

Е. Г. ПОНЯТОВСКИЙ, И. Т. БЕЛАШ

**ОБРАЗОВАНИЕ И РАЗЛОЖЕНИЕ ГИДРИДА ХРОМА
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 400° С И ДАВЛЕНИЯХ
ВОДОРОДА ДО 20 КБАР**

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 22 IV 1976)

Металлический хром при нормальных условиях поглощает лишь микроскопические количества водорода (¹). Однако электролитическим методом на катоде удается получить гидрид хрома составов близких к CrH (²⁻⁵). В зависимости от условий электролиза синтезируются гидриды со структурами как на базе г.п.у., так и г.д.к.-решетки металла.

Барановский и Боярский (⁶) впервые синтезировали гидрид хрома прямым взаимодействием металла с водородом под высоким давлением последнего. В результате четырехчасовой выдержки тонкой фольги хрома при 150° С и давлении водорода 22 кбар ими был получен гидрид состава $\text{CrH}_{0,93}$ с г.п.у.-решеткой металла. Давление начала образования гидрида при 150° С оказалось равным 17,4 кбар. Давление разложения электролитического гидрида хрома при этой же температуре составляет 3160 ± 140 атм. (⁷).

Процесс образования и распада гидрида хрома при $T > 150^\circ$ и высоких давлениях водорода никем ранее не изучался.

В настоящей работе кратко изложены результаты исследования зависимости температуры образования и разложения гидрида хрома от давления водорода в широком интервале температур при давлениях до 20 кбар, а также изучены некоторые кинетические особенности этих реакций.

Исследование условий образования и разложения гидрида проводилось резистометрическим методом на образцах размером $0,4 \times 1,5 \times 5,0$ мм электролитического хрома (Cr 99,9%) в атмосфере водорода высокого давления. Точность измерения температуры и давления, как и в (⁸), составляла $\pm 5^\circ \text{C}$ и $\pm 0,5$ кбар.

Для изучения кинетики разложения гидрида при атмосферном давлении электролитический хром в виде порошка с размерами зерен 0,05–0,10 мм гидрировали при $T = 275^\circ \text{C}$ и $P_{\text{H}_2} = 18,5$ кбар в течение 15 час., затем вместе с камерой высокого давления охлаждали до -50° . При этой температуре давление снижали до атмосферного, образец извлекали из камеры и помещали в силиконовую жидкость, температуру которой поддерживали постоянной. Выделяющийся при разложении гидрида водород собирался в стеклянную емкость с мерными делениями.

При резистометрических исследованиях применяли две различные процедуры: ступенчатое изменение давления при постоянной температуре и ступенчатое варьирование температуры в изобарических условиях. Координаты начала процессов образования и разложения гидрида определяли по началу дрейфа электросопротивления в течение часовых выдержек при постоянных значениях температуры и давления. Образование гидрида хрома сопровождается значительным (десятки процентов) увеличением, а разложение — уменьшением электросопротивления образца. Кинетика образования гидрида довольно вялая. На рис. 1 представлена кривая изменения сопротивления образца толщиной 0,4 мм в зависимости от времени выдержки при $P_{\text{H}_2} = 18,5$ кбар и $T = 276^\circ$. Из рисунка видно, что про-

процесс гидрирования массивного образца при этих условиях продолжается свыше 15 час. При температурах ниже 200° образование гидроксида хрома на массивных образцах практически не наблюдается. Разложение гидроксида протекает гораздо быстрее и раз начавшись проходит до конца при постоянных температуре и давлении. Так, при $T=250^{\circ}$ и $P_{H_2}=8,5$ кбар процесс разложения гидроксида полностью завершается за 30 мин.

На рис. 2 представлены кривые начала образования и разложения гидроксида хрома в координатах $T-P_{H_2}$. Различными символами обозначены

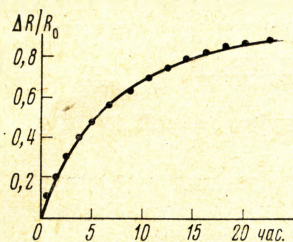


Рис. 1

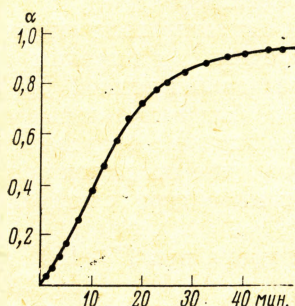


Рис. 3

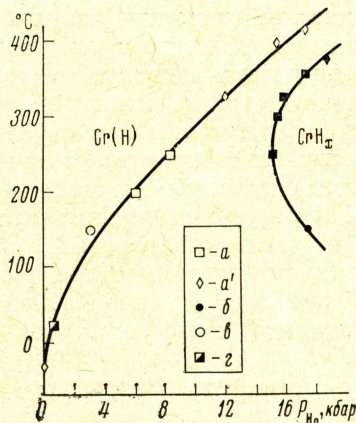


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость электросопротивления образца толщиной 0,4 мм от времени при образовании гидроксида. Параметры обработки $P=18,5$ кбар, $T=276^{\circ}\text{C}$

Рис. 2. Кривые образования и разложения гидроксида хрома в $T-P_{H_2}$ области. Темные значки — точки начала образования гидроксида, светлые — точки разложения: a — наши данные, полученные при изотермических процессах, a' — наши данные, полученные при изобарических процессах, b — данные ⁽⁶⁾ при изотермическом нагружении, b' — данные ⁽⁷⁾, разложение гидроксида, приготовленного электролитическим методом, z — вычисленное давление равновесия $2\text{Cr} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{CrH}$ ⁽⁷⁾

Рис. 3. Степень разложения гидроксида хрома $\text{CrH}_{1,00}$ (порошок с размерами зерен 0,05–0,1 мм) в зависимости от времени выдержки при $T=20^{\circ}\text{C}$ и $P=1$ атм.

экспериментальные точки, полученные при разных способах варьирования параметров T и P_{H_2} . Как и следовало ожидать, эти точки ложатся на плавные кривые. На график нанесены также экспериментальные данные из работ ^(6, 7) о давлении образования гидроксида хрома в контакте с водородом при 150°C и о давлении разложения при этой же температуре гидроксида, полученного электролитическим методом.

На рис. 2 видно, что вплоть до 400°C сохраняется значительный гистерезис между кривыми образования и разложения гидроксида. Так как скорость разложения на порядки выше скорости образования гидроксида хрома, то, по-видимому, кривая разложения близка к кривой термодинамического равновесия для реакции $\text{Cr}(\text{H}) + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CrH}_x$. Это подтверждается удовлетворительным согласием координат расчетной точки равновесия $T=25^{\circ}$, $P=700$ атм. ⁽⁷⁾ с участком экспериментальной кривой разложения при низких давлениях. Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов дало следующее выражение для кривой разложения

гидрида хрома (T , °C; P , кбар):

$$T = -0,84P^2 + 38,7P - 5,8.$$

В отличие от гидрида хрома, полученного электролитическим методом, который согласно (²,⁹) при атмосферном давлении кинетически устойчив при 20°, гидрид прямого синтеза начинает заметно разлагаться при $P = 1$ атм уже с $T = -30^\circ$. Однако скорость разложения при данной температуре весьма низка ($\sim 0,04$ см³ H₂/мин·г CrH). Это позволяет извлекать гидрид хрома, охлажденный до $T < -30^\circ$, из камеры высокого давления и исследовать кинетику разложения в атмосферных условиях.

На рис. 3 представлена кривая разложения гидрида хрома прямого синтеза состава CrH_{1,00±0,02}, помещенного в силиконовую жидкость при 20° C и атмосферном давлении. Гидрид был синтезирован из порошка хрома в результате выдержки в атмосфере водорода при $P = 18,5$ кбар и $T = 275^\circ$ C в течение 15 час. Разложение при комнатной температуре протекает быстро и практически полностью завершается за 3–4 часа.

Авторы благодарят А. Н. Грачева и К. А. Пересаду за постоянную помощь при подготовке и проведении экспериментов.

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
19 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Mueller, J. P. Blekledge, G. G. Libowitz, Metal Hydrides, N.-Y., 1968, Ch. 12–16.
² H. R. Khan et al., Math. Res. Bull., v. 9, 1191 (1974). ³ G. Wolf, Zs. phys. chem., Leipzig, B. 246, 403 (1971). ⁴ A. Knödler, Metaloberfl., v. 17, 161 (1963). ⁵ A. D. Stock, K. I. Hardcastle, J. Inorg. Nucl. chem., v. 32, 1183 (1970). ⁶ B. Baranowski, K. Bojarski, Roczn. Chem., v. 46, 525 (1972). ⁷ B. Baranowski, K. Bojarski, Roczn. Chem., v. 46, 1403 (1972). ⁸ Е. Г. Понятовский, В. Е. Антонов, И. Т. Белаш, ДАН, т. 229, № 2 (1976). ⁹ S. Randzio, K. Bojarski, Roczn. Chem., v. 48, 1375 (1974).