BRARY LOAN REQUEST - According to the A.L.A. Interlibrary Loan Code

request: 3-3-67 Remarks: xerox

Borrowing Library → *Fill in left half of form; send sheets A, B and C to Lending library and enclose shipping label*

INTERLIBRARY LOAN SERVICE
J. REUBEN CLARK, JR., LIBRARY
BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
PROVO, UTAH 84601

54-036

For use of Merrill Status fac Dept. research
Fold (or occupation) (or firm)

Call-No.

Author (or Periodical title, vol. and year)
Zhurnal Fizichiskoi Khimii 32 1958 1576-9

Title (with author and pages for periodical articles) (incl. edition, place and date)
Zubova, E.V.
Chemical transformations in solid state under 50kbar

Verified in: Ulrich vl pl02 ULS 4635 ☐ Cannot verify

Source of reference:
If non-circulating, please send ☐ Microfilm ☐ Photoprint instead and bill us.

Lending Library → *Fill in pertinent items under REPORTS; return sheets B and C to Borrowing library*

Inter library Loan
University of California
Berkeley, Cal.

#18

Note: *No acknowledgment of receipt or return is required. The receiving library assumes responsibility for notification of non-receipt. Stamps in payment of transportation costs should accompany sheet.* Notice of Return **D.** CHECKED BY:

REPORTS

Checked by

☐ Microfilm ☐ Photoprint
Sent by ☐ BOOK RATE ☐ Express Collect
☐ Other Insured for $
Date sent Charges $
DATE DUE (Or period of loan)

NOT SENT BECAUSE:

☐ Not in Library.
☐ Non-circulating.
Could supply ☐ Microfilm ☐ Photoprint
☐ In use now, hold placed.*
☐ Temporarily missing, being searched.*
☐ Other ☐ Suggest you request of:

*Unless available to send you within 4 weeks will consider your request cancelled as of that date.
Use sheet C for the "delay" reports.
Send 5th & 6th copy for use by Biblio Center

RECORDS:

Vol. received on:

Borrowing library fills in

Date vol. returned
By ☐ BOOK RATE ☐ Express prepaid
Other: Insured for $

RENEWALS: *(Request and report back on sheet C: Interim Report)*

Requested on
RENEWED TO: (or period of renewal)
☐ OVER (if checked)

CUSTOM TRANSLATION GDA

CHEMICAL TRANSFORMATIONS IN THE SOLID PHASE UNDER A PRESSURE OF 50,000 kg/cm^2 IN THE SIMULTANEOUS PRESENCE OF SHEAR

E. V. Zubova and L. A. Korotaeva

M. V. Lomonosov Moscow State University. Academy of Sciences of the USSR. High-Pressure Physics and Chemistry Laboratory, Moscow. Translated from Zhurnal Fizicheskoi Khimii, Vol. 32, No. 7, pp. 1576-1579, July, 1958. Original article submitted March 8, 1957.

It is well known that high pressures lead not only to a change in the crystal lattices of substances but also to a rearrangement of the electron shells of the atoms, thus modifying the periodic properties of the chemical elements. A. F. Kapustinskii /1/ considers that on subjecting atoms to compression at very high pressures there is first an "electron isomerization" of the atoms, substantially changing their chemical properties, and then a "crushing" of the electron shells, leading to the complete elimination of chemical differences between the particles and to the development of a universal metallic state of matter. Unfortunately the literature only contains a small number of papers devoted to variations in the properties of the elements and their chemical transformations in the solid phase at very high pressures.

L. G. Berg, O. K. Yanat'eva, and E. M. Savitskii /2/ studied the salt interactions.....and.....at pressures up to 6000 kg/cm^2.

The authors were able to observe the development of new phases to the extent of 1 or 2% in the interaction between $CaCO_3$ and..... (probably dolomite.....and magnesite $MgCO_3$) and also in the interaction between Na_2SO_4 and.....with the formation of glauberite ..... .

Hoffman /3/ studied the effect of pressure on lead oxides at room temperature and observed the reduction of ~~plumbous oxide~~ lead suboxide to metallic lead at 12,000 kg/cm^2.

Bridgman /4/ found that the simultaneous ~~effect~~ application of pressures ~~up to~~ of 50,000 kg/cm^2 and mechanical shear resulted in the decomposition of bismuth oxide, with the formation of the metal, the reduction of SnO_2 to SnO, and the formation of copper sulfide from the elements.

The aim of the present investigation was to study possible transformations in the solid phase. In this we used the method ~~of~~ based on determining the shearing force as a function of pressure (the method first proposed by Bridgman).

Experimental Part

Method. The experiments were carried out in an apparatus constructed in the High-Pressure Physics Laboratory of the Academy of Sciences of the USSR. A detailed description of the apparatus will be given in a separate article.

The operating principle of the apparatus is analogous to that of the system described by Bridgman (Fig. 1).

The samples to be studied, made in the form of two thin discs

A, were placed between the steel anvil C and two pistons B. After applying the pressure, the anvil was rotated around the axis by means of a piston dynamometer with automatic recording of the shearing force, while the pistons remained stationary.

The experimental results were used to plot curves between the average shearing force and the average pressure. These curves consisted of two essentially different parts. Bridgman considered that the initial part of the curve corresponded to surface slip between the material and the surface of the piston. Then, when the internal shearing stress reached the level of the yield stress, internal slip began in the disc material with respect to planes parallel to the faces, while the faces of the disc "froze" to the piston and anvil as a result of friction. If any transformations in internal structure took place during the course of plastic deformation, the shearing-force/pressure curves would show a sharp break. By way of example, Fig. 2 shows a shearing-force/pressure curve for bismuth. The break on the curve corresponds to a polymorphic transformation. *

For experimental study we chose reactions involving a reduction in volume (synthesis of sulfides and phosphides, decomposition of oxides). Some of these reactions, carried out under pressure

---

* After applying the pressure, the substance assumes the shape of a lens. We took the ratio of the load to the area of the lens as representing the pressure. The shearing force is given in divisions of the piston dynamometer scale.

and shear, were described earlier. Others were ~~here~~ carried out for the first time in the present investigation.

Fig. 1. Arrangement of Bridgman's apparatus.

Fig. 2. Shearing force as a function of pressure for bismuth.

Key

1) kg

2) kg/cm^2

Fig. 3. Shearing force as a function of pressure for an original mixture of 2Ni + S.

Key

1) kg

2) kg/cm^2

Fig. 4. Shearing force as a function of pressure for an original mixture of Co + S.

Key

1) F, kg

2) kg/cm^2

Synthesis of Sulfides. The original substances were: copper, reduced, a reddish-brown powder, nickel and cobalt, powdered, ..., iron, reduced, and pure sulfur. Mixtures of.....were subjected to the simultaneous action of pressures up to 50,000 kg/cm^2 and mechanical shear.

Synthesis of Phosphides. The original substances were : magnesium, eletrolytic, zinc dust, and red phosphorus.

In order to obtain phosphides we took mixtures of 3Mg + 2P and 3Zn + 2P and subjected these to the simultaneous action of pressures up to 50,000 kg/cm^2 and mechanical shear.

Results of the Experiments. By analyzing the shearing-force /pressure curves for mixtures of Ni, Co, and Fe with sulfur (Figs. 3, 4, and 5) we might ~~expect~~ well suppose that sulfides were in fact formed. Chemical analysis confirmed this view. The shearing-force/pressure curve of the 2Cu + S mixture ~~gave~~ contained no break. Chemical and x-ray analysis nevertheless revealed the formation of copper sulfide.

Fig. 5. Shearing force as a function of pressure for an original mixture of Fe + 2S.

Key

1) kg

2) kg/cm^2

Fig. 6. Shearing force as a function of pressure for an original mixture of 3Mg + 2P.

Key

1) kg

2) kg/cm^2

In experiments with mixtures of..... there was an explosion at pressures of ~~under~~ 40,000 kg/cm^2. In order to find the nature of this explosion some special experiments were undertaken. The metals and the sulfur ~~were~~ were each subjected to simultaneous pressure and shear. Explosions only took place ~~when~~ in the experiments with sulfur,

whether the pressure of 40,000 kg/cm^2 were accompanied by shear or not.

Fig. 7. Shearing force as a function of pressure for an original mixture of 3Zn + 2P.

Key

1) kg

2) kg/cm^2

Fig. 8. Shearing force as a function of pressure for lead suboxide, Pb_2O.

Key

1) kg

2) kg/cm^2

In order to discover the reasons for the explosion, the sulfur was held in an atmosphere of argon for 20 min at 35 to 40°C before the experiment and then for 30 min at room temperature. The deoxidized sulfur was stuck to cellophane and subjected to pressure. This time there was no explosion. This proved that the explosion was the result of the formation of oxides, attributable to the adsorption of oxygen by the sulfur.

The shearing-force/pressure curves of Figs. 6 and 7 show sharp breaks. Chemical analysis confirmed the formation of phosphides. Quantitative analysis was carried out in the case of the magnesium phosphide experiment ; it was found that the transformation was 42% complete.

Decomposition of Oxides. At the very beginning of the work

we made some experiments with MoO_3 and Pb_2O. In the case of the molybdenum oxide the color of the sample changed from yellow to green. Calorimetric analysis showed that there had been a transformation of MoO_3 into MoO_2. There was also a break on the shearing-force/pressure curve for lead suboxide, Pb_2O. After applying the pressure, the sample became electrically-conducting. A sharp metallic luster appeared on the surface of the film. Apparently the lead suboxide was decomposing, with the formation of metallic lead.

The authors express sincere thanks to Professor L. F. Vereshchagin for interest in the work and daily direction and to Technician S. T. Vlasov for great practical assistance in the work.

Conclusions

1. The measurement of shearing force as a function of pressure is a convenient and sensitive method of observing not only changes in crystal lattices but also chemical transformations in the solid phase at high pressures.

2. The method in question was verified for the reactions underlying the formation of copper sulfide and the decomposition of lead suboxide, and extended to the formation of nickel, cobalt, and iron sulfides and magnesium and zinc phosphides, and the decomposition of MnO_3.

3. It was confirmed that the explosion of sulfur at very high pressures first noted by Bridgman is a result of the interaction of the sulfur with adsorbed oxygen.

LITERATURE CITED

/1/ A. F. A. F. Kapustinskii, Izv. AN SSSR, Otd. khim. n. .....

/2/ L. G. Berg, O. K. Yanat'eva, and E. M. Savitskii, Dokl. AN SSSR, ...

/3/ .....

/4/ .....

.....

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXII 1958 № 7

ЯВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ 50 000 *кг/см*² ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ДЕЙСТВИИ СДВИГА

Е. В. Зубова и Л. А. Коротаева

Как известно, высокие давления приводят не только к изменению кристаллической решетки вещества, но и к перестройке электронных оболочек атомов, в связи с чем должны меняться и периодические свойства химических элементов. А. Ф. Капустинский [1] считает, что при сжатии атомов до сверхвысоких давлений сначала происходит «электронная изомеризация» атомов, существенно меняющая их химические свойства, а затем «раздавливание» электронных оболочек, ведущее к полному уничтожению химических различий между частицами и к возникновению универсального металлического состояния материи. К сожалению, в литературе имеется немного работ, посвященных вопросам изменения свойств элементов и их химических превращений в твердой фазе при сверхвысоких давлениях.

Л. Г. Берг, О. К. Янатьева и Е. М. Савицкий [2] исследовали взаимодействия солей $CaCO_3 + MgCO_3$; $CaCO_3 + MgSO_4 \cdot H_2O$; $Na_2SO_4 + 3K_2SO_4$; $Na_2SO_4 + CaSO_4 \cdot H_2O$ и $K_2SO_4 + 2MgSO_4 \cdot H_2O$ при давлении до 6000 *кг/см*².

Авторам удалось обнаружить появление новых фаз в количестве 1—2% при взаимодействии $CaCO_3$ и $MgSO_4 \cdot H_2O$ (вероятное образование доломита $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ и магнезита $MgCO_3$), а также при взаимодействии Na_2SO_4 и $CaSO_4 \cdot H_2O$ с образованием глауберита $Na_2SO_4 \cdot CaSO_4$.

Гоффман [3], исследуя действие давления на окислы свинца при комнатной температуре, обнаружил восстановление закиси свинца до металлического свинца при 12 000 *кг/см*².

Бриджмен [4] наблюдал при одновременном действии давлений до 50 000 *кг/см*² и механического сдвига разложение окиси висмута до металла, восстановление двуокиси олова в окись олова и образование сульфида меди из элементов.

Целью данной работы было изучение возможных превращений в твердой фазе. При этом использовался метод определения зависимости силы сдвига от давления, впервые предложенный Бриджменом.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Опыты проводились на установке, сконструированной в Лаборатории физики сверхвысоких давлений АН СССР. Подробное описание аппаратуры будет дано в отдельной статье.

Принцип действия установки аналогичен принципу действия установки, описанной Бриджменом (рис. 1).

Исследуемые образцы в виде двух тонких дисков А помещались между стальной наковальней С двумя поршнями В. После подачи давления производился поворот наковальни вокруг оси при помощи поршневого динамометра с автоматической записью силы сдвига, в то время как поршни оставались неподвижными.

По экспериментальным данным строились кривые зависимости средней силы сдвига от среднего давления. Эти кривые состоят из двух существенно различных частей. Бриджмен считает, что начальная часть кривой соответствует поверхностному скольжению между материалом и поверхностью поршня. Затем, когда внутреннее напряжение сдвига достигает величины предела текучести, начинается внутреннее скольжение материала диска по плоскостям, параллельным торцам, в то время как торцы диска

вследствие трения «примерзают» к поршню и наковальне. Если во время процесса пластической деформации имеют место какие-либо превращения во внутренней структуре, то на кривой зависимости силы сдвига от давления появляется резкий излом. В качестве примера на рис. 2 дана кривая зависимости силы сдвига от давления для висмута. Излом на кривой соответствует полиморфному переходу*.

Для опытов были выбраны реакции, идущие с уменьшением объема (синтез сульфидов и фосфидов, разложение окислов). Некоторые из этих реакций, проведенных под давлением и сдвигом, были описаны ранее. Другие проведены впервые.

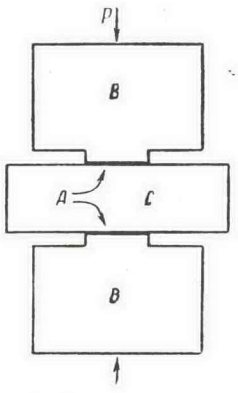


Рис. 1. Схема установки Бриджмена

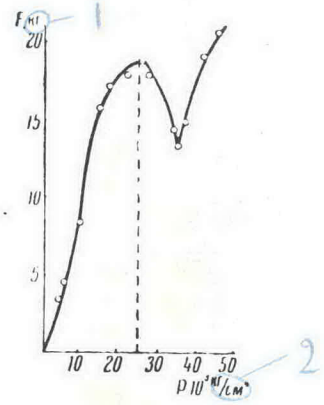


Рис. 2. Зависимость силы сдвига от давления для висмута

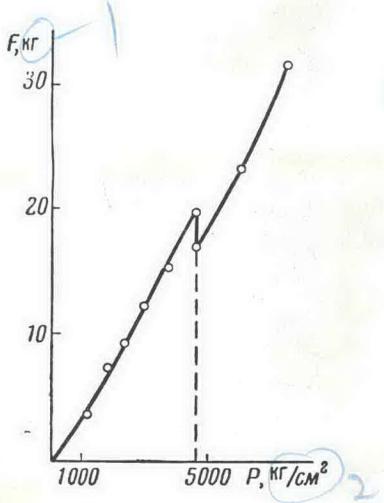


Рис. 3. Зависимость силы сдвига от давления для исходной смеси 2 Ni + S

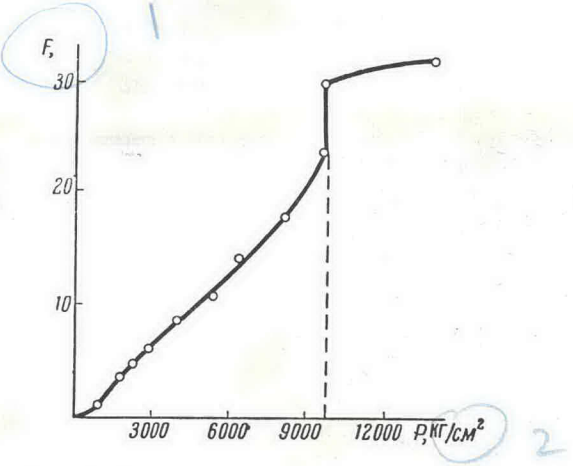


Рис. 4. Зависимость силы сдвига от давления для исходной смеси Co + S

Синтез сульфидов. Исходными веществами были: медь, восстановленная — красно-коричневый порошок, никель и кобальт, порошкообразные — Ni — 99,59%. Co — 99,53%, железо, восстановленное, чистая сера. Смеси 2Cu + S; 2Ni+S; Co + S; Fe + 2S были подвергнуты одновременному действию давления до 50 000 *кг/см*² и механического сдвига.

Синтез фосфидов. Исходные вещества: магний электролитический, цинковая пыль, красный фосфор.

Для получения фосфидов были взяты смеси 3Mg + 2P и 3Zn + 2P и подвергнуты действию давлений до 50 000 *кг/см*² и сдвига.

---

* После приложения давления вещество принимает форму линзы. За величину давления нами принималось отношение нагрузки к площади линзы. Сила сдвига дана в делениях шкалы поршневого динамометра.

Результаты эксперимента. Из анализа кривых зависимости силы сдвига от давления для смесей NiCo и Fe с серой (рис. 3, 4) можно было ожидать, что произошло образование сульфидов. Химический анализ подтвердил это предположение. На кривой зависимости силы сдвига от давления для смеси 2Cu + S нет излома. Но химический и рентгенографический анализы показали образование сульфида меди. В опытах со смесями 2Ni + S; Co + S; Fe + 2S наблюдался взрыв при давлениях до 40 000 *кг/см²*. Для выяснения природы этого взрыва были проведены специальные опыты. Металлы и сера в отдельности подвергались действию давлений и сдвига. Было установлено, что взрыв происходит только в случае опыта с серой как при сжатии до 40 000 *кг/см²* со сдвигом, так и при одном сжатии.

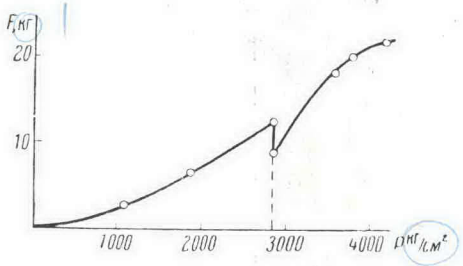


Рис. 5. Зависимость силы сдвига от давления для исходной смеси Fe + 2S

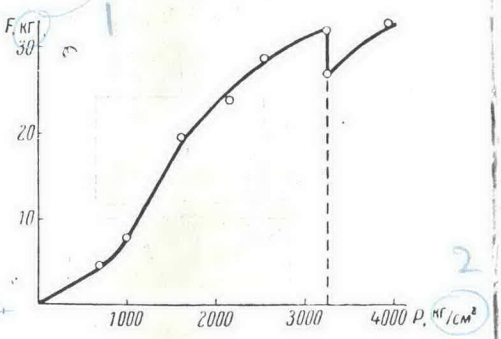


Рис. 6. Зависимость силы сдвига от давления для исходной смеси 3Mg + 2P

Для выяснения причины взрыва сера перед опытом выдерживалась в атмосфере аргона при 35—40°С в течение 20 мин., а затем в течение 30 мин., при комнатной температуре. Обескислороженная сера заклеивалась в целлофан и подвергалась действию давления. В этом случае взрыва не наблюдалось. Таким образом было доказано, что взрыв является результатом образования окислов за счет адсорбированного серой кислорода.

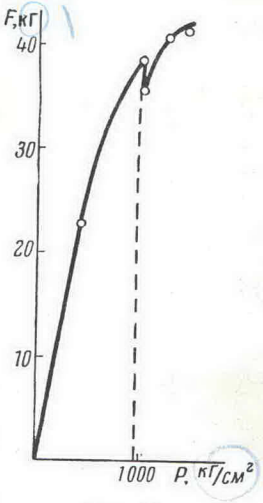


Рис. 7

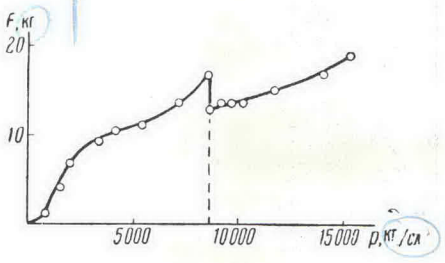


Рис. 8

Рис. 7. Зависимость силы сдвига от давления для исходной смеси 3Zn + 2P

Рис. 8. Зависимость силы сдвига от давления для записи свинца

На кривых зависимости (рис. 6, 7) силы сдвига от давления имеются резко выраженные изломы. Химический анализ подтвердил образование фосфидов. В опыте с фосфидом магния был проведен количественный анализ и выяснено, что процент превращения равен 42%.

Разложение окислов. В самом начале работы были проведены опыты с окислами MoO_3 и Pb_2O. В случае окисла молибдена цвет образца изменился из желтого в зеленоватый. Проведенный нами кало-

рнметрический анализ показал, что произошел переход окисла MoO_3 в окисел MoO_2. На кривой зависимости силы сдвига от давления для закиси свинца имеется излом. После приложения давления образец стал электропроводным. На поверхности пленки появился ярковыраженный металлический блеск. По-видимому, произошло разложение закиси свинца с выделением металлического свинца.

Авторы приносят глубокую благодарность проф. Л. Ф. Верещагину за внимание к работе и повседневное руководство и механику С. Т. Власову за большую практическую помощь в работе.

Выводы

1. Измерение зависимости силы сдвига от давления является удобным и чувствительным методом для обнаружения не только изменений в кристаллических решетках, но и для обнаружения химических превращений в твердой фазе при высоких давлениях.

2. Данный метод был апробирован на реакциях образования сульфида меди и разложения окисла свинца и распространен на реакции получения сульфидов Ni, Co, Fe, фосфидов Mg и Zn и разложение окисла MnO_3.

3. Подтверждено, что явление взрыва серы при сверхвысоких давлениях, впервые отмеченные Бриджменом, происходит в результате взаимодействия ее с адсорбированным кислородом.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова
Академия наук СССР
Лаборатория физики и химии
высоких давлений
Москва

Поступила
8.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 429, 1956.
2. Л. Г. Берг, О. К. Янатьева и Е. М. Савицкий, Докл. АН СССР, 75, 383, 1950.
3. Hoffman, Z. allgem. Chem., 228, 160, 1936.
4. P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts and Sci., 71, 9, 1937.

CHEMICAL TRANSFORMATIONS IN THE SOLID STATE AT PRESSURES OF 50 000 *kg/cm*².

E. V. Zubova **and** ***L. A. Karataeva*** *(Moscow)*

Summary

Measurement of the pressure dependence of the shearing force is a convenient and sensitive method not only for bringing to light changes in crystal lattices, but for revealing chemical transformations in the solid state under pressure.

The method was tested on the reactions of copper sulfide formation and lead oxide decomposition and extended to the formation of the sulfides of Ni, Co, Fe and of the phosphides of Mg and Zn as well as to the decomposition of the oxide MnO_3.

The explosion of sulfur under super pressures first observed by Bridgman has been confirmed to be the result of its interaction with adsorbed oxygen.
