

тогда (при сделанных допущениях)

$$\alpha_2^*(x_0) = -\frac{\partial \varphi_1}{\partial y} \text{const.}$$

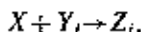
В сделанных выше предположениях о механизмах реакций α_2^* имеет вид линейного уравнения относительно x_0 :

$$\alpha_2^* = a - bx_0 \quad (a > 0, b > 0).$$

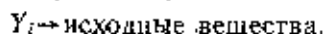
Такой же результат относительно α_2^* следует из анализа формулы (7). Это позволяет указать на четыре частных случая.

1. Если из опыта найдено $\alpha_2^* = a$, то это означает, что в обсуждаемой кинетической схеме процесса «вторичные» реакции с участием исходного и промежуточного вещества обязательно содержат обратную реакцию первого кинетического порядка относительно промежуточного вещества и можно исключать из рассмотрения процессы взаимодействия промежуточных веществ с исходным реагентом.

2. Если из опыта найдено $\alpha_2^* = -bx_0$ в кинетической схеме реакции есть стадия взаимодействия исходного и промежуточного веществ

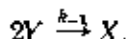


но нет обратной реакции первого порядка:



3. Если из опытных данных получено, что $\alpha_2^* = a - bx_0$, в кинетической схеме следует учитывать обе указанные реакции.

4. Если найдено, что $\alpha_2^* = 0$, то в кинетической схеме отсутствуют обе рассмотренные выше реакции, но может содержаться обратная реакция второго порядка:



При этом $\varphi_1 = k_{-1}y^2$, что отвечает значению $\frac{\partial \varphi_1(x_0, y_0)}{\partial y} = 0$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полтораки О. М., Прякин А. Н., Аренис Э. А., Гольдштейн Г. Х. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 1982, 23, № 4, с. 349.
2. Полтораки О. М., Прякин А. Н., Чухрай Е. С. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 1982, 23, № 3, с. 527.
3. Полтораки О. М., Чухрай Е. С., Ташлицкий В. Н., Сванидзе Р. С. — Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 1980, 21, № 3, с. 224.

Поступила в редакцию
20.10.82

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 2. ХИМИЯ. 1983. Т. 24, № 1

УДК 541.44.46.412

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ МАГНИЙ

К. Н. Семеновко, В. Н. Вербецкий, А. В. Кочуков, А. Н. Смытников

(кафедра химии и физики высоких давлений)

Для решения задач, связанных с водородной энергетикой, существенное значение имеет выбор способа хранения и транспортировки водорода.

В настоящее время большое внимание уделяется не традиционным способам хранения — в виде сжатого или сжиженного водорода, а химическому — в виде соединений водорода с металлами. Такие соединения — гидриды металлов — могут быть экономичными аккумуляторами водорода при условии, что взаимодействие носит обратимый характер и сопровождается относительно небольшим тепловым эффектом, а скорость сорбции и десорбции водорода при температурах, близких к 150—200° С, достаточно высока. Анализ условий взаимодействия металлов с водородом и свойств бинарных гидридов позволяет выделить ряд гидридов, представляющих особый интерес. Несомненно, первое место среди них занимает гидрид магния, удовлетворяющий двум основным требованиям, предъявляемым к аккумуляторам водорода: высокое его содержание — 7,6 вес. % и сравнительно небольшая теплота образования 17—22 ккал/моль H₂.

Проблему синтеза и применения гидрида магния нельзя, однако, считать решенной, так как поглощение водорода при температурах ниже 300° происходит с очень малой скоростью и не позволяет получать гидрид стехиометрического состава. Кроме того, температуры десорбции водорода, 300—400°, достаточно велики.

Первые сообщения о синтезе гидрида магния из элементов относятся к 1951 году. Гидрид магния был получен при взаимодействии порошка магния с водородом при давлении около 400 атм и температуре 550° [1, 2]. Проведение синтеза в шаровой мельнице позволяет интенсифицировать процесс за счет постоянного обновления поверхности металла [3, 4] путем механического измельчения образующейся гидридной пленки, однако скорость взаимодействия магния с водородом все же оставалась весьма низкой. Кроме этого известны способы получения гидрида магния в сольватирующих растворителях пиролизом реактива Гриньяра [5] и обменной реакцией с алюмогидридом лития [6]. Большое количество работ посвящено также поиску катализаторов гидрирования магния, например, MgI₂, CCl₄ и целого ряда металлоорганических соединений магния [7]. В одной из последних работ [8] сообщается о способе получения гидрида магния в присутствии активатора — металлоорганических соединений переходных металлов и магния. Синтез гидрида магния, согласно данным [8], может протекать в очень мягких условиях — при температурах 0—200° и давлениях водорода от 1 до 300 атм — со значительной скоростью. При этом получается пирофорный гидрид магния, требующий дополнительной очистки от катализаторов органическими растворителями. В настоящей работе не ставится задача детального рассмотрения реакций, позволяющих получать гидрид магния в присутствии сольватирующих растворителей, хотя сообщение [8] и подчеркивает значительные возможности каталитического синтеза гидрида магния.

Рассмотрим взаимодействие с водородом металлического магния и полиметаллических композиций, содержащих магний. Растворимость водорода в магнии определялась в целом ряде работ [9—11], однако к полученным результатам необходимо подходить с осторожностью, так как надежное определение пределов растворимости и области твердого α -раствора вследствие образования непроницаемых для водорода гидридных пленок на поверхности магния или его сплавов представляется весьма трудной задачей. По данным [11] растворимость водорода в твердом магнии описывается уравнением

$$\lg C = 1/2 \lg P - 0,93 - 776/T, \quad T = 440 - 560^\circ. \quad (1)$$

Экспериментальные изотермы «давление—состав твердой фазы» приведены на рис. 1.

Давление диссоциации в двухфазной области изучалось в работах [11, 12] и может быть представлено уравнением

$$\lg P_{H_2} = 10,0 - 3888/T; \lg P_{D_2} = 10,0 - 3820/T, T = 300 - 580^\circ. \quad (2)$$

Следует отметить, что дейтерий более растворим в магнии, чем водород, а гидрид более устойчив, чем дейтерид. Значения теплоты образования гидрида магния, определенные из уравнения $\lg P = -A + B/T$, находятся в пределах 17,2—17,8 ккал/моль, однако предпочтение, по-видимому, все же следует отдать значению 21,71 ккал/моль, определен-

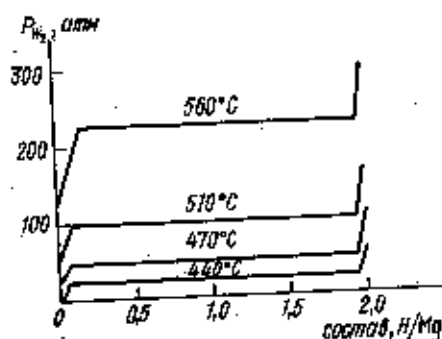


Рис. 1. Изотермы диссоциации в системе Mg—MgH₂ [11]

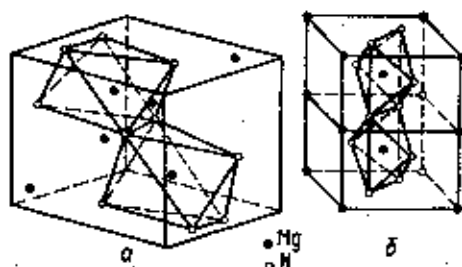


Рис. 2. Модели структур: а — α -MgH₂, б — β -MgH₂ [17]

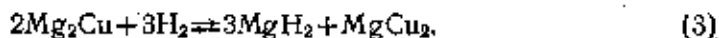
ному методом сжигания в кислороде [13]. Следует отметить, что трудности, связанные с получением гидрида магния с чистотой, близкой к 100%, в значительной степени снижают достоверность термохимических исследований этого вещества.

Гидрид магния, синтезированный по приведенным ранее методам, кристаллизуется в тетрагональной сингонии типа рутила с параметрами $a=4,1568$, $c=3,0205$ Å, $\rho=1,42$ г/см³ (β -MgH₂) [14]. При образовании β -MgH₂ происходит существенное изменение структурного типа металлической матрицы (рис. 2), переход от гексагональной плотнейшей упаковки к структуре типа рутила, межатомные расстояния Mg—Mg увеличиваются, возрастает объем, приходящийся на атом магния, что приводит к уменьшению плотности гидрида по сравнению с металлом. При высоких статических давлениях гидрид магния претерпевает фазовое превращение, приводящее к образованию структуры типа α -PbO₂ [15], β -модификация которого, так же как и β -MgH₂, кристаллизуется по типу рутила. α -MgH₂ кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами $a=4,526$, $b=5,448$, $c=4,936$ Å, $Z=4$, $\rho=1,43$ г/см³, пр. гр. *Rbcs*. Среднее значение межатомных расстояний Mg—H в α -MgH₂ составляет 1,98 Å по сравнению с 1,95 Å для β -MgH₂. Оценка значений валентных углов свидетельствует о некотором искажении октаэдрического окружения магния атомами водорода в структуре α -модификации. Мотивом упаковки в структуре α -MgH₂ (рис. 2) является чередование в одном слое зигзагообразных цепочек заселенных и пустых октаэдров с периодом повторяемости вдоль цепи в два октаэдра. В этой же работе делается вывод о существовании в усло-

виях высоких давлений еще одной кристаллической модификации гидрида магния, нестабильной при нормальных условиях.

1. Гидрирование интерметаллических соединений и сплавов магния с переходными металлами и алюминием. Первое сообщение о значительном ускорении процесса гидрирования магния в присутствии Mg_2Cu появилось в 1961 году [3], однако особого внимания это наблюдение в то время не привлекло. В работе [3] было предположено, что лимитирующей стадией реакции гидрирования является диффузия водорода через гидридный слой. Аналогичные предположения продолжают обсуждаться и сейчас, хотя экспериментальных доказательств по-прежнему приводится крайне мало. Гипотеза о промежуточном образовании гидрида меди, также высказанная в работе [3], явно является несостоятельной. Возрастание интереса к исследованию процесса гидрирования сплавов магния связано с появлением работ [16, 17], в которых сообщалось об обратимом взаимодействии ИМС Mg_2Ni и Mg_2Cu с водородом. В работах [16, 17], так же как и вообще в работах по изучению взаимодействия металлических композиций с водородом, не уделяется внимания первому циклу поглощения водорода. Однако следует принять во внимание, что этот первичный акт взаимодействия не имеет ничего общего с последующими циклами «сорбция-десорбция». Первичное поглощение, как правило, протекает значительно медленнее, сильно зависит от чистоты реагентов, предыстории образца, размера частиц и т. д. Кроме того, процесс первичной сорбции требует длительного тренинга металлической фазы путем вакуумирования при высоких температурах с периодическим напуском водорода.

Реакция взаимодействия Mg_2Cu с водородом протекает достаточно быстро при температурах около 300° :



Изотермы диссоциации в системе Mg_2Cu-H_2 , полученные в [16], представлены на рис. 3. Зависимость давления от температуры в области плато описывается уравнением

$$\lg P_{\text{атм}} = 7,437 - 3809/T. \quad (4)$$

Тепловой эффект реакции составляет $-17,4 \pm 1,0$ ккал/моль H_2 , и его значение достаточно хорошо совпадает со значением теплоты образования гидрида магния, определенного этим же способом. Сорбция водорода Mg_2Cu сопровождается образованием в этих условиях инертного к водороду соединения $MgCu_2$, десорбция водорода приводит к восстановлению исходной структуры Mg_2Cu . При гидрировании сплавов магния с медью, содержащих две фазы — Mg и Mg_2Cu , на изотермах «давление — состав» появляются два плато (рис. 4).

Плато с более низким равновесным давлением обусловлено образованием гидрида магния из металлического магния, а плато с более высоким давлением обусловлено реакцией взаимодействия Mg_2Cu с водородом по уже описанной схеме. Скорость взаимодействия Mg_2Cu и магниевых-медных сплавов значительно выше, чем для магния, реакция полностью заканчивается через несколько часов [18]. Как показали наши исследования, добавка $LaNi_5$ к исходному образцу в количестве 10—20 вес. % значительно увеличивает скорость взаимодействия сплавов магния с водородом. Аналогичный результат был получен также и для смеси $LaNi_5$ с магнием [19]. На рис. 5 показаны кинетические кривые взаимодействия Mg_2Cu и сплава состава $Mg_{90}Cu_{10}$ с добавкой 20 вес. % $LaNi_5$.

Отмеченное в работе [18] незначительное уменьшение сорбционной емкости магния и Mg_2Cu в серии из 25 циклов «сорбция—десорбция» труднообъяснимо на основе обычных представлений. Вероятнее всего это явление связано либо с чистотой применяемого водорода, либо с возгонкой и уносом магния, которое отмечалось в наших опытах, а также рядом других авторов.

Взаимодействие Mg_2Cu с водородом может служить классическим примером реакции гидрогенолиза. Представление о гидрогенолизе как термодинамически наиболее выгодном варианте реакции ИМС с во-

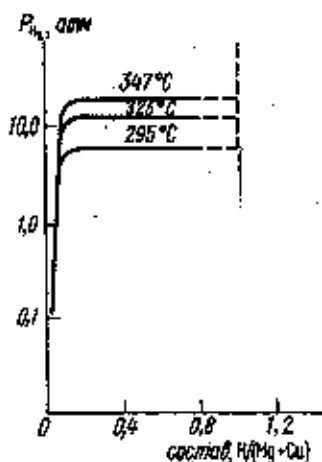


Рис. 3. Изотермы диссоциации в системе Mg_2Cu-H_2 [16]

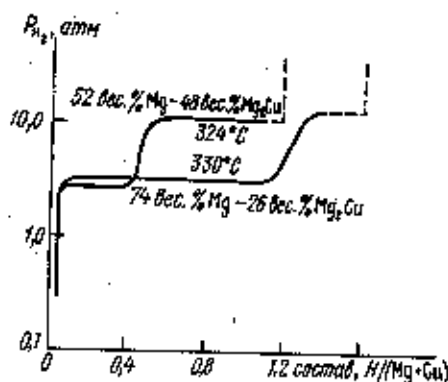
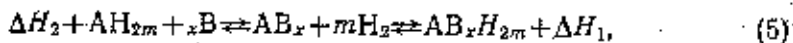


Рис. 4. Изотермы диссоциации в системе $Mg-Mg_2Cu-H_2$ [16]

дором было впервые развито в нашей лаборатории в 1977 году [20] и с тех пор неоднократно находило подтверждение в экспериментальных исследованиях, выполненных как в СССР, так и за рубежом.

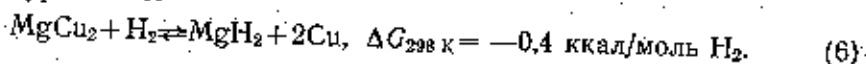
Как было показано, реакция взаимодействия с водородом ИМС или сплавов может протекать по нескольким направлениям (уравнение (5)) либо с образованием многокомпонентного гидрида AB_xH_{2m} , либо с гидрогенолизом металлической матрицы



где А — гидридообразующий металл, В—АI, переходный металл.

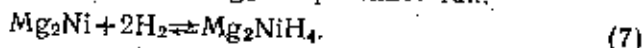
Реакция гидрогенолиза сопровождается образованием бинарного гидрида гидридообразующего металла и выделением металла В в индивидуальном состоянии или в виде более богатого им ИМС. Вероятность протекания реакции в том или ином направлении оценивалась соотношением значений ΔH_1 и ΔH_2 . Было показано, что чем больше значение ΔH_1 и чем меньше теплота образования ИМС, тем легче будет протекать реакция гидрогенолиза. При разработке этого качественного подхода мы не учитывали величину ΔG реакции и как она будет зависеть от температуры и давления. ИМС магния могут явиться удобным объектом для углубленного изучения реакции гидрогенолиза, так как изменение температуры и давления в небольшом диапазоне может привести к обращению знака эффекта и тем самым к обратимости реакции гидрогенолиза или протеканию реакции в новом направлении. Так, например, с практической точки зрения было бы пред-

значительнее взаимодействие Mg_2Cu с водородом по уравнению (3) и далее по уравнению



Однако при комнатной температуре эта реакция не идет, а повышение температуры до 300° требует проведения реакции при давлении порядка 1500 атм для сохранения отрицательного значения ΔG .

Взаимодействие водорода с ИМС Mg_2Ni протекает так:



Изотермы десорбции приведены на рис. 6. Зависимость равновесного давления от температуры в области плато описывается уравнением

$$\lg P_{\text{атм}} = 6.389 - 3360/T, \Delta H_{298 K} = -15.4 \text{ ккал/моль } H_2. \quad (8)$$

Значение теплового эффекта реакции несколько ниже, чем при образовании гидроксида магния. При гидрировании сплавов $Mg-Mg_2Ni$ на изотермах диссоциации появляются два плато, нижнее из которых отвечает реакции взаимодействия магния с водородом, а верхнее — реакции Mg_2Ni с водородом. Интересно, что для сплавов системы $Mg-Ni$ и $Mg-Cu$, анализируя изотермы сорбции и десорбции водорода, можно определить количество магния и Mg_2Ni или Mg и Mg_2Cu в сплаве, соотнося количество водорода в образце с протяженностью плато.

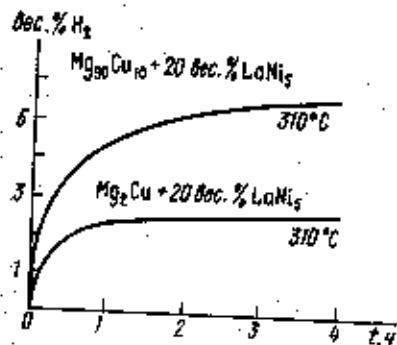


Рис. 5. Влияние $LaNi_5$ на скорость взаимодействия магний-медных сплавов с водородом

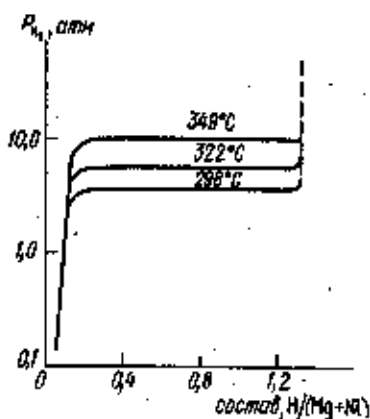


Рис. 6. Изотермы диссоциации в системе Mg_2Ni-H_2 [17]

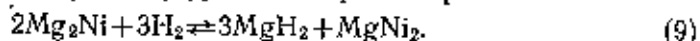
Кинетические кривые десорбции водорода соединением Mg_2NiH_4 в зависимости от давления и температуры приведены на рис. 7. Как видно из рисунка, скорость выделения водорода при температурах около 300° достаточно высока и может, по-видимому, удовлетворить требованиям, предъявляемым к аккумуляторам водорода.

Предварительные результаты нейтронографических исследований, приведенные в работе [22], показали, что внедрение водорода в металлическую матрицу Mg_2Ni приводит к ее существенной перестройке, и подтвердили данные, полученные в [23], о существовании двух кристаллических модификаций Mg_2NiH_4 — низко- (β) и высокотемпературной (β'). Фазовый переход одной модификации в другую наблюдается около 235° . $\beta-Mg_2NiH_4$ по данным [22, 23] кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами $a=11.36$, $b=11.16$, $c=9.12$ А.

ля находятся в центре из октаэдров в позиции 4 а, вершины которого заняты атомами водорода. Кратчайшее расстояние Ni—D составляет 1,47 Å, что значительно меньше, чем расстояние Ni—H в Ni₂H [24] (1,8 Å) и в LaNi₅D₆ (1,6 Å) [25]. Кратчайшее расстояние каждого атома дейтерия с атомами магния составляет 2,30 Å, что существенно больше, чем межатомные расстояния Mg—H в β-MgH₂ (1,95 Å) [14] и α-MgH₂ (1,85—2,11 Å) [15].

В отличие от гидрида магния, Mg₂NiH₄ по данным, полученным в нашей лаборатории, не образует в условиях высоких давлений метастабильной, более плотной модификации, устойчивой при нормальных условиях.

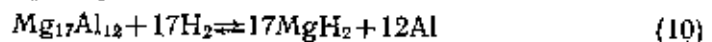
ИМС Mg₂Ni, близкое по структурному типу к Mg₂Cu, не претерпевает реакции гидрогенолиза, хотя процесс протекает как по уравнению (7), так и по следующему уравнению равновесно:



Действительно, при давлении водорода 1000 атм и температуре 500° значения ΔG реакций, описываемых уравнениями (7) и (9), равны соответственно -1,6 и -1,7 ккал/моль H₂. Вопрос относительной устойчивости Mg₂Ni, в отличие от Mg₂Cu, по отношению к реакции гидрогенолиза требует дальнейшего изучения.

Mg—Al-сплавы, по данным работы [18] и результатам, полученным в наших исследованиях, поглощают крайне незначительное количество водорода. В то же время сообщалось [26], что эти сплавы взаимодействуют с водородом с образованием гидрида магния и алюминия, хотя результаты плохо воспроизводятся. По-видимому, это несоответствие можно объяснить тем, что сплавы взаимодействуют с водородом крайне медленно, скорость реакции сильно зависит от размера частиц, состояния их поверхности, от числа циклов предварительной активации образца и т. д. В нашей лаборатории показано, что добавка LaNi₅ к сплавам магния с алюминием не приводит к заметному увеличению скорости реакции.

С термодинамических позиций гидрогенолиз ИМС магния с алюминием должен протекать достаточно легко. Так, например, для ИМС Mg₁₇Al₁₂ тепловой эффект реакции



равен -16,8 ккал/моль H₂, а ΔG при 25° и давлении водорода 1 атм составляет -7,3 ккал/моль H₂.

Сплавы, принадлежащие к тройной системе Mg—Cu—Al, поглощают значительные количества водорода в более мягких условиях, чем сплавы магния с алюминием [27]. Авторы [27] изучали адсорбцию водорода тройными сплавами с постоянным соотношением Mg : Cu = 2 : 1. Образующая в этой системе фаза MgCu_{2-x}Al_x (где x = 0,4—0,6) способна поглощать около двух атомов водорода, однако десорбция его не происходит до 470°. Это количество водорода определялось путем растворения образцов в соляной кислоте. Такая термическая стабильность труднообъяснима и требует дополнительных исследований. Кроме того, в работе [28] сообщается о том, что «наводороженный» сплав Mg—10Al полностью дегидрируется при 300° за 90 мин.

В литературе имеется ряд заслуживающих внимания сообщений о гидрировании сплавов магния с другими металлами. В японском патенте [29] сообщается о возможности аккумуляирования водорода

с помощью сплавов Mg—Co. Наиболее перспективным, по мнению авторов [29], является сплав, содержащий 9,3% кобальта, который поглощает водород до содержания 4,7 вес. % при 300—400° за 20 мин.

В другом японском патенте сообщаются интересные данные о гидрировании сплавов Mg—Ti [30]. Эти сплавы, содержащие от 15 до 85% титана, гидрируются значительно быстрее, чем индивидуальные металлы, с образованием соединений $MgTiH_4$, $MgTi_2H_6$, Mg_2TiH_6 , при-

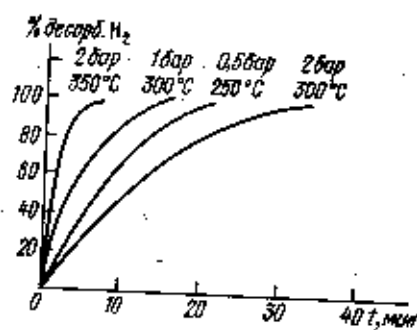


Рис. 7. Кинетические кривые десорбции водорода из Mg_2NiH_4 [21]

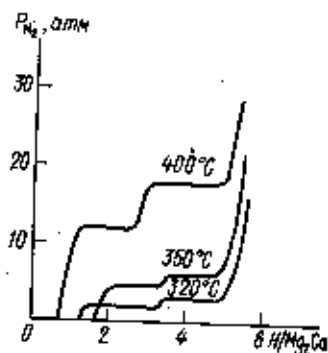
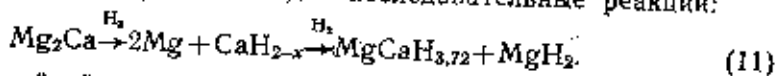


Рис. 8. Изотермы диссоциации в системе Mg_2Ca-H_2 [32]

чем последнее из которых образуется в 100—150 раз быстрее, чем гидрид магния. Остается сожалеть, что в патенте не приводятся подробные сведения об этих соединениях, условиях их образования и приготовления исходных сплавов, так как известно [31], что титан и магний не смешиваются даже в жидком состоянии, а их взаимная растворимость крайне мала.

В работе [18] изучалось также гидрирование некоторых других ИМС магния — Mg_2Cd , Mg_2Sn и Mg_2Si . Отмечено слабое поглощение ими водорода. Особый интерес вызывают результаты исследования взаимодействия водорода с ИМС Mg_2Ca , кристаллизующимся в структурном типе $MgZn_2$, но в котором, однако, магний выступает в качестве В-компонента.

В работе [32] было обнаружено, что при $P_{H_2} \leq 70$ атм и интервале температур 320—400° происходят две последовательные реакции:



Полученный тройной гидрид состава $MgCaH_{3,72}$, кристаллизующийся в гексагональной сингонии с параметрами $a=6,300$, $c=6,882$ А, $\rho=1,92$ г/см³, был синтезирован авторами также при гидрировании сплава $MgCa$ и спекании в атмосфере водорода гидридов магния и кальция при 400° и 50 атм. Равновесное давление водорода новой фазы несколько ниже, чем для гидрида магния.

В работе [33] было показано, что гидрирование Mg_2Ca приводит прежде всего к образованию магния и гидрида кальция. Этот же процесс исследовался в нашей лаборатории в 1980 году. На рис. 8 показаны изотермы диссоциации в системе Mg_2Ca-H_2 , а на рис. 9 — скорость поглощения водорода ИМС Mg_2Ca при 320°. Как показано на рис. 9, скорость взаимодействия образца, прошедшего 5 циклов «сорбция-десорбция», достаточно высока, однако ход кривых по-

глощения водорода не отображает двухступенчатости процесса. По нашим данным, $MgCaH_{3,72}$ в условиях высоких давлений не образует метастабильной модификации, устойчивой при нормальных условиях.

Предлагаются также композиции для аккумулялирования водорода на основе составов $Ca_{1-x}Mg_xNi_y$, где $x \leq 0,27$, $3,8 \leq y \leq 5,2$ [34] и сплавов общей формулы AB_5 , где А — магний, кальций, стронций, барий, В — никель или кобальт [35]. Отмечается, что такие сплавы могут использоваться как для хранения, так и для очистки водорода.

2. Гидрирование ИМС и сплавов магния с редкоземельными металлами (РЗМ). Магний образует с РЗМ большое число соединений.

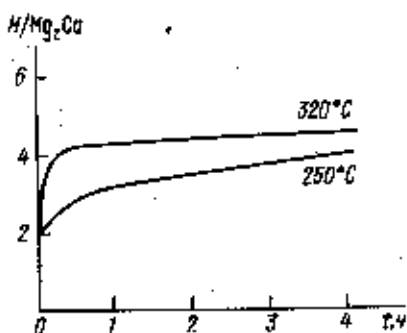


Рис. 9. Скорость поглощения водорода активированным образцом Mg_2Ca при 320°

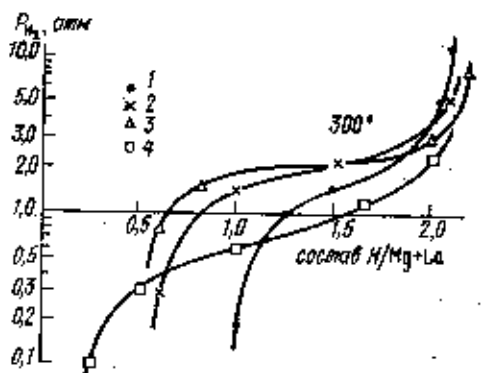
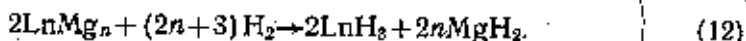


Рис. 10. Изотермы диссоциации в системе: 1 — $LaMg-H_2$, 2 — $LaMg_2-H_2$, 3 — $LaMg_3-H_2$, 4 — $La_2Mg_{17}-H_2$ [41]

кристаллизующихся в различных структурных типах [36, 37]. В работах [38, 39] было показано, что сплавы, содержащие до 75 ат. % магния с церием, гидрируются в менее жестких условиях, чем индивидуальные металлы. В результате реакции образуются гидриды церия и магния. В последние годы появился целый ряд сообщений об исследовании взаимодействия ИМС, образующихся в системе РЗМ—магний с водородом [40—42]. Анализ литературных данных и результатов наших исследований [43] позволяет представить процесс взаимодействия в следующем виде. ИМС и сплавы из системы РЗМ—Mg, кроме $LnMg_2$, при температурах от комнатной и выше реагируют с водородом с образованием бинарных гидридов магния и РЗМ:



Тепловой эффект этой реакции при переходе в ряду $LnMg_2-LnMg_{17}$ меняется от -24 до -17 ккал/моль H_2 , а ΔG реакции гидрогенолиза при 25° — от -15 до -8 ккал/моль H_2 . ИМС $LaMg_2$ и $CeMg_2$ взаимодействуют с водородом несколько иначе. При комнатной температуре образуется аморфная гидридная фаза, а при высоких температурах взаимодействие описывается уравнением (12).

Первичное поглощение водорода ИМС $LnMg_n$ происходит относительно медленно, хотя скорость реакции намного превосходит таковую для чистого магния. Десорбция водорода при температурах $280-340^\circ$, также достаточно быстрая, ведет к полному разложению гидрида магния и частичному разложению тригидрида РЗМ вплоть до состава LnH_3 . В последующих циклах гидрирования смеси LnH_3-Mg наблю-

дается очень большая скорость поглощения водорода — при 300° взаимодействие полностью заканчивается через 15 мин. Самым интересным результатом проведенного исследования [43] является тот факт, что металлический магний, образующийся после десорбции водорода в смеси с дигидридом лантанонда, способен гидрироваться при комнатной температуре и небольших давлениях водорода. Это наблюдение меняет сложившееся представление о кинетике реакции взаимодействия магния с водородом и открывает широкую перспективу для поиска новых методов синтеза гидрида магния — путем гидрирования металлических композиций, поглощающих водород в мягких условиях.

Как видно на рис. 10, равновесные давления диссоциации, отвечающие разложению гидрида магния в присутствии гидрида лантана, несколько отличаются от давлений диссоциации в системе магний — водород. Это отличие тем заметней, чем больше лантана содержится в сплаве, и объясняется, по-видимому, тем, что на характер изотерм диссоциации таких сплавов начинает оказывать заметное влияние переход тригидрида лантана в дигидрид.

В работе [44] было показано, что сплавы системы Ce—Mg—Al столь же легко поглощают заметные количества водорода. Предполагалось, что часть его поглощает алюминий, образующийся при превращении сплава. Однако, как показали наши исследования, это представление оказалось ошибочным. Гидрирование таких сплавов, как правило, приводит к образованию гидридов РЗМ, магния и интерметаллических соединений, относящихся к системе Ln—Al, богатых алюминием. Источником ошибок, допущенных при интерпретации экспериментальных данных в работе [44], явилось, очевидно, недостаточно надежное определение состава исходных сплавов и количества сорбированного водорода. Рентгенофазовый анализ исходных и конечных продуктов реакции авторами не проводился.

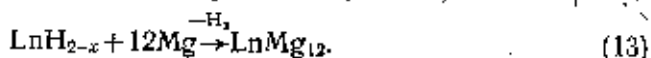
В работе [45] исследовалось влияние замещения части лантана магнием на сорбционную емкость в системе $La_{1-x}Mg_xNi_2$. Сохранение структуры типа $MgCu_2$ в твердых растворах наблюдалось до $x=0,67$. Большое содержание магния приводило к образованию двухфазных сплавов. Поглощение водорода сплавами $La_{1-x}Mg_xNi_2$ наблюдалось вплоть до $x=0,7$ при комнатной температуре. Образцы поглощали от 2 до 4 атомов водорода на формульную единицу сплава. Увеличение содержания магния приводит к увеличению сорбционной емкости и замедляет реакцию гидрогенолиза, описанную для $LaNi_2$ [46], однако при температурах выше 80° образцы все же разлагаются с образованием LaH_3 , MgH_2 и Ni .

В работе [42] изучалось взаимодействие с водородом сплавов состава $CeMg_{11}M$, где M — ванадий, хром, кобальт, марганец и железо. Исходные сплавы представляли собой двухфазную смесь на основе $CeMg_{12}$ и соответствующего металла. Как и следовало ожидать, гидрирование сплавов, содержащих хром, марганец, железо, приводит к их гидрогенолизу с образованием бинарных гидридов церия, магния и металлической фазы. Сплав, содержащий ванадий, гидрируется с образованием трех гидридов — церия, магния и ванадия. Для образца, содержащего кобальт и представляющего собой трехфазный сплав состава $CeMg_{12}$, $CeCo_3$ и магний, взаимодействие с водородом приводит к образованию гидридов церия, магния и интерметаллического соединения $CeCo_3$ ($CeCo_3H_2$). Скорость десорбции водорода в этом случае выше, чем для $CeMg_{12}$. Авторами отмечено, что после гидрогенолиза наилучшей кинстикой десорбции водорода обладают сплавы, содержащие хром, железо, марганец, ванадий, однако ско-

рость сорбции водорода такими смесями несколько ниже, чем для CeMg_{12} .

Гидрогенолизу ИМС магния с РЗМ благоприятствуют, с одной стороны, большая теплота образования бинарного гидрида РЗМ, с другой стороны, низкие значения теплот образования ИМС. В связи с этим образование гидридов богатых РЗМ интерметаллических соединений представляется маловероятным. Это предположение мы подтвердили при изучении взаимодействия ИМС LaMg с водородом при комнатной температуре без предварительной активации образца в атмосфере водорода при температурах 20—400°. Следует сразу отметить, что в таких условиях реакция протекает очень медленно. РФА продуктов реакции показал, что через 10 ч исследуемый образец состоял из трех фаз — гидрида лантана, магния и ИМС LaMg . Через 20 ч основными фазами являлись гидрид лантана, магний и гидрид магния.

Увеличение содержания магния в ИМС должно приводить к уменьшению теплового эффекта реакции, и, следовательно, можно ожидать другое направление реакции. Действительно, как отмечалось раньше, ИМС LaMg_2 и CeMg_2 взаимодействуют с водородом при комнатной температуре с образованием рентгеноаморфного тройного гидрида. Повышение температуры приводит к гидрогенолизу последнего. Очевидно, что такие фазы можно было ожидать и для соединений LnMg_3 , $\text{Ln}_5\text{Mg}_{11}$, $\text{Ln}_2\text{Mg}_{17}$, LnMg_{12} , однако отсутствие взаимодействия с водородом при комнатной температуре не дает возможности подтвердить это предположение, а повышение температуры приводит к гидрогенолизу ИМС с образованием бинарных гидридов. Десорбция водорода, как уже отмечалось, приводит к образованию магния и дигидрида лантаноида. Расчет показывает, что при $P_{\text{H}_2} \approx 10^{-2}$ мм рт. ст. и 400—550° возможно протекание следующей реакции: ($\Delta G < 0$):



Этот результат мы подтвердили при проведении разложения смеси $\text{CeH}_3 + \text{MgH}_2$ в вакууме в течение 30 мин при 400—550°. РФА продуктов разложения показал практически полную регенерацию исходного ИМС CeMg_{12} . По-видимому, эти результаты могут быть полезными при трактовке механизма столь быстрой реакции магния с водородом в смеси с бинарными гидридами РЗМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wiberg E., Goelzer H. et al.—Z. Naturforsch, 1951, 6, p. 394.
2. Патент ФРГ № 862004, 1951. 3. Дымова Т. Н., Стерлякина Э. К., Елисеенко Н. Г.—ЖНХ, 1961, 6, с. 768.
4. Патент США № 2994587, 1961.
5. Friedlind W., Claudell B.—Bull. Soc. Chim. France, 1956, p. 967.
6. Vargas C. D., Dillard C. et al.—JACS, 1951, 73, p. 4585.
7. Жигач А. Ф., Стасиневич Д. С. Химия гидридов, М., 1969.
8. Патент ФРГ № 2804446, 1979.
9. Reimann A. L.—Phil. Mag., 1933, 16, p. 673.
10. Галактионова Н. А. Водород в металлах, М., 1967.
11. Stampfer L. F., Holley C. E. et al.—JACS, 1960, 82, p. 3504.
12. Гидриды металлов, М., 1973.
13. Пелекин В. И., Дымова Т. Н. и др.—ЖФХ, 1961, 38, с. 562.
14. Ellinger F. H., Holley C. E. et al.—JACS, 1955, 77, p. 2647.
15. Семенов К. Н., Вербецкий В. Н. и др.—Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 1978, 19, с. 776.
16. Reilly J. J., Wiswall R. H.—Inorg. Chem., 1967, 6, p. 2220.
17. Reilly J. J., Wiswall R. H.—Inorg. Chem., 1968, 7, p. 2254.
18. Guinet Ph., Ferroud P., Rebier J.—Proc. 2nd World Hydrogen Conf. Zurich, Oxford, v. a., 1979, 3.
19. Tanguy B., Soubeyroux J. et al.—Mater. Res. Bul., 1976, 11, p. 141.
20. Семенов К. Н., Бурнашова В. В.—Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 1977, 18, с. 613.
21. Lutz H. M., De Pous O.—Deuxieme congres internationale l'hydrogene dans les metaux, Paris, 1977, p. 1.
22. Schefer J., Fischer P. et al.—J. Less-Com. Me-

tais, 1980, 74, p. 63. 23. Gavva Z., Mintz M. et al.—Inorg. Chem., 1979, 18, p. 3595. 24. Ходырев Ю. П., Баранова Р. В., Имамов Р. М.—Кристаллография, 1978, 23, с. 724. 25. Буряшева В. В., Яртусь В. А., Фадеева Н. В.—ДАН СССР, 1978, 238, с. 941. 26. Wiswall R. H.—Topics in Applied Physics, 29, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N. Y., 1978, p. 201. 27. Biris A., Luru D., Vucur B.—Hydrog. Metals Int. Meet. Mem. Carl Wagner, Munster, 1979, 2. 28. Douglass D. L.—Metal Trans., 1975, A6, p. 2179. 29. Японская заявка № 52—132454, 1979. 30. Японская заявка № 50—116308, 1975. 31. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. М., 1962. 32. Kei N., Yoshihiko I.—J. Ceram. Soc. Japan, 1978, 66, p. 67. 33. Chiotti P., Curtis P. et al.—J. Less-Com. Metals, 1964, 7, p. 120. 34. Японская заявка № 52—124489, 1977. 35. Японская заявка № 54—11095, 1979. 36. Vogel R., Neumann Th.—Metallforschung, 1947, 2, p. 1. 37. Рохлин Л. Л. Магнитные сплавы, содержащие редкоземельные металлы. М., 1960. 38. Михеева В. И., Стерлядкина З. К.—ДАН СССР, 1961, 141, с. 104. 39. Михеева В. И., Стерлядкина З. К., Колоставинова А. И.—ЖНХ, 1963, 8, с. 1314. 40. Darriet V., Pezat M. et al.—Mater. Res. Bul., 1979, 14, p. 377. 41. Seishi Y., Hideo K.—J. Less-Com. Metals, 1977, 55, p. 139. 42. Pezat M., Hbifa A., Darriet V.—Mater. Res. Bul., 1980, 15, p. 139. 43. Семеновско К. И., Вербецкий В. Н., Кочуков А. В.—ДАН СССР, 1960, 258, с. 362. 44. Михеева В. И., Стерлядкина З. К. и др.—ЖНХ, 1963, 8, с. 1715. 45. Oesterreicher H., Bittner H.—J. Less-Com. Metals, 1980, 73, p. 339. 46. Oesterreicher H., Clinton J., Bittner H.—Mater. Res. Bul., 1976, 11, p. [24].

Поступила в редакцию
21.08.82

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 2. ХИМИЯ, 1983, т. 24, № 1

УДК 541.1 : 536.7

МОЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ И ПЛОТНОСТИ УГЛЕВОДОРОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ МАЛЫЕ ЦИКЛЫ И КРАТНЫЕ СВЯЗИ

В. М. Татевский, О. Е. Грикина, А. В. Абраменков, З. А. Ткачих

(кафедра физической химии)

Связь физико-химических свойств молекул и веществ с их строением основывается как на постулатах, принимаемых в классической теории химического строения [1, 2], так и на результатах квантовой механического рассмотрения этой проблемы [3, 4]. В классической теории постулируется, что некоторое свойство P молекулы (или макротела) может быть представлено в виде

$$P_M = \sum_A P_A + \sum_{(A,B)} P_{(A,B)} + \sum_{(A,B,C)} P_{(A,B,C)} + \dots \quad (1)$$

Здесь P_A , $P_{(A,B)}$, $P_{(A,B,C)}$ — парциальные части свойства P_M , сопоставляемые отдельным атомам, парам атомов, тройкам атомов и т. д. в молекуле или макротеле. Из выражения (1) следует

$$P_M = \sum_A P_A + \sum_{(A,B)} P_{(A,B)} + \sum_{(A,B,C)} P_{(A,B,C)} + \dots \quad (2)$$

где P_A , $P_{(A,B)}$, $P_{(A,B,C)}$ — парциальные части свойства P_M , сопоставляемые структурным элементам A , включающим несколько атомов, парам (A, B) , тройкам (A, B, C) и т. д. таких структурных элементов.

В квантовой механике уравнения для P_M вида (1) и (2) получаются из общего выражения свойства P_M молекулы (или макротела)

$$P_M = \int \Psi^* \hat{P} \Psi dv, \quad (3)$$