

Дж/г·ат, $I \approx 6$ эВ, α около $7 \cdot 10^{-8}$ см²·кг⁻¹. Если константы находятся в пределах этих значений, то он способен образовывать СВГ, если же какой-либо из параметров существенно хуже первого значения, то возможность существования СВГ представляется весьма дискуссионной.

Интересен случай лития, параметры которого близки к предельным, однако СВГ этот металл образует легче, чем, например, натрий. Объяснением аномалии лития следует учесть ограничения предлагаемого критерия.

Таким образом, предлагаемый критерий позволяет по значениям констант: энергии атомизации U , потенциала ионизации I и сжимаемости α — определить, способен ли металл к образованию СВГ, и сравнить два металла по способности к внедрению в графит при эмпирического уравнения (1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уббелодде А. Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. — *J. Soc. London*, 1951, N 1, p. 191. 2. McDonnell F. R. M., Pink R. C., Ubbelohde A. R. — *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, 24. 3. Roth G., Luders K., Pfluger P., Guntherodt H.-J. — *Solid State Phys.*, 1981, 39, p. 423. 4. Herold A. — In: *Physics and chemistry of materials layered structures*, vol. 6. Dordrecht, 1979, p. 323—421. 5. Guerard D., Zelherold A. — *C. r. Acad. Sci. Paris*, 1976, C, 283, N 11, p. 437. 6. Химия и физическая таблица, под ред. К. Сайго. М., 1982, 320 с. 7. Rudorff W., Schulz Z. *anorg. allg. Chem.*, 1954, 277, p. 156. 8. Metrot A., Guerard D., Biffert A., Herold A. — *Synth. Met.*, 1980, 1, p. 363. 9. El Macrini M., Guerard D., Lagrange P., Herold A. — *Carbon*, 1980, 18, p. 203. 10. Guerard D., Bouni M., Lagrange P., El Macrini M., Herold A. — *Carbon*, 1980, 18, p. 257. 11. Постников В. А., Какулия П. В., Хананашвили Л. М., Ю. В., Новиков Ю. Н., Вольник М. Е. — *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1983, с. 671. 12. Qualermann L., Primak W. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, p. 16. 13. Saehr D. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1964, N 6, p. 1287. 14. Aron Salzano F. J., Bellafiore D. — *J. Chem. Phys.*, 1968, 49, p. 434. 15. Mason S., Salzano F. J. — *Nucl. Sci. and Eng.*, 1969, 38, p. 187.

Поступила в редакцию
13.06.83

МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ХИМИЯ, 1984, Т. 25, № 5

63—19'655'46'41"11

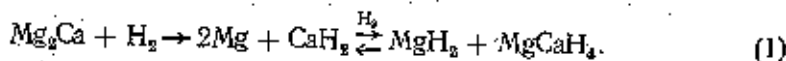
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ВОДОРОДОМ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Mg—Ca—Ce

Н. Семеновко, В. Н. Вербейский, А. Н. Сытников

(Институт физики и химии высоких давлений)

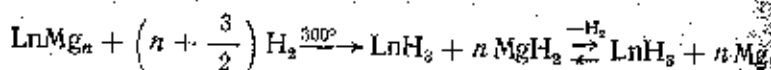
Реакция гидрогенолиза некоторых интерметаллических соединений магния, сопровождающаяся образованием гидрида магния, представляет несомненный практический интерес.

В работе [1] было показано, что гидрирование ИМС Mg₂Ca описывается уравнением (1):



Реакция протекает с достаточно хорошим выходом при 320—400° и избытке H₂. По данным работ [2, 3] взаимодействие ИМС магния с H₂ в этих условиях происходит с большей скоростью по урав-

нению:



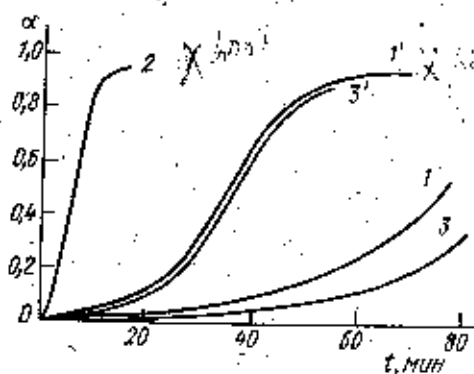
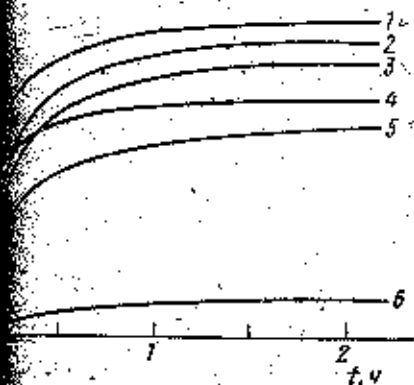
В настоящей работе исследовано взаимодействие с водородом сплавов системы Mg—Ca—Ce, ограниченных разрезом Mg—CeMg₁₂.

Результаты и обсуждение. Исходные сплавы готовили с помощью шихты из чистых металлов в тигельной печи под слоем LiCl—KCl. Полученные образцы анализировали на содержание

Характеристика исходных сплавов и продуктов их гидрирования

№ образца	Состав образца, ат. %			Фазовый состав образцов		Адсорбированный водород, вес. %	Темп. гидрирования, °С
	Mg	Ca	Ce	до гидрирования	после гидрирования		
1	74,7	27,0	1,3	Mg ₂ Ca Mg CeMg ₁₂	MgH ₂ , CaH ₂ Mg — много MgCaH ₄ , CeH ₃ — мало	5,7	
2	79,7	16,6	3,7	Mg ₂ Ca CeMg ₁₂ Mg	MgH ₂ , CeH ₃ Mg — много MgCaH ₄ — мало CaH ₂	4,6	
3	88,0	5,6	6,4	CeMg ₁₂ Mg ₂ Ca	MgH ₂ , CeH ₃ Mg — много MgCaH ₄ — следы	4,4	
4	96,8	1,3	1,9	Mg CeMg ₁₂	MgH ₂ , CeH ₃ Mg — много	4,9	
5	95,0	3,1	1,9	Mg CeMg ₁₂ Mg ₂ Ca	MgH ₂ , CeH ₃ Mg MgCaH ₄ — мало	5,5	
6	94,9	1,7	3,4	Mg CeMg ₁₂ Mg ₂ Ca	MgH ₂ , CeH ₃ Mg MgCaH ₄ — следы	5,4	
7	91,7	6,3	2,0	Mg CeMg ₁₂ Mg ₂ Ca	MgH ₂ , CeH ₃ , Mg MgCaH ₄ — мало CaH ₂	5,7	
8	66,7	33,3	—	Mg ₂ Ca	MgH ₂ , MgCaH ₄ Mg — следы	5,9	
9	89,5	—	10,5	Ce ₂ Mg ₁₇	MgH ₂ , CeH ₃ Mg — следы	5,1	
10	100	—	—	Mg	MgH ₂ , Mg	3,7	

тия. Рентгенофазовый анализ (РФА) сплавов и продуктов их гидрирования проводили на дифрактометре ДРОН-2 (Cu-анод, Ni-фильтр). Химический и фазовый состав сплавов приведен в таблице. Количество и скорость поглощения водорода определяли по изменению давления в калиброванной системе, описанной в работе [4]. Все навески сплавов подвергали гидрированию при постоянных давлениях водорода в системе и сопоставляли полученные результаты. Содержание водорода в продуктах гидрирования



Кривые поглощения водорода сплавы системы Mg—Ca—Ce различных образцов 300°: 1 — № 7, 2 — № 5, 3 — № 1, 5 — магний, 6 — № 5 при 150°.

Рис. 2. Кинетика десорбции водорода ($P=1$ атм) сплавами Mg₂Ca: 1 — 333°, 1' — 344°, CeMg₁₂: 2 — 333°, Mg_{1,7}Ca_{0,3}Ce_{0,6}: 3 — 330°, 3' — 344°.

гидрировали методом высокотемпературного вакуумного пиролиза. Скорости десорбции водорода образцами проводили при постоянном давлении (1 атм). Выделяющийся водород собирали в приемную стеклянную вакуумированную емкость большого объема, соединенную с вакуумметром. По изменению давления в приемнике строили кривые десорбции водорода.

График состояния системы Mg—Ca—Ce к настоящему времени изучена. Как видно из данных таблицы, фазовый состав сплава в магнелии углю указанной системы характеризуется комбинацией трех фаз — CeMg₁₂, Mg₂Ca и Mg. Тройных соединений в исследуемой области не обнаружено. Результаты РФА продуктов гидрирования подтверждают, что взаимодействие сплавов с водородом описывается известными реакциями (1), (2) для компонентов сплава. В некоторых случаях (обр. № 1, 2, 7) образование тройного гидрида не наблюдали или оно происходило не полностью. Гидрирование магнелии фазы протекает не до конца, чем и объясняется большое содержание водорода в образцах по сравнению с расчетом. Вероятно, этот эффект связан также с большой склонностью образцов к спеканию при 300–350°, что приводит к уменьшению активной поверхности сплава. Десорбция водорода сопровождается образованием магния и термически устойчивых гидридов кальция и церия, что уменьшает количество «обратимо» абсорбированного в данных условиях водорода.

Характеристика скорости поглощения водорода сплавами системы Mg—Ca—Ce и магний показана на рис. 1. Приведенные кинетические кривые соответствуют образцам, прошедшим

6—7 циклов «сорбция—десорбция» водорода. В связи с этими ионные характеристики несколько ниже, чем приведенные в табл. 1, так как они относятся только к обратимо связанному водороду с учетом образования гидридов кальция и церия.

Как видно на рис. 1, начальные скорости поглощения водорода образцами относительно велики и намного превосходят таковые для чистого магния. Увеличение содержания легирующих металлов в сплаве приводит к увеличению скорости поглощения и количества сорбированного водорода (обр. № 4, 5, 7). Однако в дальнейшем с увеличением содержания Са и Се происходит снижение как скорости, так и обратимо сорбируемого количества водорода из-за уменьшения содержания магния в сплаве (обр. № 1). Снижение температуры действия приводит к уменьшению скорости взаимодействия образцов с водородом, и при 150° она становится весьма низкой. Таким образом, несомненно каталитический эффект добавок Са и Се, что видно из сравнения характеристик процесса сорбции водорода сплавами Mg—Са—Се и Mg.

Десорбция водорода гидридными фазами магниевых сплавов имеет автокаталитический характер, что вытекает из ярко выраженной сигмоидной формы кривых разложения (рис. 2). Период индукции колеблется от десятков минут при 333° до нескольких минут при 350°. В отличие от скорости сорбции водорода скорость его десорбции с кальцийсодержащими образцами намного меньше, чем для образцов $2\text{CeH}_2 + 17\text{MgH}_2$. Оценка значений энергии активации реакции разложения продуктов гидрирования $\text{Ce}_2\text{Mg}_{17}$, Mg_2Ca и $\text{Mg}_{91,7}\text{Ca}_{6,3}\text{Ce}_{2,0}$ дает величину около 18—19 ккал/моль H_2 по сравнению с 29—30 ккал/моль H_2 [5] в случае разложения чистого магния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kai N., Yoshihiko I., Shuichiro O. — J. Ceram. Soc. Japan, 86, N° 990, p. 67.
2. Darriet V., Pezat M., Nbika A., Hagenmuller J. — Mater. Res. Bull., 1979, 14, p. 377.
3. Семенов К. Н., Вербецкий В. В., Чуков А. В. — ДАН СССР, 1981, 258, с. 362.
4. Семенов К. Н., Вербецкий В. В., Митрохин С. В., Бурнашова В. В. — ЖНХ, 1980, 25, с. 10.
5. Stander C. M. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1977, 39, p. 221.

Поступила в редакцию
01.04.83