaNiD<sub>3,7</sub> занимают те же положения, что и в структурах Zr-содержащих соединений и имеют координационные многогранники в виде тригональной бипирамиды и тетраэдра.

Дейтериды Sr<sub>2</sub>IrD<sub>5</sub> и SrRuD<sub>6</sub> [114] получены дейтерированием смеси SrD<sub>2</sub> и Ir (либо Ru). Их структуры обладают кубической симметрией с упорядочением атомов металлов по типу антифлюорита. Структуру Sr<sub>2</sub>M'D<sub>6-x</sub> (M'=Ir, Ru) можно представить как укладку равного количества пустых и заполненных кубов вида [PSr<sub>8</sub>] и [M'Sr<sub>8</sub>]. Атомы дейтерия центрируют все общие грани кубов. Их координационный многогранник — тригональная пирамида [DSr<sub>4</sub>M']. В дефектных структурах (H/Sr<sub>2</sub>M' < 6) происходит статистическое распределение атомов водорода по пустотам. Отмечена изоструктурность рассмотренных гидридов со структурой K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

Среди соединений, кристаллизующихся по типу K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, наибольшая дефектность водородной подрешетки характерна для структуры высокотемпературной аллотропной модификации дейтерида Mg<sub>2</sub>NiD<sub>4</sub> [164] (температура фазового перехода 483–518 K), который, в отличие от рассмотренных выше фаз, может быть получен, исходя из интерметаллического соединения Mg<sub>2</sub>Ni. В процессе дейтерирования гексагональная структура Mg<sub>2</sub>Ni перестраивается в кубическую

ТАБЛИЦА 3

Кристаллографические данные для гидридных фаз  $M_xM_yH_z$  и исходных  
интерметаллических соединений

ИМС	Структурный тип	Периоды решетки, Å			$\frac{V}{M_xM_y}$	Периоды решетки, Å			$\frac{\Delta V}{V_0}$ , %	$\frac{\Delta L}{L_0}$ , Å	$\frac{\Delta V}{\Delta L}$ , Å	Ссылки
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>				
LiSr	*	—	—	—	3,0	3,833	—	—	—	—	—	[140]
Li <sub>4</sub> Rh	*	—	—	—	4,0	6,338	—	4,113	—	—	—	[116]
Li <sub>4</sub> Rh	*	—	—	—	5,0	3,380	9,020	8,895	—	—	—	[116]
LiBa	*	—	—	—	3,0	4,023	—	—	—	—	—	[110]
LiEu	*	—	—	—	3,0	3,796	—	—	—	—	—	[110]
Mg <sub>2</sub> Ni **	Mg <sub>2</sub> Ni	5,49	—	13,22	4,0	6,497	6,414	6,601	33,6	4,3	[102]	
Mg <sub>2</sub> Ni	Mg <sub>2</sub> Ni	5,49	—	13,22	4,0	6,490	—	—	33,0	4,2	[102]	
CaNi <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,251	—	—	3,4	7,7	—	—	19,8	2,8	[55]	
CaNi <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	5,030	—	24,27	4,6	5,444	—	26,56	28,2	3,6	[55]	
CaNi <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	4,950	—	3,936	4,5	5,305	—	4,009	17,0	3,2	[55]	
CaNi <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	4,950	—	3,936	5,0	5,250	9,194	8,042	16,2	2,7	[177]	
Ca <sub>2</sub> Ru	*	—	—	—	6,0	7,24	—	—	—	—	—	[114]
Ca <sub>2</sub> Rh	*	—	—	—	5,0	7,24	—	—	—	—	—	[114]
Ca <sub>3</sub> Pd <sub>2</sub>	*	—	—	—	4,0	5,22	—	—	—	—	—	[111]
Ca <sub>2</sub> Ir	*	—	—	—	5,0	7,29	—	—	—	—	—	[114]
CaNi <sub>4</sub> B	CeCo <sub>4</sub> B	5,066	—	6,846	3,5	5,256	—	7,021	10,4	2,3	[55]	
ScMn <sub>2</sub>	MgZn <sub>2</sub>	5,033	—	8,278	3,8	5,49	—	8,96	28,8	3,4	[45]	
ScFe <sub>1,96</sub>	MgZn <sub>2</sub>	4,965	—	8,125	2,0	5,279	—	8,507	18,4	4,0	[187]	
ScFe <sub>2</sub>	MgNi <sub>2</sub>	4,972	—	16,28	2,7	5,255	—	17,04	16,9	2,7	[44]	
ScCo <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	6,922	—	—	2,8	7,334	—	—	18,9	2,8	[44]	
ScNi <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	6,934	—	—	1,6	7,141	—	—	21,2	2,4	[44]	
Ti <sub>3</sub> Al	Mg <sub>3</sub> Cd	5,793	—	4,655	1,4	3,28	—	—	10,6	1,3	[105]	
Ti <sub>2</sub> Al	Mg <sub>3</sub> Cd	5,793	—	4,655	6,4	4,35	—	—	6,4	0,8	[105]	
TiCr <sub>1,8</sub>	MgCu <sub>2</sub>	6,94	—	—	3,4	7,30	5,18	4,94	11,6	1,5	[49]	
TiCr <sub>1,9</sub>	MgZn <sub>2</sub>	4,927	—	7,961	2,9	5,171	—	8,518	17,4	5,2	[48]	
TiFe	CsCl	2,975	—	—	1,0***	2,966	4,522	4,369	11,4	3,0	[97]	
TiFe	CsCl	2,975	—	—	1,1***	2,956	4,543	4,388	12,0	3,1	[96]	
TiFe ***	CsCl	2,975	—	—	1,9***	4,704	2,830	4,704	18,2	2,5	[98]	
TiCo	CsCl	2,994	—	—	1,0	6,14	—	9,06	6,2	1,7	[106]	
TiNi	CsCl	3,013	—	—	1,0	24,8	—	—	8,7	2,4	[78]	
Ti <sub>2</sub> Ni	Ti <sub>2</sub> Ni	11,32	—	—	0,5	11,50	—	—	4,8	4,4	[78]	
Ti <sub>2</sub> Ni	Ti <sub>2</sub> Ni	11,32	—	—	1,0	11,60	—	—	7,6	3,4	[78]	
Ti <sub>2</sub> Ni	Ti <sub>2</sub> Ni	11,32	—	—	2,0	11,80	—	—	13,3	3,0	[78]	
Ti <sub>2</sub> Ni	Ti <sub>2</sub> Ni	11,32	—	—	2,5	11,90	—	—	16,2	2,9	[78]	
TiCu	TiCu	3,108	—	5,887	0,9***	3,02	—	6,837	9,0	2,8	[157]	
Ti <sub>2</sub> Pd	MoSi <sub>2</sub>	3,090	—	10,054	2,0	2,96	3,16	11,39	10,9	2,6	[100]	
V <sub>3</sub> Ga	Cr <sub>3</sub> Si	4,818	—	—	2,0	4,959	—	—	9,1	2,5	[101]	
Sr <sub>2</sub> Pd	*	—	—	—	1,0	7,97	—	—	—	—	—	[110]
Sr <sub>2</sub> Pd	*	—	—	—	4,0	9,96	—	—	—	—	—	[111]
Sr <sub>2</sub> Ir	*	—	—	—	5,0	7,62	—	—	—	—	—	[114]
YMn <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,680	—	—	2,9	8,163	—	—	20,4	3,9	[57]	
YMn <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,680	—	—	2,9	8,274	—	—	25,0	4,9	[57]	
YMn <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,680	—	—	*****	8,27	—	—	24,9	—	[60]	
Y <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	12,44	—	—	25	12,84	—	—	10,0	1,9	[57]	
YFe <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,348	—	—	2,0	7,679	—	—	14,1	3,5	[185]	
YFe <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,348	—	—	3,6	16,07	—	—	30,8	4,2	[185]	
YFe <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,356	—	—	4,2	7,84	—	—	21,1	2,5	[56]	
YFe <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	5,137	—	24,61	4,8	5,375	—	26,46	17,9	2,3	[56]	
Y <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub>	Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	12,12	—	—	21,5	12,47	—	—	8,3	1,7	[56]	
YCO <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,214	—	—	3,6	15,54	—	—	12,5	3,2	[61]	
YCo <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	5,013	—	24,35	1,0	5,013	—	25,86	6,2	3,7	[56]	
YCo <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	5,013	—	24,35	2,0	5,000	—	26,23	7,2	2,1	[70]	
YCo <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	5,013	—	24,35	3,7	5,268	—	26,46	20,0	3,2	[70]	
Y <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	Gd <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	5,002	—	36,45	1,5	4,988	—	37,72	3,8	3,3	[72]	
Y <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	Gd <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	5,002	—	36,45	3,0	5,138	—	38,45	11,6	5,0	[72]	
YNi <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,154	—	—	3,0	7,569	—	—	18,4	2,6	[185]	
YNi <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,184	—	—	3,6	7,583	—	—	17,7	2,3	[56]	
YNi <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	4,973	—	24,42	1,2	4,996	—	24,35	0,6	0,3	[56]	
YNi <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	4,977	—	24,44	1,6	4,987	—	26,82	13,2	4,6	[188]	
YNi <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	4,973	—	24,37	4,0	5,267	—	26,57	22,3	3,2	[73]	
YNi <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	4,977	—	24,44	4,2	5,283	—	26,82	25,0	3,4	[190]	
YNi <sub>4</sub> Mn	UNi <sub>5</sub>	6,972	—	—	4,5	7,3	—	—	7,4	2,8	[95]	
Zr <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	Zr <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	5,433	—	5,390	3,6	5,484	—	5,595	5,7	2,2	[99]	
ZrV <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,416	—	—	4,8	7,956	—	—	23,5	2,5	[39]	

Таблица 3 (продолжение)

ИМС	Структурный тип	Периоды решетки, Å			$\frac{V}{M \cdot N^3}$	Периоды решетки, Å			$\Delta V, V_0$ , %	$\Delta V, \text{at.} \frac{\text{Å}}{\text{Å}^3}$	Ссылки
		a	b	c		a	b	c			
ZrCr <sub>2</sub>	MgZn <sub>2</sub>	5,106	—	8,273	2,7***	5,367	—	8,754	16,9	2,9	[40]
ZrCr <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,207	—	—	3,5***	7,697	—	—	21,9	2,9	[120]
ZrMn <sub>1,8</sub>	MgZn <sub>2</sub>	5,045	—	8,284	2,0	5,495	—	8,880	27,2	6,2	[47]
ZrMn <sub>3,2</sub>	MgZn <sub>2</sub>	4,988	—	8,200	4,0	5,424	—	8,682	25,2	2,8	[47]
ZrFe <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,016	—	—	0,2	7,060	—	—	1,9	3,2	[38]
ZrCo	CsCl	3,196	—	—	3,0***	3,53	10,48	4,30	22,0	2,4	[104]
ZrNi	CrB	3,258	9,941	4,094	1,0	3,28	10,04	4,24	5,3	1,7	[90]
ZrNi	CrB	3,258	9,941	4,094	3,0	3,53	10,48	4,30	20,0	2,2	[91]
ZrMo <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,548	—	—	1,4	7,698	—	—	6,8	2,6	[38]
Zr <sub>2</sub> Pd	MoSi <sub>2</sub>	3,297	—	10,92	2,7	3,41	—	11,42	11,9	2,6	[100]
ZrAg	ZrAg	3,348	—	6,603	1,0	3,36	—	7,35	12,2	4,4	[92]
ZrTiNi	MgZn <sub>2</sub>	5,147	—	8,320	3,7	5,490	—	8,900	21,7	2,2	[38]
ZrVAl	MgZn <sub>2</sub>	5,297	—	8,634	2,1	5,426	—	8,860	8,1	2,0	[39]
ZrVCr	MgCu <sub>2</sub>	7,281	—	—	****	7,759	—	—	24,0	—	[64]
ZrVFe	MgZn <sub>2</sub>	5,050	—	8,488	4,0	5,466	—	8,922	23,2	2,7	[39]
ZrVCo	MgZn <sub>2</sub>	5,043	—	8,232	4,0	5,408	—	8,839	23,5	2,7	[39]
ZrVNi	MgZn <sub>2</sub>	5,013	—	8,196	2,8	5,391	—	8,802	24,2	3,8	[39]
ZrVNi	MgCu <sub>2</sub>	7,112	—	—	3,7	7,542	—	—	19,3	2,3	[39]
ZrVCu	MgZn <sub>2</sub>	5,154	—	8,384	4,0	5,473	—	8,934	20,2	2,4	[39]
ZrVNb	MgZn <sub>2</sub>	5,348	—	8,624	5,4	5,719	—	9,255	23,3	2,4	[39]
ZrMoCr	MgZn <sub>2</sub>	5,204	—	8,523	2,4	5,415	—	8,974	12,0	2,1	[39]
ZrMoFe	MgZn <sub>2</sub>	5,172	—	8,463	2,6***	5,420	—	8,826	14,5	2,7	[167]
LaCo <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,239	—	—	3,8	5,562	5,488	7,88	26,8	3,3	[61]
LaCo <sub>3</sub>	CaCu <sub>5</sub>	5,109	—	3,970	3,4	8,973	5,413	4,088	11,1	2,8	[27]
LaCo <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	5,109	—	3,970	4,2	9,495	5,384	3,966	11,3	2,8	[27]
LaNi	CrB	3,81	10,53	4,37	3,7***	3,982	11,94	4,873	32,2	3,8	[124]
LaNi <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	5,015	—	3,987	6,0	5,426	—	4,269	18,9	2,9	[40]
LaRu <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,702	—	—	4,0	8,42	—	—	30,7	4,4	[53]
LaNi <sub>4</sub> Al	CaCu <sub>5</sub>	5,066	—	4,070	4,3	5,319	—	4,235	11,5	3,1	[29]
LaNi <sub>4</sub> Al	CaCu <sub>5</sub>	5,066	—	4,069	4,1***	5,300	—	4,242	14,1	3,1	[133]
CeCo <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	4,955	—	24,75	4,0	4,956	—	32,69	32,1	4,7	[56]
Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	4,940	—	24,46	6,0	4,949	—	29,69	21,8	4,7	[56]
Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	4,497	—	24,50	5,3	5,007	—	24,99	4,5	1,1	[72]
CeCo <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	4,922	—	4,019	2,5	8,726	5,105	8,146	7,6	2,5	[27]
CeNi <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub>	4,960	—	16,55	3,0	4,920	—	21,64	28,7	5,6	[56]
Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	4,927	—	24,45	4,0	4,920	—	29,63	20,8	6,7	[56]
CeRu <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,546	—	—	5,2***	8,383	—	—	37,1	3,8	[143]
CeNi <sub>4</sub> Al	CaCu <sub>3</sub>	4,943	—	4,085	3,7	5,227	—	4,186	11,5	3,4	[29]
PrCo <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,300	—	—	4,0	15,86	—	—	28,2	3,4	[61]
PrCo <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	5,068	—	24,79	1,8	5,091	—	27,57	12,2	4,2	[40]
PrCo <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	5,068	—	24,79	3,7	5,380	—	27,30	24,1	3,9	[40]
Pr <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	5,058	—	24,51	2,5	5,081	—	26,30	8,3	4,5	[72]
Pr <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	5,058	—	24,51	5,8	5,312	—	26,01	17,1	4,0	[72]
PrCo <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	5,022	—	3,989	2,8	8,837	5,261	8,110	8,1	2,5	[27]
PrCo <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	5,022	—	3,989	3,6	8,868	5,341	4,083	11,1	2,7	[27]
PrNi <sub>4</sub> Al	CaCu <sub>5</sub>	5,023	—	4,064	3,7	5,254	—	4,203	11,3	3,2	[29]
Nd <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	12,67	—	—	****	13,24	—	—	14,1	—	[192]
NdCo <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,294	—	—	3,8	7,95	—	—	29,5	3,8	[61]
NdCo <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	5,055	—	24,70	1,8	5,055	—	27,40	10,9	3,7	[70]
NdCo <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	5,055	—	24,70	4,0	5,357	—	27,24	23,9	3,6	[70]
Nd <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	5,053	—	24,43	2,7	5,069	—	26,29	8,3	4,1	[72]
Nd <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	5,053	—	24,43	6,2	5,268	—	25,92	15,3	3,3	[72]
NdCo <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	5,020	—	3,977	2,7	8,819	5,247	8,092	8,1	2,5	[27]
NdRu <sub>2</sub>	MgZn <sub>2</sub>	5,323	—	9,004	5,5	5,88	—	9,62	30,3	3,0	[46]
NdNi <sub>4</sub> Al	CaCu <sub>5</sub>	5,004	—	4,067	4,0	5,229	—	4,183	11,2	2,7	[29]
SmMn <sub>2</sub>	MgZn <sub>2</sub>	5,111	—	8,976	3,8	5,49	—	8,86	13,9	1,9	[68]
Sm <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	12,57	—	—	24	13,04	—	—	11,6	2,4	[68]
Sm <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	12,56	—	—	****	13,13	—	—	14,2	—	[192]
SmFe <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,417	—	—	****	8,09	—	—	29,7	—	[52]
SmFe <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	5,187	—	24,91	4,2	5,40	—	27,09	17,9	2,7	[68]
SmCo <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	4,995	—	3,965	2,5	8,752	5,224	8,056	7,4	2,6	[27]
SmRu <sub>2</sub>	MgZn <sub>2</sub>	5,298	—	8,939	4,6	5,84	—	9,53	29,5	3,5	[46]

### ТАБЛИЦА 3 (продолжение)

ТАБЛИЦА 3 (окончание)

ИМС	Структурный тип	Периоды решетки, Å			$H/M_xM_y'$	Периоды решетки, Å			%	$\Delta V/V_0$ , %	$\Delta V/\text{ат. H.}$ , Å <sup>3</sup>	Ссылки
		a	b	c		a	b	c				
ErFe <sub>2</sub> *****	MgCu <sub>2</sub>	7,260	—	—	4,0	7,828	—	—	25,0	2,8	[66]	
ErFe <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	5,096	—	24,48	1,5	5,20	—	25,17	7,1	2,9	[74]	
ErFe <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	5,096	—	24,48	2,7	5,26	—	25,68	11,8	2,7	[74]	
ErFe <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	5,104	—	24,56	2,7	5,267	—	26,16	13,4	3,0	[74]	
ErFe <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	5,096	—	24,48	4,0	5,30	—	26,40	16,7	2,5	[74]	
Er <sub>6</sub> Fe <sub>23</sub>	Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	12,00	—	—	14	12,13	—	12,60	7,3	2,2	[194]	
ErCo <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,139	—	—	3,5	7,61	—	—	21,1	2,7	[61]	
ErCo <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	4,977	—	24,26	1,8	4,981	—	25,83	6,6	2,1	[70]	
ErCo <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	4,977	—	24,26	3,6	5,223	—	26,27	19,3	3,1	[70]	
ErNi <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,108	—	—	3,1***	7,43	—	—	14,2	2,1	[40]	
ErNi <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,108	—	—	3,5	7,68	—	—	26,1	3,4	[61]	
ErNi <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	4,951	—	24,27	1,9	4,980	—	25,85	7,8	2,3	[190]	
ErRu <sub>2</sub>	MgZn <sub>2</sub>	5,227	—	8,780	3,6	5,64	—	9,31	23,5	3,4	[46]	
ErNi <sub>4</sub> Al	CaCu <sub>5</sub>	4,910	—	4,033	****	5,096	—	4,122	11,0	—	[29]	
TmFe <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,252	—	—	3,0	15,44	—	—	20,6	3,3	[61]	
TmCo <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,122	—	—	3,7	7,600	—	—	21,5	2,6	[185]	
TmNi <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,095	—	—	3,6	7,52	—	—	19,1	2,4	[40]	
TmNi <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub>	4,935	—	24,26	2,0	4,983	—	25,85	8,6	2,4	[190]	
TmNi <sub>4</sub> Al	CaCu <sub>5</sub>	4,900	—	4,026	****	5,078	—	4,121	11,0	—	[29]	
Yb <sub>2</sub> Ru	*	—	—	—	6,0	7,248	—	—	—	—	[107]	
LuMn <sub>2</sub>	MgZn <sub>2</sub>	5,227	—	8,537	****	5,745	—	9,458	34,1	—	[42]	
Lu <sub>4</sub> Mn <sub>23</sub>	Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	12,24	—	—	****	12,46	—	—	6,3	—	[42]	
LuFe <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,199	—	—	3,0	7,691	—	—	21,9	3,4	[185]	
LuCo <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,082	—	—	0,7	7,110	—	—	1,2	0,7	[185]	
LuCo <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,082	—	—	3,2	7,553	—	—	21,3	3,0	[185]	
LuNi <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,084	—	—	2,5	7,44	—	—	9,4	1,7	[40]	
HfV <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,37	—	—	4,0***	7,78	—	—	12,2	2,8	[144]	
Hf <sub>2</sub> Mn	T <sub>2</sub> Ni	11,886	—	—	3,0	12,60	—	—	19,1	3,3	[82]	
Hf <sub>2</sub> Fe	T <sub>2</sub> Ni	12,038	—	—	3,1	12,87	—	—	22,2	3,9	[82]	
Hf <sub>2</sub> Co	T <sub>2</sub> Ni	12,071	—	—	3,6	12,74	—	—	17,6	2,7	[82]	
HfCo	CsCl	3,164	—	—	3,2	3,485	10,35	4,267	21,4	2,1	[82]	
Hf <sub>2</sub> Ni	CuAl <sub>2</sub>	6,395	—	5,240	3,1	6,740	—	5,608	18,9	3,3	[82]	
HfNi	CrB	3,218	9,788	4,117	3,2	3,464	10,35	4,253	17,6	1,8	[82]	
Hf <sub>2</sub> Cu	MoSi <sub>2</sub>	3,164	—	11,15	2,9	6,35	6,94	11,71	15,6	3,0	[100]	
Hf <sub>2</sub> Pd	MoSi <sub>2</sub>	3,251	—	11,06	1,9	3,28	—	11,61	6,8	2,1	[100]	
Hf <sub>2</sub> Rh	Ti <sub>2</sub> Ni	12,271	—	—	2,2	12,76	—	—	12,4	3,3	[82]	
TaV <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub>	7,14	—	—	1,7	7,34	—	—	8,6	2,3	[63]	
Th <sub>2</sub> Al	CuAl <sub>2</sub>	7,616	—	5,861	4,0***	7,629	—	6,517	11,6	2,5	[165]	
ThTi <sub>2</sub>	*	—	—	—	6,0	9,124	—	—	—	—	[113]	
ThMn <sub>2</sub>	MgZn <sub>2</sub>	5,478	—	8,941	****	6,110	—	9,861	36,9	—	[42]	
Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	Th <sub>6</sub> Mn <sub>23</sub>	12,52	—	—	30	13,26	—	—	18,8	3,1	[57]	
Th <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub>	Th <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub>	9,823	—	6,211	14,2	10,8	—	6,80	32,3	5,9	[93]	
ThZr <sub>2</sub>	*	—	—	—	7,0	6,176	—	10,085	—	—	[113]	
ThNiAl	Fe <sub>2</sub> P	7,078	—	4,053	3,0	7,340	—	4,228	12,2	2,4	[198]	
ThNi <sub>3</sub> Al <sub>2</sub>	CaCu <sub>5</sub>	5,127	—	4,120	2,7	5,217	—	4,183	5,0	1,8	[28]	
UNiAl	Fe <sub>2</sub> P	6,739	—	4,038	2,7	7,223	—	3,953	12,5	2,4	[198]	

\* Гидридная фаза образуется путем высокотемпературного синтеза из двух бинарных гидридов либо гидрида металла M и металла M' в атмосфере водорода.

\*\*  $\beta=93,2^\circ$ .

\*\*\* Приведены данные для дейтерированных образцов.

\*\*\*\*  $\beta=97,0^\circ$ .

\*\*\*\*\* Состав гидридной фазы в оригинальной работе не указан.

\*\*\*\*\*  $\alpha=95,5^\circ$ .

типа антифлюорита. Однако дефектность подрешетки не приводит к изменению к. ч. атома дейтерия, равного 5, и его координации (тетрагональная пирамида  $[DMgNi]$ ).

Характеристика описанных выше кристаллических структур гидридных фаз приведена в табл. 2, а кристаллографические данные для исходных ИМС и гидридных фаз на их основе сведены в табл. 3.

Кроме сведений о симметрии структур и форме координационных многогранников атомов дейтерия, в табл. 2 приведены величины кратчайших межатомных расстояний M—H и H—H. В большинстве описанных структур средние величины межатомных расстояний M—H(D)

равны следующей сумме:  $r_M + 0,4 - 0,6 \text{ \AA}$ . По величине они, как правило, близки к аналогичным расстояниям в структурах бинарных гидридов.

Однако для половины структур, охарактеризованных в табл. 2, (точнее, для 17 из 35) минимальная величина эффективного радиуса атома водорода имеет существенно меньшие значения, лежащие в интервалах  $0,18 - 0,26 \text{ \AA}$  (10 структур) и  $0,27 - 0,33 \text{ \AA}$  (7 структур) и сравнима с аналогичными величинами лишь для двух структур бинарных гидридов ( $0,31 - 0,32 \text{ \AA}$  [18, 14] в структурах тригидридов  $\text{Y}$  и  $\text{Sc}$ ).

Приведенные данные позволяют высказать предположение о том, что минимальная величина радиуса атома водорода в структурах гидридов металлов имеет значение, близкое к  $0,2 \text{ \AA}$ . Однако это предположение, равно как и результаты работ, согласно которым атом водорода может иметь эффективный радиус, меньший  $0,2 \text{ \AA}$  ( $0,11 \text{ \AA}$  в структуре  $\text{LiPtD}_{0,66}$  [160, 161]), нуждается в тщательной экспериментальной проверке и подтверждении путем проведения более подробных и систематических структурных исследований.

Что касается величин минимальных межатомных расстояний  $\text{H}-\text{H}$ , то следует отметить, что они либо несколько превышают величины аналогичных расстояний в структурах бинарных гидридов, либо имеют близкие к ним значения. Единственное исключение — структура  $\text{Th}_2\text{AlD}_3$  [165], однако наличие коротких межатомных связей  $\text{H}-\text{H}$  длиной  $1,66 \text{ \AA}$  было подтверждено при ЯМР-исследовании гидридной фазы.

---

Во время подготовки настоящего обзора к печати был опубликован целый ряд новых работ [166—202], связанных с проблемой структурной химии гидридов ИМС. Ниже будут кратко обсуждены результаты наиболее важных из них.

Круг объектов для нейтронографического исследования был расширен в основном за счет изучения новых представителей гидридных фаз, образованных на основе интерметаллических соединений со структурами, принадлежащими к гомологическому ряду соединений  $\text{MM}_5' - \text{MM}_2'$  (тип  $\text{CaCu}_5$  — фазы Лавеса). Особый интерес представляет проведенное в работе [166] исследование дейтеридов  $\text{ZrVFeD}_{3,6}$ ,  $\text{ZrVCuD}_{4,0}$  и  $\text{ZrVNbD}_{5,4}$  на основе ИМС со структурами типа  $\text{MgZn}_2$ , поскольку стехиометрический состав последнего из них является максимальным для гидридов на основе фаз Лавеса. Оказалось, что тенденция к предпочтительному заполнению пустот  $[\text{PM}_2\text{M}_2']$  металлической решетки сохраняется и в структурах гидридных фаз, более богатых водородом по сравнению с  $\text{ZrMoFeD}_{2,6}$  [138, 139, 167] и  $\text{ZrMn}_2\text{D}_{3,0}$  [140]. Так, в структурах  $\text{ZrVFeD}_{3,6}$  и  $\text{ZrVNbD}_{5,4}$  пустоты  $[\text{PM}_2\text{M}_2']$  занимают по 97% от числа атомов водорода, а в структуре  $\text{ZrVCuD}_{4,0}$  — 89%. Вместе с тем, небольшое количество атомов водорода внедряется в пустоты  $[\text{PZrM}_3']$ , а для структуры  $\text{ZrVCuD}_{4,0}$ , кроме того, характерным является заполнение пустот  $[\text{PM}_4']$ .

Сравнение всех пяти исследованных в настоящее время структур  $\text{ZrM}_2'\text{D}_x$  на основе ИМС со структурами типа  $\text{MgZn}_2$  показывает, что равновероятное распределение атомов водорода по пустотам  $[\text{PZr}_2\text{M}_2']$  не происходит ни в одной из структур. Интересно, что все структуры со стехиометрическим составом  $D/\text{ZrM}_2' \leq 4,0$  родственные друг другу и могут быть представлены как производные наиболее «бедного» водородом гидрида  $\text{ZrMoFeD}_{2,6}$ : при превышении отношения  $D/\text{ZrM}_2' = 2,6$  в дополнение к двум видам пустот  $[\text{PZr}_2\text{M}_2']$ , заполненным в структуре  $\text{ZrMoFeD}_{2,6}$ , происходит дополнительное внедрение атомов водорода в два различных для каждой конкретной структуры вида пустот металлической подрешетки. Что касается структуры  $\text{ZrVNbD}_{5,4}$ , то в ней способ распределения атомов водорода по пустотам принципиально отличается от других структур. По сравнению с остальными гидридами в этой структуре наблюдается перераспределение атомов водорода между двумя однотипными шестикратными группами пустот  $[\text{PZr}_2\text{M}_2']$ .

благодаря которому без существенного искажения структуры типа  $MgZn_2$  можно не только превысить предельный для альтернативной модели состав  $MM_2'H_{4,5}$ , но и достигнуть максимального стехиометрического состава  $MM_2'H_{6-8,5}$ .

Возвращаясь к обсуждению приведенных в основной части обзора данных, можно заключить, что существует практически полная аналогия между строением гидридных фаз  $MM_2'H(D)_x$  на основе ИМС со структурами типов  $MgCu_2$  и  $MgZn_2$ : при низких концентрациях водорода заполняются только пустоты  $[PM_2M_2']$ , при увеличении содержания водорода сохраняется предпочтительность заполнения этих пустот, но наряду с ними происходит внедрение атомов водорода в пустоты с меньшим содержанием металла  $M$ , и в первую очередь — в пустоты  $[PMM_3']$ .

Несколько недавно опубликованных работ [168—170] посвящено исследованию гидридов на основе соединений  $MM_5'$  со структурами типа  $CaCu_5$ .

Несомненный интерес представляет структура смешанной оксигидридной фазы  $Ti_4Fe_2OD_{2,25}$  [171] (исходное ИМС  $Ti_2Fe$  кристаллизуется в типе  $Ti_2Ni$  лишь в присутствии кислорода). Наличие хемосорбированного кислорода в решетке, несомненно, должно определенным образом сказываться на выборе атомами водорода позиций для внедрения. Как и в случае кратчайших межатомных расстояний  $H—H$ , характеризующих «радиус блокировки» соседних пустот, аналогичная величина может быть, по-видимому, определена и для контактов  $O—H(D)$ . Экспериментально определенное для структуры  $Ti_4Fe_2OD_{2,25}$  значение  $d_{O-D} = 1,68 \text{ \AA}$ , как и следовало ожидать, существенно превышает величину  $0,96 \text{ \AA}$ , характерную для ковалентной связи  $O—H$  в молекуле воды, и вместе с тем находится в интервале, характерном для длин водородных связей  $O \dots H$ , что, несомненно, указывает на существование определенного взаимодействия между атомами кислорода и водорода.

Три типа атомов водорода в структуре занимают два различных вида пустот и имеют координационные многогранники в виде октаэдра  $[D^{(1)}Ti_6]$ , тетраэдра  $[D^{(2)}Ti_3Fe]$  и тетраэдра  $[D^{(3)}Ti_3Fe]$ , причем атомы  $D^{(2)}$  и  $D^{(3)}$  заполняют один и тот же вид пустот. Кристаллографические положения, которые могут занимать эти атомы внутри конкретной пустоты, находятся внутри сферы диаметром  $\sim 0,3 \text{ \AA}$ .

Характерной чертой гидридов интерметаллических соединений является то, что они, как правило, нестехиометричны и в их структурах происходит статистическое распределение атомов водорода по кристаллографическим положениям, кратность которых существенно превышает число внедренных атомов. При понижении температуры вследствие неравенства нулю конфигурационной энтропии в них должны происходить фазовые переходы типа порядок—беспорядок [172, 173], приводящие к снятию «вырождения» однотипных пустот — часть из них заполняется упорядоченным образом, остальные же становятся вакантными. Такие переходы были обнаружены при понижении температуры, кроме обсуждавшихся выше случаев  $ZrV_2D_{3,7}$  [145] и  $HfV_2D_{4,0}$  [144], в соединении  $Sr_2IrD_5$  [174]. Фазовый переход порядок — беспорядок сопровождается в последнем случае понижением симметрии решетки от кубической до тетрагональной и уменьшением степени заполнения атомами дейтерия каждой пятой пирамиды  $Sr_4Ir$  ( $n=0,70$ ), в то время как степень заполнения остальных пустот  $[PSr_4Ir]$  близка к предельно возможной ( $n=0,96$ ). По-видимому, аналогичный фазовый переход имеет место при понижении температуры и в гидридной фазе на основе ИМС  $Y_6Mn_{23}$  [175] — при этом происходит понижение симметрии решетки от кубической (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) до тетрагональной (пр. гр.  $P4_2/mnm$ ).

Рентгенографические исследования, так же как и исследования с применением метода нейтронографии, проводились в основном для гидридных фаз на основе ИМС со структурами фаз Лавеса и типа  $CaCu_5$ . Изучение процесса гидрирования и последующего дегидрирования соединения  $CaNi_5$ , проведенное в условиях равновесного насыщения об-

разцов водородом непосредственно в ходе рентгенографического эксперимента [176], позволило установить наличие трех гидридных фаз —  $\alpha'$ (CaNi<sub>5</sub>H<sub>0,8–1,2</sub>),  $\beta$ (CaNi<sub>5</sub>H<sub>4,5–5,8</sub>) и  $\gamma$ (CaNi<sub>5</sub>H<sub>6+x</sub>), симметрия которых изменяется с увеличением содержания водорода в гидридной фазе от гексагональной до ромбической и вновь гексагональной (тригональной). Данные о существовании гидрида CaNi<sub>5</sub>H<sub>5</sub> с ромбической структурой были получены независимо и опубликованы ранее [177].

Исследование гидридов на основе сплавов LaNi<sub>5-x</sub>Fe<sub>x</sub> [178] указывает на сохранение гексагональной симметрии ИМС.

Среди гидридов фаз Лавеса наиболее подробно изучались сплавы, состав которых соответствует квазибинарным разрезам MM<sub>2</sub>'—MM<sub>2</sub>''', а именно Zr(Cr, Fe)<sub>2</sub>, Zr(Cr, Co)<sub>2</sub> [179], Tb(Co, Fe)<sub>2</sub>, Dy(Co, Fe)<sub>2</sub> [180], Zr(Mn, Fe) [181], Zr(V, Fe)<sub>2</sub>, Zr(V, Cr)<sub>2</sub> [182], Ti(Be, Cu)<sub>2</sub> [183], Ho(Co, Fe)<sub>2</sub> и Er(Co, Fe)<sub>2</sub> [184]. Были продолжены также систематические исследования гидридов MM<sub>2</sub>'H<sub>x</sub> [185—187] (M — редкоземельный металл; M' = Fe, Co, Ni). Проведенные исследования обнаружили сохранение исходной симметрии элементарных ячеек структур ИМС и увеличение их объема в расчете на один атом H, равное  $\Delta V \sim 2,5 \text{ \AA}^3$ .

Были продолжены систематические исследования гидридов MM<sub>3</sub>'H<sub>x</sub> (M=Y, Gd, Dy, Ho; M'=Ni, Co) [188—190], образованных на основе ИМС со структурами типа PuNi<sub>3</sub>, а также гидридов M<sub>6</sub>M<sub>23</sub>'H<sub>x</sub> (M=Y, Sm, Gd, Ho, Er; M'=Mn, Fe) [191, 192] (исходные ИМС кристаллизуются в типе Th<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub>). Полученные данные подтвердили сделанные ранее выводы о кристаллографических характеристиках гидридных фаз в родственных системах MM<sub>3</sub>'—H<sub>2</sub> [70—72] и M<sub>6</sub>M<sub>23</sub>'—H<sub>2</sub> [87—89]. Аналогичные выводы могут быть сделаны по поводу исследования гидридов на основе сплавов TiFe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>', где M'=Al, Cr, Mn, Co, Ni [193—194]. Строение и свойства гидридов на основе ИМС титана были исследованы в [195, 196]. Повторное исследование структурных фазовых переходов в соединении Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> [197] согласуется с ранее полученными данными [102, 103].

В работе [198] было исследовано взаимодействие с водородом соединений UNiAl и ThNiAl, принадлежащих к структурному типу Fe<sub>2</sub>P, который может быть представлен в виде укладки тригональных призм и в этом смысле близок к одному из изученных ранее во взаимодействии с водородом структурных типов, а именно к типу CrB. Гексагональные элементарные ячейки исходных интерметаллических соединений ведут себя при гидрировании по-разному: в случае ThNiAl расширение практически изотропно и довольно незначительно ( $\Delta a/a_0 \sim \Delta c/c_0 \sim 0,04$ ), в то время как структура UNiAl «сжимается» в направлении оси z и существенно расширяется в базисной плоскости ( $\Delta a/a_0 \sim 0,07$ ).

Наряду с экспериментальными нейтронографическими и рентгенографическими исследованиями были опубликованы также работы, в которых на основе выделения всех возможных типов пустот металлической матрицы обсуждались наиболее вероятные модели строения гидридных фаз на основе ИМС, кристаллизующихся в типах Th<sub>6</sub>Mn<sub>23</sub> [199] и CrB [200]. Обсуждение наиболее вероятных моделей строения гидридов MM'H<sub>x</sub> (исходный тип CrB) и MM<sub>3</sub>'H<sub>x</sub> (исходный тип PuNi<sub>3</sub>) было проведено в связи с расшифровкой структуры HoNi<sub>3</sub>D<sub>1,8</sub> в [202].

Среди работ в области структурной химии бинарных гидридов выделим обзор [203], излагающий результаты, полученные в области синтеза гидридов переходных металлов путем прямого взаимодействия металлов с водородом при высоких давлениях водорода и исследования их свойств. Упомянутая методика синтеза позволила недавно расширить круг «гидрирующихся» металлов золотом, которое образует гидрид примерного состава AuH<sub>0,4</sub> с ромбической структурой [204].

Таким образом, в исследованных до настоящего времени структурах сложных металлических гидридов наиболее часто у атомов водорода встречаются к. ч. 4 и 6 и тетраэдрическая и октаэдрическая координации, реже наблюдаются к. ч. 3 и 5, а линейная координация атомов водорода обнаружена лишь для двух структур. В большинстве случаев отсутствует перестройка структур ИМС при внедрении в их решетки атомов водорода.

Среди различных видов пустот металлической решетки в структурах гидридных фаз в первую очередь заполняются пустоты, ограниченные наибольшим относительным числом атомов металла М. По-видимому, эта закономерность носит общий для структур гидридов металлов характер и может быть объяснена одновременным действием ряда факторов: 1) активностью металла М при взаимодействии с водородом; 2) наибольшим эффективным размером этих пустот среди всех имеющихся пустот металлической решетки; 3) превышением величинами расстояний М—М между атомами, входящими в огранку занимаемых атомами водорода пустот, сумм соответствующих металлических радиусов, в связи с чем эти пустоты наиболее легко деформируются при образовании гидридных фаз.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Krukowski M., Baranowski B. J. Less-Common Met., 1976, v. 49, p. 385.
2. Антонов В. Е., Белаши И. Т., Дегтярева В. Ф., Понятовский Е. Г., Ширяев В. И. Докл. АН СССР, 1980, т. 252, с. 1384.
3. Белаши И. Т., Антонов В. Е., Понятовский Е. Г. Там же, 1977 т. 235, с. 128.
4. Белаши И. Т., Антонов В. Е., Понятовский Е. Г. III Всесоюзн. совещ. «Синтез и физико-химические свойства гидридов переходных металлов». Тезисы докл. М., 1978, с. 24.
5. Антонов В. Е., Белаши И. Т., Дегтярева В. Ф., Понятовский Е. Г. Докл. АН СССР, 1978, т. 239, с. 342.
6. Mueller W., Blackledge J. P., Libowitz G. G. Metal Hydrides. New York: Acad. Press, 1968.
7. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения, т. 2. М.: Мир, 1971.
8. Маккей К. Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968.
9. Libowitz G. G. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1972, B. 76, S. 837.
10. Сталинский Б. Структура и свойства гидридов переходных металлов. В сб.: Физико-химия твердого тела. М.: Химия, 1972, гл. 5.
11. Галактионова Н. А. Водород в металлах. М.: Металлургия, 1967.
12. Андреевский Р. А., Уманский Я. С. Фазы внедрения. М.: Наука, 1977.
13. Mansmann M., Wallace W. E. J. de phys., 1964, v. 25, p. 454.
14. Мирон Н. Ф. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. М.: МИФИ, 1976.
15. Mueller M. H., Beyerlein R. A., Jorgensen J. D., Brun T. O., Satterthwaite C. B., Catton R. J. Appl. Crystallogr., 1977, v. 10, p. 79.
16. Пирсон Ю. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов, т. 1. М.: Мир, 1977.
17. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971.
18. Башкин И. О., Понятовский Е. Г., Кост М. Е. III Всесоюзн. совещ. «Синтез и физико-химические свойства гидридов переходных металлов». Тезисы докл. М., 1978, с. 23.
19. Titcomb G. G., Cheetham A. K., Fender B. E. F. J. Phys., C, 1974, v. 7, p. 2409.
20. Cheetham A. K., Fender B. E. F. Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1972, B. 76, S. 757.
21. Fischer P., Halg W., Schalpbach L., Yvon K. J. Less-Common Met., 1978, v. 60, p. 1.
22. Семененко К. Н., Бурнашева В. В. Докл. АН СССР, 1976, т. 231, с. 357.
23. Семененко К. Н., Бурнашева В. В. Вестн. МГУ, сер. 2, Химия, 1977, т. 18, с. 618.
24. Pebler A., Gulbransen E. A. Electrochem. Technol., 1966, v. 4, p. 211.
25. Крипякевич П. И. Структурные типы интерметаллических соединений. М.: Наука, 1977.
26. Теслюк М. Ю. Металлические соединения со структурами фаз Лавеса. М.: Наука, 1969.
27. Kuijpers F. A. Philips Res. Repts Suppl., 1973, № 2, p. 1.
28. Takeshita T., Wallace W. E. J. Less-Common Met., 1977, v. 55, p. 61.
29. Takeshita T., Malik S. K., Wallace W. E. J. Solid State Chem., 1978, v. 23, p. 271.
30. Yartys' V. A., Burnasheva V. V., Semenenko K. N., Fadeeva N. V., Solov'ev S. P. Int. J. Hydr. Energy, 1982, v. 7, p. 957.
31. van Mal H. H., Buschow K. H. J., Kuijpers F. A. J. Less-Common Met., 1973, v. 32, p. 289.
32. Lakner J. F., Uribe F. S., Steward S. A. Ibid., 1980, v. 72, p. 87.

33. Бурнашева В. В., Сарынин В. К., Семененко К. Н. Деп. в ВИНИТИ, № 3575-78 Деп., 1978.
34. Бурнашева В. В., Сарынин В. К., Семененко К. Н. Деп. в ВИНИТИ, № 3574-78 Деп., 1978.
35. Pebler A., Gulbransen E. A. Trans. Metall. Soc. AIME, 1967, v. 239, p. 1593.
36. Oesterreicher H., Bittner H. Mater. Res. Bull., 1978, v. 13, p. 83.
37. Shaltiel D., Jacob I., Davidov D. J. Less-Common Met., 1977, v. 53, p. 117.
38. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Митрохин С. В., Бурнашева В. В. Ж. неорган. химии, 1980, т. 25, с. 1731.
39. Митрохин С. В., Вербецкий В. Н., Снегов Е. Ю., Семененко К. Н. Вестн. МГУ, сер. 2, Химия, 1980, т. 21, с. 608.
40. Яртысъ В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1980.
41. Viccaro P. J., Shenoy G. K., Niarchos D., Dunlap B. D. J. Less-Common Met., 1980, v. 73, p. 265.
42. Buschow K. H. J., Sherwood R. C. J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 4643.
43. Шилов А. Л., Ефременко Н. Е., Кост М. Е. Ж. неорган. химии, 1981, т. 26, с. 2610.
44. Бурнашева В. В., Иванов А. В., Яртысъ В. А., Семененко К. Н. Изв. АН СССР, неорган. материалы, 1981, т. 17, с. 980.
45. Кост М. Е., Раевская М. В., Шилов А. Л., Ярополова Е. И., Михеева В. И. Ж. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 3239.
46. Кост М. Е., Шилов А. Л., Раевская М. В., Ефременко Н. Е. Докл. АН СССР, 1980, т. 250, с. 1155.
47. van Essen R. M., Buschow K. H. J. Mat. Res. Bull., 1980, v. 15, p. 1149.
48. Johnson J. R. J. Less-Common Met., 1980, v. 73, p. 345.
49. Johnson J. R., Reilly J. J. Inorg. Chem., 1978, v. 17, p. 3103.
50. Jacob I., Shaltiel D. J. Less-Common Met., 1979, v. 65, p. 117.
51. Fish G. E., Rhyne J. J., Sankar S. G., Wallace W. E. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 2003.
52. Buschow K. H. J. Physica, 1977, v. 86-88B, p. 79.
53. Tessema G. X., Peyrard J., Nemoz A., Senateur J. P., Rouault A., Fruchart R. J. phys. lettres, 1979, v. 40, p. L105.
54. Lynch J. F., Johnson J. R., Reilly J. J. Z. phys. Chem. Neue Folge, 1979, B. 117, S. 229.
55. Oestreich H., Ensslen K., Kerlin A., Buchner E. Mat. Res. Bull., 1980, v. 15, p. 275.
56. van Essen R. H., Buschow K. H. J. J. Less-Common Met., 1980, v. 70, p. 189.
57. Malik S. K., Takeshita T., Wallace W. E. Solid State Commun., 1977, v. 23, p. 599.
58. Gualtieri D. M., Wallace W. E. J. Less-Common Met., 1977, v. 55, p. 53.
59. Buschow K. H. J. Ibid., 1977, v. 51, p. 173.
60. Buschow K. H. J., Sherwood R. C. J. Appl. Phys., 1978, v. 49, p. 1480.
61. Бурнашева В. В., Яртысъ В. А., Иванов А. В., Семененко К. Н. Ж. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 2038.
62. Бурнашева В. В., Иванов А. В., Семененко К. Н. Изв. АН СССР, неорган. материалы, 1978, т. 14, с. 1302.
63. Lynch J. J. J. Phys. Chem. Solids, 1981, v. 42, p. 411.
64. Mendelsohn M. H., Gruen D. M. J. Less-Common Met., 1981, v. 78, p. 275.
65. Cohen R. L., West K. W., Oliver F., Buschow K. H. J. Phys. Rev., B, 1980, v. 21, p. 941.
66. Kierstead H. A., Viccaro P. J., Shenoy G. K., Dunlap B. D. J. Less-Common Met., 1979, v. 66, p. 219.
67. Oestreich H., Bittner H. Ibid., 1980, v. 73, p. 339.
68. Кост М. Е., Михеева В. И., Раевская М. В., Ярополова Е. И., Шилов А. Л. Ж. неорган. химии, 1979, т. 24, с. 3188.
69. Бурнашева В. В., Клименшин В. В., Семененко К. Н. Изв. АН СССР, неорган. материалы, 1979, т. 15, с. 251.
70. Бурнашева В. В., Клименшин В. В., Яртысъ В. А., Семененко К. Н. Там же, 1979, т. 15, с. 801.
71. Bechman C. A., Goudy A., Takeshita T., Wallace W. E., Craig R. S. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 2184.
72. Goudy A., Wallace W. E., Craig R. S., Takeshita T. Adv. Chem. Ser., 1978, v. 167, p. 312.
73. Buschow K. H. J., van Essen R. M. Solid State Commun., 1980, v. 32, p. 1241.
74. Niarchos D., Viccaro P. J., Dunlap B. D., Shenoy G. K. J. Appl. Phys., 1979, v. 50, p. 7690.
75. Niarchos D., Viccaro P. J., Dunlap B. D., Shenoy G. K., Aldred A. T. J. Less-Common Met., 1980, v. 73, p. 283.
76. Kierstead H. A. Ibid., 1980, v. 71, p. 311.
77. Kierstead H. A. Ibid., 1980, v. 73, p. 61.
78. Buchner H., Gutjahr M. A., Beccu K.-D. Z. Metallkunde, 1972, B. 63, S. 497.
79. Hiebl K., Tuscher E., Bittner H. Monatsh. Chem., 1979, B. 110, S. 869.
80. Tuscher E. Ibid., 1980, B. 111, S. 535.
81. Buschow K. H. J., van Diepen A. M. Solid State Commun., 1979, v. 31, p. 469.
82. van Essen R. M., Buschow K. H. J. J. Less-Common Met., 1980, v. 73, p. 209.
83. Mintz M. H., Hadari Z., Dariel M. P. Ibid., 1979, v. 63, p. 181.
84. Hiebl K., Tuscher E., Bittner H. Monatsh. Chem., 1979, B. 110, S. 9.
85. Tuscher E., Bittner H. Ibid., 1980, B. 111, S. 1229.
86. Mintz M. H., Hadari Z., Dariel M. P. J. Less-Common Met., 1980, v. 74, p. 287.

87. Commandre M., Fruchart D., Rouault A., Sauvage D., Shoemaker C. B., Shoemaker D. P. J. de Phys. Lettres, 1979, v. 40, p. L639.
88. Oesterreicher H., Bittner H. Phys. Stat. Sol., 1977, v. 41A, p. K101.
89. Pourarian F., Boltich E. B., Wallace W. E., Malik S. K. J. Less-Common Met., 1980, v. 74, p. 153.
90. Кост М. Е., Падурец Л. Н., Чертков А. А., Михеева В. И. Ж. неорган. химии, 1980, т. 25, с. 847.
91. Peterson S. W., Sadana V. N., Korst W. L. J. de phys., 1964, v. 25, p. 451.
92. Deschanvres A., Desgardin S. Revue de Chimie Minerale, 1964, v. 1, p. 439.
93. Viccaro P. J., Shenoy G. K., Dunlap B. D., Westlake D. G., Malik S. K., Wallace W. E. J. de phys., 1979, v. 40, p. C2-157.
94. Bergsma J., Goedkoop J. A., van Vucht J. H. N. Acta Crystallogr., 1961, v. 14, p. 223.
95. Mendelsohn M. H., Gruen D. M. Chem. Commun., 1978, № 4, p. 581.
96. Thompson M., Pick M. A., Reidinger F., Cortiss L. M., Hastings J. M., Reilly J. J. J. Phys. F, 1978, v. 8, p. L75.
97. Busch G., Schlapbach L., Stucki F., Fischer P., Andresen A. F. Int. J. Hydr. Energy, 1979, v. 4, p. 29.
98. Thompson P., Reilly J. J., Reidinger F., Hastings J. M., Cortiss L. M. J. Phys. F, 1979, v. 9, p. L61.
99. Семененко К. Н., Фокина Э. Э., Фокин В. Н., Троицкая С. Л., Бурнашева В. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, с. 2634.
100. Maeland A. J., Libowitz G. G. J. Less-Common Met., 1980, v. 74, p. 295.
101. Huang S. Z., Skoskiewicz T., Chu C. W., Smith J. L. Phys. Rev., B, 1980, v. 22, p. 137.
102. Noreus D., Werner P.-E. Mat. Res Bull., 1981, v. 16, p. 199.
103. Gavra Z., Mintz M. H., Kimmel G., Hadari Z. Inorg. Chem., 1979, v. 18, p. 3595.
104. Иродова А. В., Соменков В. А., Шильштейн С. Ш., Падурец Л. Н., Чертков А. А. Кристаллография, 1978, т. 23, с. 1044.
105. Rudman P. S., Reilly J. I., Wiswall R. H. J. Less-Common Met., 1978, v. 58, p. 231.
106. Bowman R. C., Attalla A., Carter C. C., Chabre Y. Proc. II Int. Congr. on Hydrogen in Metals. Paris—Oxford, 1977.
107. Lindsay R., Moyer R. O., Thompson J. S., Kuhn D. Inorg. Chem., 1976, v. 15, p. 3050.
108. Moyer R. O., Ward R., Katz L., Tanaka J. Ibid., 1969, v. 8, p. 1010.
109. Messer C. E., Hardcastle K. Ibid., 1964, v. 3, p. 1327.
110. Messer C. E., Eastman J. C., Mers R. G., Maeland A. J. Ibid., 1964, v. 3, p. 776.
111. Stanitzki C., Tanaka J. J. Solid State Chem., 1972, v. 4, p. 331.
112. Moyer R. O., Lindsay R. J. Less-Common Met., 1980, v. 70, p. 189.
113. van Houten R., Bartram S. Metall. Trans., 1971, v. 2, p. 527.
114. Moyer R. O., Stanitzki C., Tanaka J., Kay M. J., Klenberg R. J. Solid State Chem., 1971, v. 3, p. 541.
115. Thompson J. S., Moyer R. O., Lindsay R. Inorg. Chem., 1975, v. 14, p. 1866.
116. Lundberg L., Cromer D., Magee C. Ibid., 1972, v. 11, p. 400.
117. Rietveld H. M. J. Appl. Crystallogr., 1969, v. 2, p. 65.
118. Бурнашева В. В., Яртыс В. А., Фадеева Н. В., Соловьев С. П., Семененко К. Н. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, с. 844.
119. Семененко К. Н., Яртыс В. А., Бурнашева В. В. Там же, 1979, т. 245, с. 1127.
120. Яртыс В. А., Бурнашева В. В., Фадеева Н. В., Соловьев С. П., Семененко К. Н. Там же, 1980, т. 255, с. 582.
121. Shoemaker D. P., Shoemaker C. B. J. Less-Common Met., 1979, v. 68, p. 43.
122. Westlake D. G. Ibid., 1980, v. 75, p. 177.
123. Magee C. B., Liu J., Lundin C. E. Ibid., 1981, v. 78, p. 119.
124. Бурнашева В. В., Яртыс В. А., Фадеева Н. В., Соловьев С. П., Семененко К. Н. Ж. неорган. химии, 1982, т. 27, с. 1112.
125. Fischer P., Furrer A., Busch G., Schlapbach L. Helv. Phys. Acta, 1977, v. 50, p. 421.
126. Andresen A. F. In: Hydrides for Energy Storage. Ed. Andresen A. F., Maeland A. J. Oxford: Pergamon Press, 1978, p. 61.
127. Percheron-Guegan A., Lartigue C., Achard J. C., Germi P., Tasset F. J. Less-Common Met., 1980, v. 74, p. 1.
128. Burnasheva V. V., Fadeeva N. V., Semenenko K. N., Solov'ev S. P., Yartys' V. A. Acta Crystallogr., 1978, v. A34, p. S181.
129. Achard J. C., Givord F., Percheron-Guegan A., Soubeyroux J. L., Tasset F. J. de phys., 1979, v. 40, p. C5-218.
130. Kuijpers F. A., Loopstra B. O. J. Phys. Chem. Solids, 1974, v. 35, p. 301.
131. Kuijpers F. A., Loopstra B. O. J. de phys., 1971, v. 32, p. C1-657.
132. Бурнашева В. В., Яртыс В. А., Фадеева Н. В., Соловьев С. П., Семененко К. Н. Вестн. МГУ, сер. 2, Химия, 1982, т. 23, с. 163.
133. Яртыс В. А., Бурнашева В. В., Циркунова С. Е., Козлов Е. Н., Семененко К. Н. Кристаллография, 1982, т. 27, с. 242.
134. Bowman A. L., Anderson J. L., Nereson N. G. Proc. X. Rare Earth Res. Conf. Care-free (Arizona), 1973, p. 485.
135. Halstead T. K. J. Solid State Chem., 1974, v. 11, p. 114.
136. Barnes R. S., Harper W. C., Nelson S. O., Thome D. K., Torgeson D. R. J. Less-Common Met., 1976, v. 49, p. 483.
137. Семененко К. Н., Малышев В. П., Петрова Л. А., Бурнашева В. В., Сарынин В. К. Изв. АН СССР. неорган. матер., 1977, т. 13, с. 2009.
138. Бурнашева В. В., Яртыс В. А., Фадеева Н. В., Соловьев С. П., Семененко К. Н.

- III Всесоюзн. конф. по кристаллохимии интерметаллических соединений. Тезисы докл. Львов: Вища школа, 1978, с. 109.
139. Яртысъ В. А., Бурнашева В. В., Фадеева Н. В., Соловьев С. П., Семененко К. Н. IV Всесоюзн. совещ. по химии и технологии молибдена и вольфрама. Тезисы докл. Ташкент, 1980, с. 177.
140. Didisheim J.-J., Yvon K., Shaltiel D., Fischer P. Solid State Commun., 1979, v. 31, p. 47.
141. Иродова А. В., Кост М. Е., Падурец Л. Н., Соменков В. А., Соколова Е. И., Шильштейн С. Ш. Ж. неорган. химии, 1981, т. 26, с. 307.
142. Fruchart D., Rouault A., Shoemaker C. B., Shoemaker D. P. J. Less-Common Met., 1980, v. 73, p. 363.
143. Fruchart D., Vaillant F., Roudaut E., Nemoz A., Tessema X. G. Phys. Stat. Sol., 1981, v. A65, p. K19.
144. Иродова А. В., Глазков В. П., Соменков В. А., Шильштейн С. Ш. Физика тверд. тела, 1980, т. 22, с. 79.
145. Didisheim J.-J., Yvon K., Fischer P., Tissot P. Solid State Commun., 1981, v. 38, p. 637.
146. Didisheim J.-J., Yvon K., Shaltiel D., Fischer P., Bujard P., Walker E. Ibid., 1979, v. 32, p. 1087.
147. Мирон Н. Ф., Щербак В. И., Быков В. Н., Левдик В. А. Кристаллография, 1971, т. 16, с. 324.
148. Соловьев С. П., Фадеева Н. В., Яртысъ В. А., Бурнашева В. В., Семененко К. Н. Физика тверд. тела, 1981, т. 23, с. 1226.
149. Reilly J. J. Int. Symp. on Hydrides for Energy Storage. Oxford, 1978.
150. Thompson P., Reidinger F., Reilly J. J., Corliss L. M., Hastings J. M. J. Phys. F, 1980, v. 10, p. L57.
151. Reilly J. J., Wiswall R. H. Inorg. Chem., 1974, v. 13, p. 218.
152. Lebsanft E. Dissertation. University of Bonn, 1978; цит. по [153].
153. Schefer J., Fischer P., Hälg W., Stucki F., Schlapbach L., Andresen A. F. Mat. Res. Bull., 1979, v. 14, p. 1281.
154. Lebsanft E. Ber. Kernforschungsanstalt Jülich, 1978, № 1547; РЖФиз., 1979, 6E537.
155. Schäfer W., Lebsanft E., Bläsins A. Z. Phys. Chem. Neue Folge, 1979, B, 115, S. 201.
156. Bruzzone G., Olcese G. L. Int. J. Hydr. Energy, 1980, v. 5, p. 535.
157. Santoro A., Maeland A., Rush J. J. Acta Crystallogr., 1978, v. B34, p. 3059.
158. Hardman K., Rhine J. J., Smith K., Wallace W. E. J. Less-Common Met., 1980, v. 74, p. 97.
159. Bronger W., Nacken B., Ploog K. Ibid., 1975, v. 43, p. 143.
160. Nacken B., Bronger W. Ibid., 1977, v. 52, p. 323.
161. Nacken B., Bronger W. Z. anorg. allgem. Chem., 1978, B, 29, S. 439.
162. van Vucht J. H. N., Buschow K. H. J. J. Less-Common Met., 1976, v. 48, p. 345.
163. Burnasheva V. V., Fadeeva N. V., Semenenko K. N., Solov'ev S. P., Yartys' V. A. Acta Crystallogr., 1981, v. A37, p. C-182.
164. Schefer J., Fischer P., Hälg W., Stucki F., Schlapbach L. Didisheim J.-J., Yvon K., Andresen A. F. J. Less-Common Met., 1980, v. 74, p. 65.
165. van Vucht J. H. N. Philips Res. Repts., 1963, v. 18, p. 35.
166. Яртысъ В. А., Бурнашева В. В., Семененко К. Н. Ж. неорг. химии, в печати.
167. Яртысъ В. А., Бурнашева В. В., Фадеева Н. В., Соловьев С. П., Семененко К. Н. Кристаллография, 1982, т. 27, с. 900.
168. Wallace W. E., Flotow H. E., Ohlendorf D. J. Less-Common Met., 1981, v. 79, p. 157.
169. Achard J. C., Lartigue C., Percheron-Guegan A., Mathieu J. C., Pastuel A., Tasset E. Ibid., 1981, v. 79, p. 161.
170. Crowder C., James W. J., Yelon W. J. Appl. Phys., 1982, v. 53, p. 2637.
171. Stioni C., Fruchart D., Rouault A., Fruchart R., Roudaut E., Rebiere J. Mat. Res. Bull., 1981, v. 16, p. 869.
172. Фелькл Й., Альфельд Г. В кн.: Водород в металлах, т. 1. М.: Мир, 1981, с. 379.
173. Нозик Ю. З., Озеров Р. П., Хеник К. Структурная нейтронография, т. 1. М.: Атомиздат, 1979.
174. Zhuang J., Hastings J. M., Corliss L. M., Bau R., Wei C.-Yu., Moyer R. O. J. Solid State Chem., 1981, v. 40, p. 352.
175. Hardman K., Rhine J. J., Smith H. K., Wallace W. E., Malik S. K. J. Appl. Phys., 1981, v. 52, p. 2070.
176. Yoshikawa A., Matsumoto T. J. Less-Common Met., 1982, v. 84, p. 263.
177. Ensslen K., Oesterreicher H., Buchner E. Ibid., 1981, v. 77, p. 287.
178. Atzmony U., Dayan D., Dariel M. P. Mat. Res. Bull., 1981, v. 16, p. 793.
179. Jacob I., Davidov D. J. Magn. and Magn. Mater., 1980, v. 20, p. 226.
180. Pourarian F., Wallace W. E., Malik S. K. J. Less-Common Met., 1982, v. 83, p. 95.
181. Fujii H., Sinha V. K., Pourarian F., Wallace W. E. Ibid., 1982, v. 85, p. 43.
182. Mendelsohn M. H., Gruen D. M. Mat. Res. Bull., 1981, v. 16, p. 1027.
183. Huang S. Z., Wu M. K., Meng R. L., Chu C. W. Solid State Commun., 1982, v. 38, p. 1151.
184. Pourarian F., Wallace W. E., Malik S. K. J. Magn. and Magn. Mater., 1982, v. 25, p. 299.
185. Бурнашева В. В., Иванов А. В. Ж. неорг. химии, 1982, т. 27, с. 1067.
186. Kierstead H. A. J. Less-Common Met., 1982, v. 85, p. 213.
187. Smit P. H., Donkersloot H. C., Buschow K. H. J. J. Appl. Phys., 1982, v. 53, p. 2640.

188. Бурнашева В. В., Тарасов Б. П. Ж. неорг. химии, 1982, т. 27, с. 2439.
189. Kierstead H. A. J. Less-Common Met., 1981, v. 80, p. 115.
190. Бурнашева В. В., Тарасов Б. П. Ж. неорг. химии, 1982, т. 27, с. 1906.
191. Boltich E. B., Pourarian F., Wallace W. E., Smith H. K., Malik S. K. Solid State Commun., 1981, v. 40, p. 117.
192. Buschow K. H. J. Ibid., 1981, v. 40, p. 207.
193. Bruzzone G., Costa G., Ferretti M., Olcese G. L. Int. J. Hydr. Energy, 1981, v. 6, p. 181.
194. Mintz M. H., Vaknin S., Biderman S., Hadari Z. J. Appl. Phys., 1981, v. 52, p. 463.
195. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Зонтов В. С., Иоффе М. И., Цуцран С. В. Ж. неорг. химии, 1982, т. 27, с. 1359.
196. Пацурец Л. Н., Соколова Е. И., Кост М. Е. Там же, 1982, т. 27, с. 1354.
197. Genossar J., Rudman P. S. J. Phys. Chem. Sol., 1981, v. 42, p. 611.
198. Drulis H., Petrynski W., Stalinski B., Zygmunt A. J. Less-Common Met., 1982, v. 83, p. 87.
199. Jacob I. Solid State Commun., 1981, v. 40, p. 1015.
200. Jacob I., Bloch J. M. Ibid., 1982, v. 42, p. 541.
201. Бурнашева В. В., Тарасов Б. П., Семененко К. Н. Ж. неорг. химии, 1982, т. 27, с. 3009.
202. Бурнашева В. В., Яртыс В. А., Фадеева Н. В., Соловьев С. П., Семененко К. Н. Кристаллография, 1982, т. 27, с. 680.
203. Понятовский Е. Г., Антонов В. Е., Белаши И. Т. Успехи физ. наук, 1982, т. 137, с. 663.
204. Антонов В. Е., Антонова Т. Е., Белаши И. Т., Городецкий А. Е., Понятовский Е. Г. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, с. 376.

Институт новых химических проблем  
АН СССР, Черноголовка