

пунктирной линией. Мы склонны думать, что структура фазы AsII скорее всего кубическая примитивная; убедиться в этом нам поможет рассмотрение фазовых $P - T$ -диаграмм сурьмы и висмута.

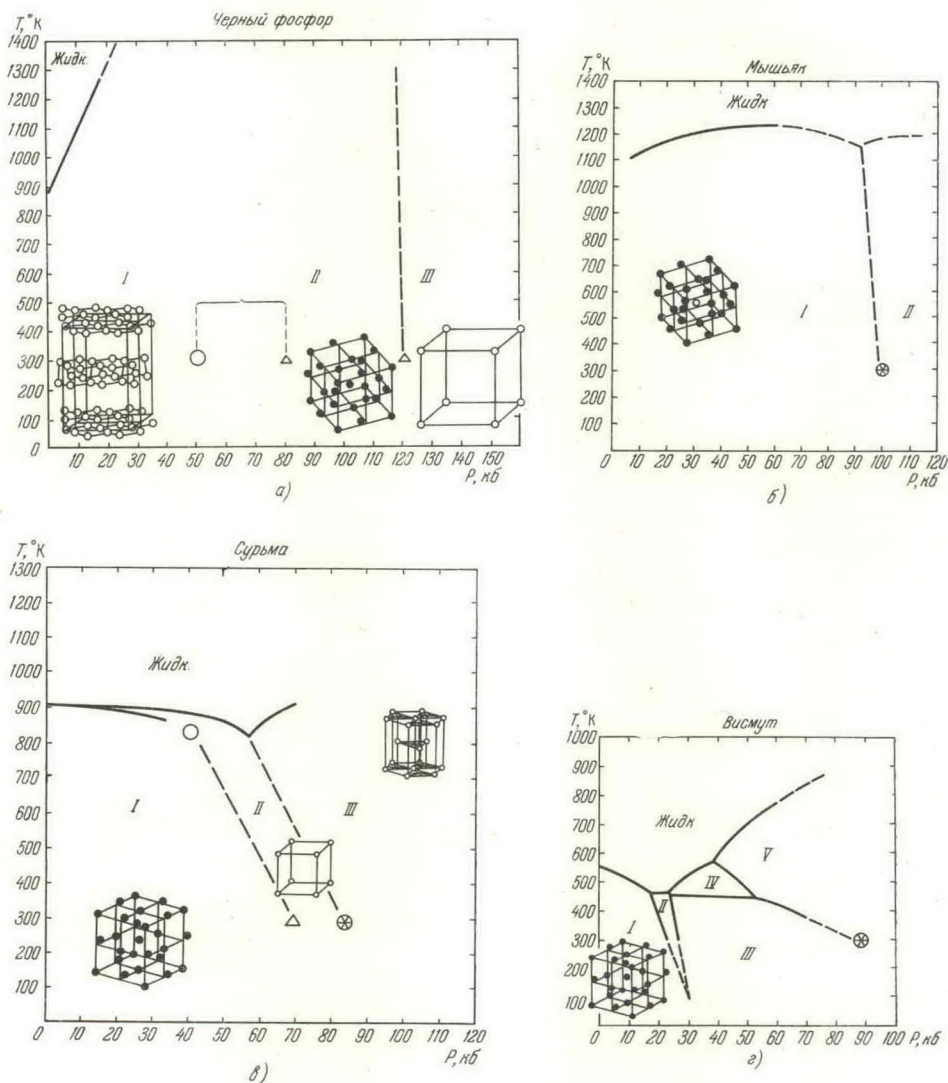


Рис. 19. а) $P - T$ -диаграмма черного фосфора. Кривая плавления найдена методом ДТА 87; кружком отмечены условия, где были обнаружены скачок объема 20, треугольником — координаты переходов, зафиксированных методом рентгеновской дифракции 88. б) $P - T$ -диаграмма As. Кривая плавления определена методом ДТА в работе 89; звездочкой обозначены координаты полиморфного перехода, отмеченного по скачку электросопротивления 21; в) $P - T$ -диаграмма сурьмы. Верхняя кривая плавления найдена в работе 89, нижняя — в работе 87. Кружком обозначена предполагаемая тройная точка 87, треугольником — координата полиморфного перехода, найденного рентгеноструктурным анализом 90, звездочкой — координата перехода, отмеченного по скачку электросопротивления в работе 91. г) $P - T$ -диаграмма висмута по данным метода ДТА 89.

Металлическая сурьма, имеющая структуру типа A7, является аналогом своих соседей по группе — мышьяка и висмута; сейчас известны

три модификации сурьмы. Ее кривая плавления найдена до 70 *кбар*, и, как это можно видеть из рис. 19, *в*, для первых двух фаз кривая плавления имеет отрицательный наклон, для третьей — положительный. В работе⁸⁹ на кривой плавления обнаружен один минимум — выход границы между двумя твердыми фазами SbII и SbIII. Кривая плавления, идущая на рис. 19, *в* ниже первой, определена в работе⁸⁷. Интересно отметить, что в этой работе было сделано предположение о том, что на *P* — *T*-диаграмме сурьмы должна существовать еще одна тройная точка, имеющая координаты 37 *кбар* и 840° К. Вероятнее всего, эта предполагаемая тройная точка существует на самом деле и является местом выхода на кривую плавления границы между твердыми фазами SbI и SbII. Полиморфный переход SbI — SbII сопровождается очень малым скачком объема, поэтому не обнаруживается в аппаратах со «свободным поршнем», фиксирующим скачки объема при полиморфных переходах. Однако существование этой модификации было с очевидностью показано в результате рентгеноструктурного исследования⁹⁰. При увеличении давления до 70 *кбар* дифракционная картина от обычной модификации SbI исчезала и появлялись рефлексy от фазы высокого давления SbII. Анализ результатов показал, что эта модификация имеет структуру кубическую примитивную. Рентгеновский анализ дал возможность установить структуру и третьей фазы сурьмы — SbIII, появляющейся при 85 *кбар*; она оказалась гексагональной плотноупакованной типа A3 с отношением осей $c/a = 1,58$.

Подробнее всего исследована фазовая *P* — *T*-диаграмма висмута. Мы воспроизводим ее на рис. 19, *г* по работе⁸⁹. Судя по этой диаграмме, в интервале давлений до 100 *кбар* сосуществуют пять полиморфных модификаций. Нужно заметить, что Бриджмен видел все восемь модификаций в этом интервале давлений³⁷. Кристаллическая структура известна лишь для обычного висмута ViI — она ромбоэдрическая типа A7. В последнее время делалось несколько попыток получить рентгенограммы от фаз высокого давления висмута, однако все они не увенчались успехом^{16, 92-94}. Это связано, во-первых, с весьма узкой областью устойчивости модификации ViII. Полученные дебаеграммы, вероятно, явились результатом съемки сразу трех модификаций висмута, ViI, ViII, ViIII, потому что в рентгеновских камерах давления обычно существует некоторый градиент давления. Кроме того, рентгеновские съемки этого элемента под давлением затрудняются его слишком малой рассеивающей способностью, так что на полученных рентгенограммах вполне возможна потеря рефлексов со слабой интенсивностью.

Не имея результатов рентгеновского анализа фаз высокого давления висмута, мы можем сейчас только строить различные предположения относительно их структур. Например, в работе⁸⁹ делается заключение, что структура модификации ViII близка к гексагональной с тремя атомами в ячейке, потому что в сплавах Vi — Ti имеется фаза, построенная по типу твердых фаз замещения, которая обладает гексагональной неупорядоченной структурой. Другие авторы⁹⁴ полагают, что решетка фазы ViII будет весьма близкой к кубической объемноцентрированной, потому что вблизи кривой плавления в жидком висмуте обнаружена восьмикратная координация, т. е. каждый атом имеет восемь ближайших соседей⁹⁵, а сейчас уже можно перечислить несколько примеров, когда структура фазы высокого давления вещества имеет ту же координацию, что и жидкость вблизи кривой плавления.

В работе⁹⁴ делаются предположения относительно кристаллических структур и других модификаций висмута: ViII → A2, ViIII → A3, ViIV → A2, ViV → A1.