

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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