**Сиротина, Римма Александровна.**

## Взаимодействие интерметаллических соединений, образованных лантаноидами и скандием и металлами подгруппы железа, с водородом : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.01. - Москва, 1985. - 173 с. : ил.

## Заключение диссертациипо теме «Неорганическая химия», Сиротина, Римма Александровна

ВЫВОДЫ

1. Методами калориметрии растворения и калориметрии Кальве экспериментально изучена зависимость мевду величинами стандартных энтальпий образования интерметаллических соединений и ха -рактером их взаимодействия с водородом. Показано, что величина стандартной энтальпии образования интерметаллических соединений ЛВц » обратимо абсорбирующих водород вне зависимости от структурного типа и химической природы атомов А и В, превышает по абсолютной величине (120-130) кПд/моль.

Установлено, что величины стандартных энтальпий образова -ния интерметаллических соединений АВ2, кристаллизующихся в структурном типе McjCll^ , изменяются в пределах от -(20-30) бДе/моль ( А = Рг и В = Со , Fe ) до -(100-120)вДзк/моль ( А = Sm , Е1? , В = Ni ).В связи с этим характер взаимодействия водорода с интерметаллическими соединениями лантаноидов с Ft , СО , N i , кристаллизующимися в структурном типе фаз 1а-веса, изменяется в широких пределах, включающих как обратимую абсорбцию, так и реакцию гидрогенолиза, приводящую к образова -нию бинарного гидрида лантаноида и свободного металла.

2. Впервые на примере интерметаллического соединения СеСо2 экспериментально изучена реакция гидрогенолиза интерметаллических соединений. Показано, что в качестве промежуточного соединения на первой стадии реакции происходит образование рентгено-аморфного "моногидрида CeCOgHj^Q", который при дальнейшем взаимодействии с водородом вследствие гидрогенолиза разрушается с образованием стабильного гидрида церия СеН2 6 и металли -ческого кобальта.

3. Изучено взаимодействие с водородом двух полиморфных модификаций 2. (структурный тип MgN структурный тш )# Показано,что в случае

A поглощение водорода происходит по механизму обратимой абсорбции; взаимодействует с водородом с образова нием моногидрида X^-SeFei.&H^o , стабильного в изученном ин -тервале температур 300-800К, с энтальпией образования о = -(214,5-2,3) кДж/моль, соизмеримой с энтальпией образования бинарного гидрида скандия, ДИ|5сН^ = - 205 кПд/моль. Процесс взаимодействия Ад-ЗсРС/^М^о с водородом происходит обратимо подобно взаимодействию с водородом Л 3- 5с Fc ^ .

4. Изучено взаимодействие с водородом интерметаллических соединений Ьо N1 i5 и Се. С05 , обратимо поглощающих водород.Энтальпия реакций гидрирования,проходящих по обратимому механизму, изменяется в пределах -(20-40) кДж/моль Н2. Показано,что в области dl -раствора водорода в кристаллической решетке интерметаллических соединений Lid N15 и (М05 парциальная мольная энтальпия растворения уменьшается по абсолютной величине с ростом содержания водорода. Обнаружено,что в области фазового (dz^fi) перехода поглощение и выделение водорода происходит в 2 стадии. Предложен механизм,объясняющий это явление.

5. С использованием экспериментальных и литературных дан -ных были рассчитаны стандартные энтальпии образования четырех интерметаллических соединений, образующихся в системе L а - N i :

ДМ| Ьа N'l = -(47,2-1,5) кДд/моль;

AH|LaNiaM = -(62,5-2,7) кДж/моль;

Д W] La Ni5(K>> = -(82,7±3,5) кДд/моль;

Д Н^ bafMlS Ск>> =-(144Д±6,0) кДж/моль; трех интерметаллических соединений,образующихся в системе Се-Со:

ДИ|СеСог(^ в -(55,9-3,4) кДж/моль; ЩМ0Ъ[£) в -(76,6^5,0) нДж/моль;

AHjCeCosW шести интерметаллических соединений, относящихся к фазам Лавеса (структурный тип McjCu^ ): в -Ц9,5±4,9) кДж/моль;

XH^SmNi^) =~(I03,4±3,9) кДж/моль; AHJ E^Ni^W =-(II9,3±3,4) вДж/моль; AU^ArScFe,18^=-(I36,5±2,0) кДж/моль; А Н J СеРея (к.) = -(30,5^1,9) кДж/моль; д й^тьре^со = -(55,9±2,0) бДж/моль. 6. Определены энтальпии гидрирования пяти интерметаллических соединений: AHj^La Ni (к ) = -(I69,7±I,I) Kjfe/моль Н2, конечный состав liQNi H^gfc.

AH^haNistK.4) -(32,6^0,3) кДж/моль Н2,конечный состав

Ьа N15 Нб.о

АИ^СеС05(}<.>) в -(36,9-0,3) кДж/моль н2,конечный состав

СеСо5И2,б

AH^Xj-ScP^^ = -(30,2-0,4) кДж/моль Н2,конечный состав

AH^\a-ScFe(l^)=-(i56,0±I,2) КДж/моль н2,конечный состав

Ag-ScFe^.o и рассчитаны стандартные энтальпии образования четырех тернарных гидридов:

AHjLaNi Wwz W = -(294,9\*2,1) кДд/моль;

АИ0^ЬаМ|'5Иб,оН = -(24I,9±6,I) кДж/моль;

AH}Peft>$H\*,6fc}« -(199,5\*8,0) кДж/моль ;

AHfAg-SeFei^oWs -(214,5\*2,3) кДж/моль.