

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. акад.М.С.ОСИМИ

ГАФУРОВ БОБОМУРОД АБДУКАХОРОВИЧ

**СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БОРО- И
АЛЮМОГИДРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.04 – физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научные консультанты:
доктор химических наук, профессор
А.Бадалов;
доктор химических наук, профессор,
академик АН Республики Таджикистан
У.Мирсаидов

Душанбе - 2016

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	
СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРО - И АЛЮМОГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ	
1.1. Синтез и свойства борогидридов щелочных металлов.....	12
1.2. Термодинамические свойства $MВH_4$	17
1.3. Синтез и свойства борогидридов магния и щелочноземельных металлов.....	20
1.4. Синтез и физико-химические свойства борогидридов d-элементов.....	21
1.5. Синтез и физико-химические свойства борогидридов 4f-элементов.....	27
1.6. Синтез и физико-химические свойства борогидридов 5f-элементов.....	37
1.7. Синтез и свойства алюмогидридов щелочных металлов.....	40
1.8. Синтез и свойства алюмогидридов металлов магния и щелочноземельных металлов.....	47
1.9. Синтез и свойства алюмогидридов d- и f-элементов.....	48
1.10. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы.....	49

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВ И СИНТЕЗ БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	
2.1. Техника работы с комплексами гидридов бора и алюминия.....	54
2.2. Исходные вещества.....	54
2.2.1. Борогидриды щелочных металлов.....	54
2.2.2. Получение и очистка борогидридов магния, кальция и	

<i>стронция</i>	55
<i>2.2.3. Синтез борогидридов лантаноидов механохимическими методами</i>	56
<i>2.2.4 Синтез алюмогидридов щелочных металлов</i>	60
<i>2.2.5 Синтез алюмогидридов щелочноземельных металлов</i>	61
<i>2.2.6. Синтез алюмогидридов лантаноидов</i>	63
<i>2.3. Моделирование синтеза комплексных гидридов бора и алюминия</i>	64
ГЛАВА 3. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ, ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	
<i>3.1. Изучение процесса термического разложения борогидридов щелочных металлов - $MВH_4$</i>	75
<i>3.1.1. Термическое разложение борогидрида лития</i>	81
<i>3.1.2. Термическое разложение борогидрида натрия</i>	82
<i>3.1.3. Термическое разложение борогидрида калия</i>	83
<i>3.1.4. Определение схемы и термодинамики процесса разложения борогидридов щелочных металлов</i>	85
<i>3.1.5. Математическая и термодинамическая обработка результатов эксперимента</i>	94
<i>3.1.6. Термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов щелочных металлов</i>	96
<i>3.1.7. Анализ термодинамических свойств боро- и алюмогидридов щелочных металлов</i>	102
<i>3.1.8. Сравнительная оценка термодинамических свойств процессов разложения борогидридов щелочных металлов</i>	104
<i>3.1.9. Сравнительная оценка термодинамических свойств борогидридов щелочных металлов</i>	106
<i>3.1.10. Термодинамические характеристики алюмогидридов щелочных металлов</i>	114

<i>3.1.11. Сравнительный анализ термодинамических свойств боро- и алюмогидридов щелочных металлов.....</i>	118
3.2. Исследование процессов десольватации, разложения и термодинамических характеристик борогидридов элементов ПА подгруппы.....	122
<i>3.2.1. Исследование термической устойчивости тетрагидрофуранатов борогидридов элементов ПА подгруппы....</i>	122
<i>3.2.2. Исследования процессов десольватации и термического разложения тетрагидрофуранатов борогидридов элементов ПА подгруппы в равновесных условиях.....</i>	125
<i>3.2.3. Исследование процесса десольватации борогидридов элементов ПА подгруппы.....</i>	126
<i>3.2.4. Исследование процесса термического разложения борогидридов элементов ПА подгруппы.....</i>	137
<i>3.2.5. Определение схемы и термодинамические характеристики процесса десольватации тетрагидрофуранатов борогидридов элементов ПА подгруппы.....</i>	146
<i>3.2.6. Рентгенографическое исследование борогидридов, продуктов их пиролиза и определение схемы процесса термического разложения этих соединений.....</i>	148
<i>3.2.7. Термодинамические характеристики процесса термического разложения и индивидуальных борогидридов элементов ПА подгруппы.....</i>	152
<i>3.2.8. Сравнительная оценка термической устойчивости боро- и алюмогидридов IA и ПА подгрупп.....</i>	159
3.3. Термическое разложение и термодинамические характеристики процесса разложения индивидуальных борогидридов лантаноидов.....	165
<i>3.3.1. Исследование схемы процесса термического разложения борогидридов лантаноидов.....</i>	174
<i>3.3.2. Термодинамические характеристики процесса разложения индивидуальных борогидридов лантаноидов.....</i>	176

3.3.3. Системный анализ термодинамических свойств гексаборидов лантаноидов.....	178
3.3.4. Стандартные термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов лантаноидов.....	184
3.3.5. Стандартные термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов лантаноидов....	185
3.3.6. Стандартные термодинамические характеристики борогидридов лантаноидов.....	190
ГЛАВА 4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БОРО - И АЛЮМОГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ.....	193
4.1. Энергия кристаллической решётки алюмогидридов лантаноидов.....	194
4.2. Системный анализ энтальпии образования газообразных ионов лантаноидов.....	196
4.3. Системный анализ энтальпии образования борогидридов лантаноидов.....	198
4.4. Энергия кристаллической решетки борогидридов лантаноидов.....	200
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	205
ВЫВОДЫ.....	219
ЛИТЕРАТУРА.....	223

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Боро- и алюмогидриды металлов – одна из наиболее интересных и перспективных с познавательной и практической точек зрения областей энергоёмких веществ.

Особое своеобразие природы водорода, его способность к образованию соединений с различными типами связей: от ионных, ковалентных и водородных до металлических, проявляется в химии алюмо- и борогидридов металлов.

В 20-50-х гг. прошлого века борогидриды металлов еще являлись редкими экзотическими соединениями, и получить их в чистом виде было трудной проблемой синтетической химии.

В середине 20 в. некоторые ионные борогидриды производились в промышленном масштабе. Были разработаны эффективные способы получения борогидридов лития и натрия. Эти борогидриды успешно используются как восстановители в тонком органическом синтезе, как источники водорода в полевых условиях (борогидрид лития содержит 18% гидридного водорода), для получения полупроводников и плёночных покрытий. Значительная энергоёмкость обуславливает возможность применения $LiBH_4$ и $NaBH_4$ в качестве компонентов твёрдого ракетного топлива. Кроме того, будучи носителями BH_4 – группы, борогидриды металлов применяются для получения борводородов, карборатов, полигидроборатных и полиэдрических гидридных анионов и для легирования бором металлических поверхностей.

К настоящему времени из ряда боро- и алюмогидридов металлов хорошо изучены лишь солеобразные алюмо- и борогидриды щелочных металлов. Значительно в меньшей степени изучены алюмо- и борогидриды переходных металлов, что обусловлено трудностями получения и исследования этих чрезвычайно реакционноспособных и часто летучих соединений, которые бурно взаимодействуют с кислородом и влагой воздуха и отличаются относительно невысокой термической стабильностью.

Химия алюмо- и борогидридов переходных металлов, сравнительно с непереходными, значительно богаче и шире. Это обусловлено двойственной функцией и различной геометрией связей BH_4- и AlH_4- группы с атомом комплексообразователя. Ионы BH_4- и AlH_4- группы могут быть концевыми и мостиковыми - $H_2\mathcal{E}H_2$ (где $\mathcal{E} - B, Al$), с моно-, би- и тридентатными способами связи, а также близкими по строению и свойствам к аналогичной группе в молекуле диборана.

Общепринятые методы синтеза алюмо- и борогидридов щелочных металлов во многих случаях непригодны для синтезов алюмо- и борогидридов переходных металлов или не позволяют получить их в достаточно чистом состоянии. Большие затруднения обычно встречаются при выделении этих соединений из состава реакции и очистке.

Большой вклад в экспериментальную химию простых и комплексных гидридов металлов внесли советские химики В.И.Михеева, Н.К.Семененко, Т.Н.Дымова, Л.И.Захаркин, В.В.Гавриленко, Б.М.Булычев, В.В.Волков, Н.Т.Кузнецов, К.А.Солнцев, А.Ф.Жигач, Б.М.Михайлов и др.

В настоящей работе поставлена задача суммировать, систематизировать и обобщить наиболее значимые достижения по способам получения и идентификации боро- и алюмогидридов металлов с привлечением физико-химических методов анализа и исследования и установлению закономерности изменения свойств этих соединений по s-, p- и f-рядам элементов. Исследована термическая устойчивость, изучены процессы термического разложения и термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов металлов. Найдены перспективные способы получения алюмо- и борогидридов f-элементов.

Особый интерес представляет определение характеристик количественных (термодинамических, температурного интервала протекания) и качественных (обратимость, воспроизводимость, стабильность, стадийность) процесса термического разложения комплексных боро- и алюмогидридов (элементов IA и IIA

подгрупп и редкоземельных металлов), их сравнительный анализ в зависимости от природы анионов и катионов.

Целью и задачами диссертационной работы является развитие способов синтеза, изучение термической устойчивости, характера процесса термического разложения и определение термохимических характеристик боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA подгрупп и редкоземельных металлов (РЗМ). Установление закономерностей изменения термических и термодинамических характеристик изученных комплексных гидридов в пределах подгрупп и между подгруппами. Пополнение банка термодинамических величин химических соединений новыми данными.

В соответствии с поставленной целью в диссертационной работе решены следующие **задачи**:

- обобщены наиболее значимые достижения по синтезу и идентификации комплексных боро- и алюмогидридов металлов;
- осуществление целенаправленного синтеза, необходимого для разработки модельного синтеза боро- и алюмогидридов металлов;
- разработка оптимальных условий механохимического способа получения комплексных гидридов;
- определение термической устойчивости, схемы и термодинамических характеристик процесса термического разложения индивидуальных боро- и алюмогидридов IA и IIA подгрупп;
- определение схемы и термодинамических свойств процессов десольватации и термического разложения, также индивидуальных борогидридов РЗМ;
- определение и системный анализ термодинамических свойств гексаборидов РЗМ;
- сравнительный анализ термической устойчивости и термодинамических свойств боро- и алюмогидридов IA и IIA подгрупп;
- определение энергии кристаллической решётки боро- и алюмогидридов лантаноидов;

- системный анализ энтальпии образования газообразных ионов и борогидридов РЗМ.

Научная новизна работы заключается в:

- установлении механизма и разработке модельного синтеза боро- и алюмогидридов металлов;

- определении оптимальных условий механохимического способа получения комплексных гидридов;

- определении характера и термодинамических характеристик процесса термического разложения боро- и алюмогидридов IA, IIA подгрупп и РЗМ;

- разработке полуэмпирического метода оценки термодинамических характеристик гексаборидов РЗМ;

- получении наиболее полных сведений о термодинамических характеристиках гексаборидов лантаноидов и установлении закономерности изменения их в пределах ряда лантаноидов;

- получении наиболее полных величин термодинамических характеристик боро- и алюмогидридов IA, IIA подгрупп и РЗМ, в установлении характера изменения этих величин, как в пределах подгруппы, так и между подгруппами.

Практическая значимость диссертации заключается в установлении механизма и нахождении оптимальных условий синтеза боро- и алюмогидридов, в получении наиболее полных термодинамических характеристик комплексных гидридных соединений, которые пополнят банк термодинамических величин химических веществ новыми данными.

Основные результаты работы

Изучен ряд реакций образования и превращения боро- и алюмогидридов металлов механохимическим способом. Найдены оптимальные условия получения боро- и алюмогидридов 4f-элементов. Исследованы изменения и закономерности термодинамических характеристик $M^n(\text{ЭH}_4)_n$, где $n=1\div 3$; Э=B, Al. Определены энергии кристаллических решёток боро- и алюмогидридов металлов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- суммирование и обобщение современных достижений в области боро- и алюмогидридов металлов;
- разработка механохимического метода синтеза комплексных гидридов;
- разработка модельных синтезов AlH_3 , $MAIH_4$, $M(BH_4)_3$;
- результаты термодинамических характеристик комплексных гидридов бора и алюминия;
- энергетические характеристики боро- и алюмогидридов металлов;
- термический распад боро- и алюмогидридов металлов;
- результаты расчёта термодинамических характеристик комплексных гидридов и гексаборидов РЗМ.

Апробация работы. Отдельные результаты работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях, симпозиумах и семинарах:

международных: II, IV и V Международных конференциях «Водородная обработка металлов» (Украина, Донецк, 1998, 2004, 2007); «Химия и проблемы экологии» (Душанбе, 1998); «Благородные редкие металлы» (Украина, Донецк, 2000, 2003), IX, X и IX Международных конференциях «Hydrogen Mater. Scien. And Chemistry of Carbon Nanomaterials» (Украина, Крым, 2005, 2007, 2009); IX Inret. Conf. on Crystal Chem. of Internet. Compounds (Украина, Львов, 2005); XVI-XX Междунар. конф. по химической термодинамике в России (Россия, Суздаль, 2007, 2009, 2011; Москва, 2013; Н. Новгород, 2015); Междунар. конф. «Координационные соединения и аспекты их применения (Душанбе, 2009); 17th Inter. Conf. «Solid Comp. of transition elements» (France, Annency, 2010); VI и VIII Междунар. конф. «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, ТТУ, 2012, 2016); Vth Inter. Conf. «World Hydrogen Technol. Conven. WHTC-2013» (China, Shanhai, 2013); VIIth Inter. Conf. on Rare develop. and Applic. (China, Jiangxi, 2013); XIV, XV Междунар. конф. по термическому анализу и калориметрии в России (Россия, СПб, СПбГПУ, 2013, 2016); Euromat-2013 (Испания, 2013);

республиканских: «50-летие Института химии АН РТ» (Душанбе, 1996); «40-летия Таджикского технического университета» (Худжанд, 1996; Курган-

Тюбе, 1997); «40-летия химического факультета Таджикского государственного национального университета (ТГНУ)» (Душанбе, 1999); научный симпозиум «Актуальные проблемы спектроскопии» (Душанбе, ТГНУ, 2001); «Экологические проблемы и защита водных ресурсов» (Курган-Тюбе, 2002); «Водосберегающие технологии» (Душанбе, 2003); «Нумановские чтения» (Душанбе, 2009); «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, Таджикский технический университет (ТТУ), 2009, 2011); «Состояние и будущее энергетики Таджикистана» (Душанбе, ТТУ, 2009); «Проблемы современной координационной химии» (Душанбе, 2011); «2011 год – Международный год химии» (Душанбе, 2011).

Публикации. Результаты работы отражены в 76 научных публикациях, из которых 2 монографии, 21 статья в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, в международных журналах - Universal Journal of Chemistry, International Journal of Hydrogen Energy, NATO Scien. Peace and Secur. Series 1, одно изобретение, а также в материалах и тезисах 49 конференций.

Личный вклад автора заключается в обобщении значимых достижений в области комплексных боро- и алюмогидридных соединений IA, IIА подгрупп и лантаноидов, в нахождении способов и решении поставленных задач, применении экспериментальных и расчётных методов для достижения намеченной цели, обработке, анализе и обобщении полученных экспериментальных и расчётных результатов работы, также их публикации. Формулировке и составлении основных положений и выводов диссертации.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из четырёх глав, заключения, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 250 стр. компьютерного набора, включая 96 таблиц, 43 рисунка и 280 наименований литературных источников.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ

1.1. Синтез и свойства борогидридов щелочных металлов

Соединения $M\text{BH}_4$, где M^+ - катионы щелочных металлов, являются типичными координационными соединениями и по номенклатуре ИЮПАК называются тетрагидроборатами щелочных металлов, но в научной литературе чаще называются борогидридами щелочных металлов - $M\text{BH}_4$.

$M\text{BH}_4$ получают взаимодействием бинарного гидроксида $M\text{H}$ и галогенидами бора в среде органического растворителя [1-5]:



Получение борогидридов щелочных металлов подробно описано в научной литературе [1-10], поэтому в этом разделе мы излагаем некоторые особенности физико-химических свойств борогидридов щелочных металлов.

В таблице 1.1 приведены некоторые физико-химические свойства $M\text{BH}_4$.

Одной из важнейших характеристик борогидридов щелочных металлов является термическая устойчивость, связанная с практическим применением этих соединений.

Термическое разложение борогидридов в зависимости от природы щелочного металла может протекать в атмосфере водорода по одному из следующих двух стехиометрических уравнений:



По данным ряда авторов [21, 22], образование диборана или других газообразных борводородов при термическом разложении в инертной атмосфере и водороде не зарегистрировано. Термическая диссоциация борогидридов щелочных металлов протекает обратимо [22-25].

Физико-химические свойства $M\text{BH}_4$

Соединение	Молекулярная масса, у.е.	Содержание H^- , мас%	Плотность, кг/м^3 ($\times 10^{-3}$)	Показатель преломления, n_D^{22}	Поляризуемость BH_4^-
LiBH_4	21,760	18,50	0,666 [11]		
NaBH_4	37,843	10,65	1,074 [12-14] 1,08 [13] 1,04 [15]	1,547 [15] 1,542 [20]	0,406
KBH_4	53,951	7,47	1,11 [15] 1,175 [16, 17]	1,490 [15]	0,396
RbBH_4	100,332	4,02	1,71 [15] 1,771 [18] 1,93 [19]	1,487 [15] 1,483 [18, 20]	0,394
CsBH_4	147,762	2,73	2,11 [15] 2,361 [18] 2,43 [19]	1,498 [15] 1,496 [18, 20]	0,378

Термографические исследования показали, что борогидрид лития при нагревании до 700°C в среде водорода при атмосферном давлении претерпевает четыре превращения [21, 22]. Эндотермический эффект при $108\text{-}112^\circ\text{C}$ обратим и соответствует полиморфному превращению LiBH_4 . При $268\text{-}270^\circ\text{C}$ начинается плавление, а в интервале $380\text{-}500^\circ\text{C}$ наблюдается сложный эффект, соответствующий разложению вещества по уравнению (1.3) и плавлению гидрида лития, которое образуется в результате реакции. При повышении давления эти процессы хорошо разделяются.

Сложный состав газовых продуктов в процессе термического разложения в вакууме борогидрида лития был установлен в результате масс-спектрометрического исследования. Наряду с водородом в системе обнаружены также газообразные борводороды [22, 23].

На термограммах борогидридов натрия и калия наблюдаются два эндотермических эффекта, первый из которых не сопровождается разложением и соответствует полиморфному превращению. Температура этого эффекта, в отличие от второго, не зависит от давления. Второй эффект сопровождается выделением газа и описывается стехиометрическим уравнением (1.2).

Зависимость температуры разложения от давления водорода хорошо описывается уравнением



Энергетические характеристики процессов разложения солей MBH_4 , протекающих по уравнения (1.2), (1.3) и (1.4), приведены в таблице 1.2. В работе [26] изучена скорость разложения тетрагидроборатов калия и лития. Основная часть кривых термического разложения удовлетворительно описывается уравнением

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = k\sqrt{\tau},$$

где: α - степень разложения в долях единицы; τ - время, с; k - константа скорости реакции.

Термодинамические характеристики процессов терморазложения тетрагидроборатов щелочных металлов

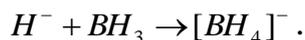
Соединение	t пл., °С	Устойчивость до t, °С	Расчетное уравнение	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG_T^0 , кДж/моль	Значения коэффициентов уравнения $\lg P_{H_2} = A - B/T$	
							А	В
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<i>LiBH₄</i>	275 [6]	275 [6]	1	-	-	193,8+21,9·10 ⁻² T [22]	-	-
	269 [21]	380 [21]	2	133,2 [24]	232,0 [25]	-103,2+15·10 ⁻² T [18, 19, 23]	12,47	9265
			3	117,0 [12]	-	99,9 [32]	-	-
				191,4 [25]	-	-	-	-
<i>LiBH₄</i> (ж)			2	119,9	207,0	58,3	-	-
<i>NaBH₄</i>	505 [27]	565 [27]	1	242,5 [25]	345,5 [25]	-190,7+21,6·10 ⁻² T [22]	8,58 [34]	7460 [34]
	498 [28]	615 [29]	2	-	-	-134,3+14,9·10 ⁻² T [22]	-	-
	515 [29]	595 [28]	3	146,7 [24]	-	130 [32]	-	-
<i>NaBH₄</i> (ж) [25]			1	169,4	239,2	98,1	-	-

Продолжение таблицы 1.2

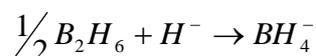
1	2	3	4	5	6	7	8	9
KBH_4	590 [30]	640 [30]	1	269,4 [25]	384,8 [25]	$-241,2+22,4 \cdot 10^{-2}T$ [22]	5,19	4975
	595 [31]	675 [31]	2	184,7 [24]	-	$-170,9+15,5 \cdot 10^{-2}T$ [18, 22]	-	-
	-	-	3	260 [25]	-	164,7 [24]	-	-
KBH_4 (ж) [25]	-	-	1	212,9	273,0	131,5	-	-
$RbBH_4$	-	600,0	2	-	-	-149,9 [18]	-	-
		[18, 35]	3	254,9 [25]	-	-	-	-
$CsBH_4$	-	600,0	2	-	-	-163,0 [18]	-	-
		[18, 35]	3	227,4 [24]	-	206,1 [24]	-	-
				310,6 [25]	-	-	-	-

1.2. Термодинамические свойства BH_4^-

Образование иона BH_4^- можно рассматривать (формально) как реакцию между кислотой и основанием Льюиса, в которой гидрид-ион отдаёт свою пару электронов в совместное обладание центральному атому молекулы акцептора и входит во внутреннюю координационную сферу:



С точки зрения квантовой механики BH_4^- -ион образуется за счёт sp^3 -гибридных орбиталей центрального атома бора. Эта sp^3 -гибридизация характеризуется тетраэдрическим расположением связей в пространстве. Методом электронной дифракции, а также расчётным путём [9, 10], определена длина связи $B-H$ в тетрагидридоборат(-1)анионе. Она составляет $0,127 \pm 0,004$ нм по [10] и $0,125 \pm 0,002$ нм по [9]. Путём теоретических расчётов термодинамических характеристик тетрагидридоборатов щелочных металлов А.Альтшуллер [9] вычислил теплоту образования BH_4^- -аниона из BH_3 и H^- , а также изменение энтропии и свободной энергии для этой реакции, которые оказались равными, соответственно: $\Delta H_f^0 = -315,6$ кДж/моль; $\Delta S_f^0 = 107,4$ Дж/град·моль; $\Delta G_f^0 = -280$ кДж/моль. По данным этого же автора энтропия, свободная реакция и теплота реакции



составляют $\Delta S_f^0 = 35,9$ Дж/град·моль; $\Delta H_f^0 = -257,1$ кДж/моль; $\Delta G_f^0 = -242,4$ кДж/моль.

Термодинамические константы показывают, что образование BH_4^- из борана (диборана) и гидрид-аниона протекает с выделением значительного количества энергии, что обуславливает сравнительно высокую устойчивость тетрагидридоборат(-1)-аниона по сравнению с другими гидрид-ионами. Устойчивость солей комплексных гидридов зависит не только от сродства к электрону элемента, входящего в состав аниона, но и от акцепторной силы иона металла. Например, тетрагидридобораты щелочных металлов довольно стабильны, так как ионы

щелочного металла не могут конкурировать с группой BH_3 в «борьбе» за обладание электроном гидрид-аниона.

Ниже приведены энергии образования и ряд термодинамических функций борогидридов щелочных металлов (таблицы 1.3 и 1.4).

Таблица 1.3

Термодинамические параметры MBH_4

Соединение	$-\Delta H_f^0$, кДж/моль	ΔS_f^0 , Дж/моль·К	$-\Delta G_f^0$, кДж/моль
$LiBH_4$	184,3 [28]	76,5 [30]	128,5 [30]
	187,2 [29]	75,8 [33, 34]	141 [27]
	193,9 [30]	-	-
$LiBH_4$ (ж) [27]	211±10	45	127
$NaBH_4$	183,2 [24]	101,2 [33]	119,5 [24]
	201,9 [26]	99,0 [27]	126,2 [30]
	190,6 [30, 31]	101,4 [31, 35]	122 [27]
	186,5±5 [27]	102,2 [36]	-
$NaBH_4$ (ж) [27]	169±5	79	103
KBH_4	242,4 [9]	106,5 [30, 31]	183,9 [24]
	240,3 [26]	108 [27]	161,8 [30]
	228,7 [29, 32]	-	148±5 [27]
	239 [27]	-	-
KBH_4 (ж) [27]	213±5	70	132
$RbBH_4$	246,6 [9, 31]	120,8 [30]	179,7 [30]
	240,3 [26]	118,8 [31]	134 [27]
	243 [27]	122 [27]	-
$RbBH_4$ (ж) [27]	208	65	157
$CsBH_4$	263,3 [9, 31]	133,8 [30]	200,6 [24]
	243,7 [26]	126,6 [31]	192,3 [30]
	241 [27]	132 [27]	138 [27]
$CsBH_4$ (ж) [27]	211	95	162
$FrBH_4$ (ТВ) [27]	245	136	139
$FrBH_4$ (ж) [27]	214	100	170

Значения свободной энергии Гиббса (Дж/моль) реакций образования MBH_4

MBH_4	Т, К	ΔG_T реакции $\frac{1}{2}M + \frac{1}{2}B + H_2 \rightarrow \frac{1}{2}MBH_4$	Т, К	ΔG_T реакции $\frac{1}{2}MH + \frac{1}{4}B_2H_6 \rightarrow \frac{1}{2}MBH_4$
$LiBH_4$	298-452	-97080+109,5 Т / ± 1254 /	298-1000	-56221+21,7 Т / ± 7942 /
$LiBH_4$	454-863	-99776+115,4 Т / ± 4180	-	-
$NaBH_4$	298-371	-95427+108,2 Т / ± 1254 /	298-854	-71917+18,0 Т / ± 7106 /
$NaBH_4$	371-854	-97728+114,4 Т / ± 4180 /	-	-
KBH_4	298-336	-114950+112,3 Т / ± 2508 /	298-996	-91249+22,4 Т / ± 10450 /
KBH_4	336-996	-116538+116,9 Т / ± 6270 /	-	-
$RbBH_4$	298=312	-123310+112,4 Т / ± 25080 /	298-1066	-103329+26,7 Т / ± 41800 /
$RbBH_4$	312-1066	-124564+117,0 Т / ± 37620 /	-	-
$CsBH_4$	298-302	-131670+112,4 Т / ± 25080 /	298-1137	-110352+27,6 Т / ± 41800 /
$CsBH_4$	302-1137	-132924+117,0 Т / ± 37620 /	-	-

1.3. Синтез и свойства борогидридов магния и щелочноземельных металлов

Известно большое количество работ и патентов, где описываются различные способы получения борогидрида магния и щелочноземельных металлов - $M(BH_4)_2$ [2, 9, 37-45].

Борогидриды ПА группы обычно получают взаимодействием $MВН_4$ с галогенидами ПА группы обменной реакцией [37-45].

Борогидрид магния – белоснежный сыпучий порошок, гигроскопичный, с запахом диборана; на воздухе заметно гидролизуется, бурно реагирует с водой [46]. Борогидрид магния существует в двух кристаллических модификациях: $\alpha - Mg(BH_4)_2$ имеет тетрагональную ($\alpha = 13,59$; $c = 16,51 \text{ \AA}$), $\beta - Mg(BH_4)_2$ - кубическую гранецентрированную решетку ($\alpha = 15,5 \text{ \AA}$). Температура полиморфного перехода 186°C . Плотность α -модификации $0,989 \text{ г/см}^3$ [47].

При нагревании до $304-314^\circ\text{C}$ наблюдается плавление с одновременным разложением. Повышение давления до $1 \cdot 10^3 \text{ кПа}$ [22] не изменяет температуру разложения. В интервале температур $402-406^\circ\text{C}$ фиксируется эндотермическое превращение, относимое к разложению гидроида магния. Сублимация борогидрида магния наблюдается в вакууме и при нагревании до $230-290^\circ\text{C}$.

Методом сравнительного расчета вычислены стандартная энтальпия и свободная энергия образования борогидрида магния – $211,5$ и $86,1 \text{ кДж/моль}$, соответственно [24].

Борогидриды металлов подгруппы кальция – вещества бесцветные, кристаллические. Плотность борогидрида кальция по данным пикнометрического измерения $1,12 \text{ кг/м}^3$, а по данным аргонового метода – $1,13 \text{ кг/м}^3$ [40]. При комнатной температуре в сухом воздухе $Ca(BH_4)_2$ вполне устойчивое. Термическое разложение начинается при около 320°C [40], а при $360-375^\circ\text{C}$, не достигая плавления, идет с интенсивным газовыделением.

Борогидрид стронция ($\rho = 1,76 \text{ кг/м}^3$) устойчив до $410-420^\circ\text{C}$ [41, 42].

Борогидрид бария плавится с незначительным разложением при температуре 385°C, интенсивно разлагается при 500°C [43].

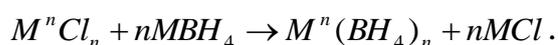
Методом сравнительного расчета (МСР) определены значения стандартных энтальпий (ΔH_f^0 , кДж/моль) и свободной энергии Гиббса (ΔG_f^0 , кДж/моль) образования борогидридов щелочноземельных металлов, ΔH_p^0 и ΔG_p^0 их разложения на составляющие гидриды [24].

Термодинамические характеристики борогидридов ПА группы, определённые методами тензиметрии и калориметрии, приведены в работах [48, 49].

1.4. Синтез и физико-химические свойства борогидридов d-элементов

Первым, наиболее распространенным способом получения борогидридов переходных металлов можно считать реакцию алкоксидов или их алкильных соединений с дибораном [28]. Тем не менее, у всех способов получения борогидридов металлов, использующих диборан, имеется один общий и существенный недостаток: до конца реакция не доходит, что приводит в конечном итоге к загрязнению получаемых борогидридов продуктами частичного замещения. Кроме того, проведение реакций с дибораном является опасным, так как он высоко токсичен и легко взрывается, смешиваясь с воздухом. Диборан также является легко летучим и имеет низкую температуру сжижения ($T_{\text{кип.}} = -92^\circ\text{C}$), поэтому при работе с ним также возникают определенные сложности.

Наиболее общим и удобным методом получения борогидридов переходных металлов считается реакция обмена борогидридов алюминия с их галогенидами или с борогидридами щелочных металлов. Важным фактором в таком процессе является подбор растворителя:

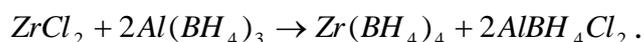


Действительно, протекание реакции может быть определено отношениями растворимости продуктов и реагентов, а также выбором растворителя и его

донорной силой. Высокая донорная сила ускоряет взаимодействие, но может привести к образованию сольватированных борогидридов d-элементов.

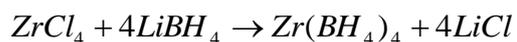
Так как свойства 3d-, 4d- и 5d- борогидридов металлов сильно не отличаются, и некоторые из них известны только в растворе, поэтому нами рассмотрен синтез и некоторые свойства борогидридов d-элементов, являющихся типично ковалентными соединениями.

Борогидрид циркония обычно получают по реакции фторцирконата калия с борогидридом алюминия [50]. Борогидрид алюминия с тетрахлоридом циркония также образует $Zr(BH_4)_4$ [10]



Однако при разделении полученной смеси продуктов возникают трудности. Реакция не протекает с фторидом циркония. Также реакцией обмена борогидрида щелочного металла и хлорида циркония получены образцы $Zr(BH_4)_4$ с дальнейшей отгонкой $Zr(BH_4)_4$ в вакуумной среде и охлаждении в ловушках с фракционной конденсацией пара [10].

Всесторонне изучен процесс синтеза борогидрида циркония без растворителя по следующей реакции:



Выявлены наиболее рациональные параметры образования данного продукта и влияние некоторых факторов на количественный выход $Zr(BH_4)_4$ [51].

Для ИК-спектров газообразного борогидрида циркония характерны три группы полос: в области деформационных колебаний BH_2 , равной 1200 см^{-1} , в области валентных колебаний В-Н, в пределах $2100\text{-}2600\text{ см}^{-1}$. Выявленные полосы поглощения относятся к колебаниям концевых ($2400\text{-}2600\text{ см}^{-1}$) и мостиковых ($2100\text{-}2210\text{ см}^{-1}$) атомов водорода. В ИК-спектрах растворов $Zr(BH_4)_4$ в различных видах растворителей также выделены две системы полос $2400\text{-}2600$ и $2100\text{-}2200\text{ см}^{-1}$, которые можно отнести к колебаниям «концевых» и «мостиковых» атомов водорода [52, 53].

С помощью рентгеновских лучей и дифракции электронов [54] в газовой фазе выявлено, что молекула борогидрида циркония имеет тетраэдрическую форму, образованную тридентатными BH_4 -группами (рисунок 1.1). Атом циркония расположен в центре 12 мостиковых атомов водорода, или же кубо-октаэдрической, либо в икосаэдроздрической форме.

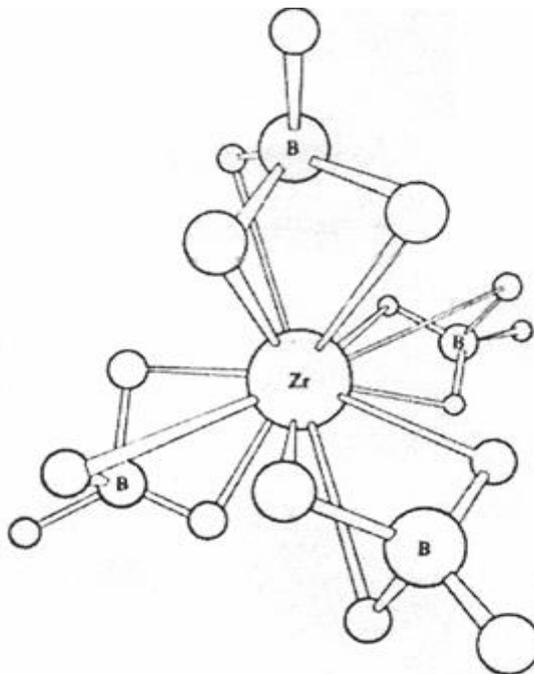


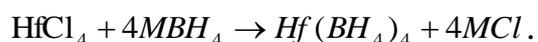
Рисунок 1.1. Структура борогидрида циркония.

Методами ИК-спектроскопии в сочетании с низкотемпературным ДТА изучены бинарные системы борогидрида циркония с ТГФ, толуолом, бензолом, циклогексаном и диоксаном. Отмечено, что фазовые диаграммы для бинарных систем $Zr(BH_4)_4$ с малополярными и неполярными растворителями являются простыми эвтектическими [55].

Борогидрид серебра. Имеются указания о получении $AgBH_4$ взаимодействием борогидридов щелочных металлов с перхлоратом серебра в эфирном растворе при низких температурах [2, 10]. Аммиакат борогидрида серебра $AgBH_4 \cdot 2NH_3$ получается по обменной реакции между $NaBH_4$ и оксидом серебра в водном аммиаке при $-42^\circ C$ [2, 10].

При реакции борогидрида кальция с хлоридом серебра и метилдифенилфосфином в тетрагидрофуране удалось получить борогидрид трис(метилфенилфосфин) серебра – $(PPh_2Me)_3AgBH_4$, который по данным ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа содержит монодентатную группу BH_4 с нелинейным водородным мостиком [56].

Борогидрид гафния. $Hf(BH_4)_4$ синтезирован взаимодействием борогидрида натрия с фторгафнатом – HfF_4 при обычной температуре [50]. Борогидриды щелочных металлов взаимодействуют с тетрахлоридом гафния по реакции:



Борогидрид гафния был выделен из продуктов реакции отгонкой в вакуумной среде и в охлажденных ловушках фракционной конденсацией. Полученное соединение представляет из себя правильно образованные кристаллы с температурой кипения, равной $118^\circ C$ и температурой плавления - $29^\circ C$ [50] (рисунок 1.2).

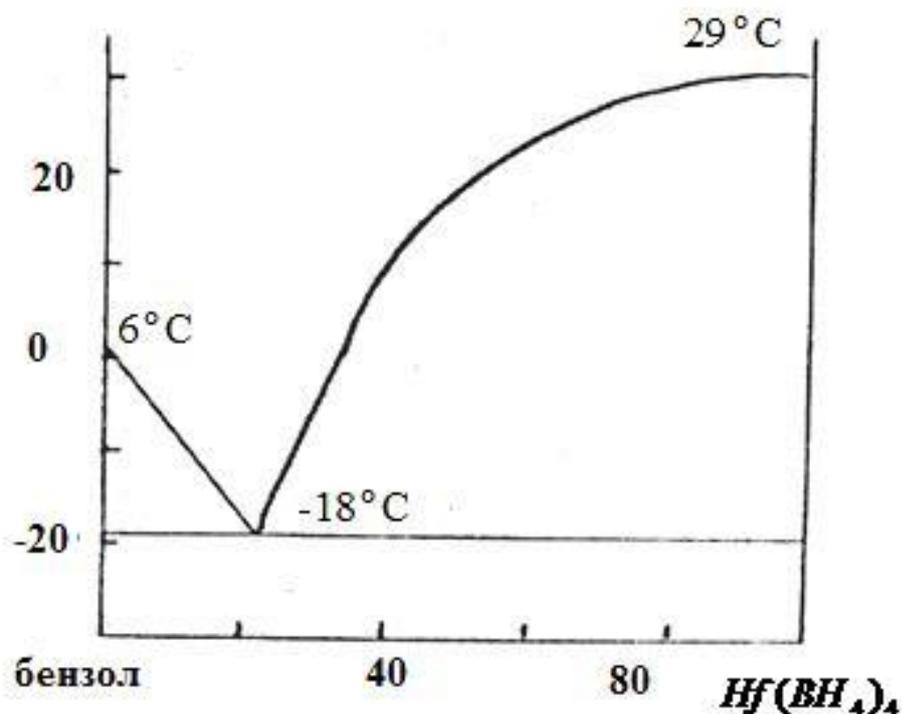


Рисунок 1.2. Система $Hf(BH_4)_4$ - бензол.

В работах [52-54] на основе анализа ИК-спектров борогидрида и бородейтерита *Zr* и гафния предположена тридентатная связь борогидридных групп. Отличительной характеристичной чертой КР-спектров являются пучки КР около 500 см^{-1} , сильно поляризованные, которые можно отнести к пульсирующей модели $Hf(BH_4)_4$.

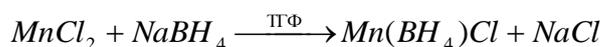
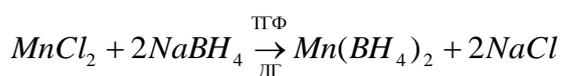
При исследовании ЯМР-спектров твердых борогидридов гафния и циркония были идентифицированы два движущих внутримолекулярных процесса. Однако не обнаружено проявлений различий концевых и мостиковых атомов водорода [2, 10].

Структура борогидрида циркония аналогична по своей структуре борогидриду гафния [2, 10]. Борогидридная группа связана тридентатно и атомы бора образуют завершённый тетраэдр вокруг центрального атома гафния.

Методом дифференциально-термического анализа исследована бинарная система состава бензол - борогидрид гафния, имеющая эвтектику с температурой плавления -28°C и содержанием бензола 75 моль% (рисунок 1.2) [50].

Состав индивидуальных борогидридов и гидридных соединений со смешанными лигандами d-переходных металлов приведены в таблице 1.5.

Борогидрид марганца (II) $Mn(BH_4)_2$ получен взаимодействием его хлорида $NaBH_4$ в ТГФ и диглиме [64]:



Светло-желтые кристаллические продукты: $Mn(BH_4)_2 \cdot \text{ТГФ}$ ($n=0,5\div 5$), $Mn(BH_4)Cl \cdot 2\text{ТГФ}$, $Mn(BH_4)_2 \cdot \text{ДГ}$ идентифицировали по элементному анализу и ИК-спектрам [64].

Таблица 1.5

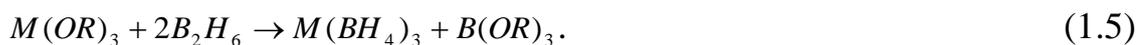
Индивидуальные борогидриды и соединения со смешанными лигандами d-переходных металлов

3d	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	$Ti(BH_4)_3$ [50]	$V(BH_4)_3$ [28]	$Cr(BH_4)_3$ [28]	$Mn(BH_4)_2$ [28]	$Fe(BH_4)_3$ [28, 56]	$Co(NH_3)_6(BH_4)_3$ [57]	$Ni(NH_3)_6(BH_4)_2$ [58]	$(R_3P)CuBH_4$ [59]
4d	Zr	Nb	Mo	Ru	Rh	Pd	Ag	
	$Zr(BH_4)_4$ [50, 51]	$Cp_2NB(BH_4)_2$ [55]	$Cp_2MO(BH_4)_2$ [60]	$CpRu(PR_3)_2BH_4$ [61]	$RhCoBH_4L_2$ [53]	$R_3PPdHBH_4$ [62]	$AgBH_4(PPh_2Me)_3$ [53]	
5d	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
	$Hf(BH_4)_4$ [50]	Известен в растворе ДМЭ [61]	Известен в растворе ДМЭ [56]	Известен в растворе ДМЭ [56]	-	$IrBH_4CoL_2$ [63]	-	Существует при 120°C [2]

В ИК-спектре ТГФ раствора и твердого комплекса, снятом в вазелиновом масле, проявляются характерные полосы поглощения концевых В-Н связей BH_4^- -группы с максимумом при 2355 см^{-1} и две узкие полосы, характерные для мостиковых М-Р-В связей BH_4^- -группы с максимумами при 2220 и 2110 см^{-1} . Политерма растворимости $Mn(BH_4)_2$ – ТГФ показывает на кристаллизацию пентасольвата $Mn(BH_4)_2 \cdot 5ТГФ$, который при 5°C инконгруэнтно плавится и переходит в трисольват $Mn(BH_4)_2 \cdot 3ТГФ$ [65].

1.5. Синтез и физико-химические свойства борогидридов 4f-элементов

Борогидриды лантаноидов были получены впервые в среде тетрагидрофурана (ТГФ) действием избытка диборана на алкоголяты лантаноидов [66]:



Реакцию не удалось осуществить в среде диэтилового эфира. Борогидриды лантаноидов в виде сольватов $Ln(BH_4)_3 \cdot nТГФ$ осаждают из послереакционного раствора. Полученные данным методом борогидриды Ln (где Ln – лантаноид) могут содержать примеси продуктов неполного замещения, поскольку реакция (1.5) практически не завершается и до конца не доходит. Выделение чистых $Ln(BH_4)_3$ и их десольватация не происходит при термовакуумной сушке. При температуре свыше 200°C соединения способны разлагаться, вследствие разрушения гидридных связей.

Другой способ получения борогидридов лантаноидов основывается на реакции обмена хлоридов Ln с $LiBH_4$ в среде тетрагидрофурана. Данный способ является сложным в выполнении, в нём в первую очередь образуются хлорборогидриды $M(BH_4)_{3-n}Cl_n$ [67-70]:



При термическом разложении хлорборогидридов Ln возможно получение

триборогидридов некоторых лантаноидов. Сильно осложнен синтез хлорборогидридов Ln обменными реакциями [71], так как наблюдается большая растворимость $LiCl$ в ТГФ. После проведения реакции послереакционный ТГФ-раствор подвергается глубокому упариванию при одновременном добавлении бензола для удаления $LiCl$.

Основная масса $LiCl$ при этом осаждается в связи с уменьшением растворимости при нагревании и ее отфильтровывают. Хлорборогидрид Ln высаливают эфиром из сильно упаренного раствора, затем промывают и сушат. В полученном продукте присутствует $LiCl$, однако примесь которого возможно свести к минимуму путем повторения несколько раз вышеописанных операций.

Хлорборогидриды Ln способны при нагревании превращаться в желто-оранжевые хлорборогидриды [72] состава $LnCl(BH_4)_2$, где $Ln = Sm, Gd, Tm$. Имеются также сведения, что хлорборогидриды Yb, Dy, Ho и Er генерируют борогидриды $Ln(BH_4)_3$ при нагревании в интервале температур 120-160°C в виде трудно кристаллизуемых маслянистых соединений, причем выявлено, что образование этих соединений с увеличением атомного веса Ln возрастает. Были получены с низким выходом борогидриды: для $Dy=3\%$, $Ho=36\%$, $Er=37,5\%$ [67].

О.В.Кравченко и др. [73] впервые взаимодействием ТГФ-растворов соответствующих борогидридов с аммиаком синтезировали аммиакаты борогидридов скандия, иттрия и лантана.

В.Д.Махаев и др. [74] выявили, что такие ДМЭ-комплексы иттрия и скандия растворяются в диэтиловом эфире. При нагревании под давлением около 100 Па указанных веществ авторами были получены летучие $Ln(BH_4)_3 \cdot ДМЭ$. В молекуле $Y(BH_4)_3 \cdot ДМЭ$, согласно структурному определению, образуются полимерные цепи, в которых мостиковыми BH_2 - группами сшиты фрагменты $Y(BH_4)_3$.

У.М.Мирсаидовым впервые взаимодействием хлорида эрбия с борогидридом натрия в среде ТГФ был получен бистетрагидрофуранат борогидрида эрбия [75, 76]. Также были исследованы некоторые свойства борогидрида эрбия.

В работе [76] в качестве растворителя был выбран пиридин, поскольку в нём сравнительно высоко растворяется NaBH_4 (при 0-20°C около 7-8 мас%), заметно хорошо растворяются хлориды лантаноидов и практически не растворяется хлористый натрий. Полученные результаты о растворимости трех солей позволяют предполагать возможность протекания обменной реакции:

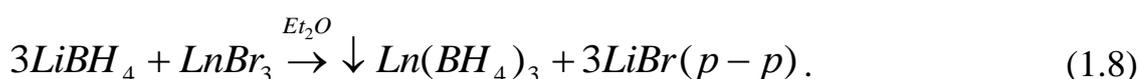


в результате чего образуется борогидрид лантаноида.

Реакция протекает совмещением прозрачных пиридиновых растворов при обычной температуре или исходя из твердых LnCl_3 и NaBH_4 [76, 77].

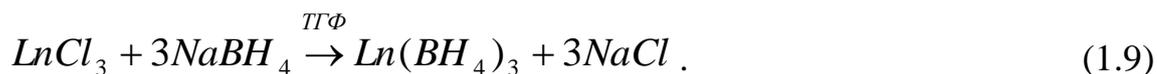
В работах [76, 77] для обменной реакции получения борогидридов f-элементов был выбран диглим, так как в нём отмечена сравнительно высокая растворимость NaBH_4 , заметная растворимость хлоридов лантаноидов, а NaCl практически не растворяется. При совмещении прозрачных ДГ-растворов LnCl_3 и NaBH_4 отмечается выпадение осадка в составе NaCl и борогидрида лантаноида, таким же способом были получены смеси NaCl с трисдиглиматами борогидридов гольмия и диспрозия [9, 10, 76, 77].

Реакцию LnBr_3 с LiBH_4 проводят при комнатной температуре в среде диэтилового эфира согласно уравнению:



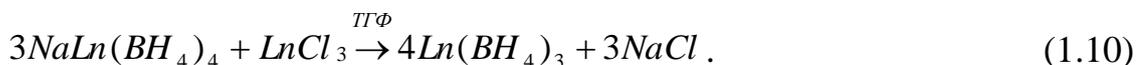
Смешивали раствор LnBr_3 с прозрачным раствором LiBH_4 . Количество растворителя изменяли от 400 до 800 мл, а мольное отношение реагентов $\text{LnBr}_3 \cdot \text{LiBH}_4$ - от 1:3 до 1:5. Полученную реакционную смесь в течение 0,5-1,0 ч. перемешивали. Об окончании реакции судили по отсутствию в жидкой фазе лантаноида. Раствор бромида лития отстаивали до прозрачности и декантацией отделяли от осадка. Выпавший осадок несколько раз промывали эфиром для удаления остатков LiBr и сушили в вакууме при 60-70°C. Таким методом, были синтезированы $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ и $\text{Er}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ [76, 77].

В химии борогидридов металлов ТГФ является эффективным растворителем. Были выполнены предварительные опыты взаимодействия в ТГФ соединений LnCl_3 и NaBH_4 , результаты опытов показали постепенное (в течение 15-30 часов) накопление борогидрида Ln в растворе и уменьшение содержания хлора. В данном процессе отмечается практически полная нерастворимость одного из реагентов (NaBH_4) и продуктов реакции (NaCl) в ТГФ.



Полученные растворы $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ обычно содержали примеси натрия и хлора. Удалось добиться практически полного исчезновения хлора при значительном увеличении избытка NaBH_4 в послереакционном растворе. Возможно, при некотором избытке NaBH_4 и не большой поверхности его взаимодействия с раствором, замещение хлора на борогидридный анион в хлориде РЗМ происходит не полностью и в конечном продукте присутствуют примеси галоидпроизводного $\text{Ln}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}$.

Присутствие в послереакционном растворе натрия указывает, возможно, на параллельное образование неустойчивых комплексов $\text{NaLn}(\text{BH}_4)_4$. Авторы работ [9, 10, 74-77] для удаления примесей натрия в раствор $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$, отделенный от осадка, прибавляли рассчитанное количество ТГФ-раствора LnCl_3 , согласно уравнению:



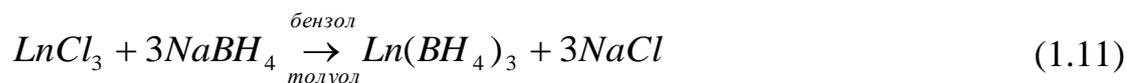
Такой прием при синтезе борогидридов La , Ce , Vb , Nd и Tm освободиться от примесей не позволяет. Эфиром высаливали NaBH_4 , и упариванием эфир-тетрагидрофуранового раствора получали борогидрид Ln . Путем повторной кристаллизации из ТГФ первично выделенных кристаллов $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{ТГФ}$ [76, 77] было также достигнуто полное удаление примесей хлора и натрия.

Из послереакционных ТГФ-растворов выделение борогидридов Ln проводят кристаллизацией при обычной температуре и отгонке в вакууме

растворителя или же при температуре кипения раствора примерно 65-66°C и атмосферном давлении.

В обоих случаях получены трис- и бистетрагидрофуранаты $Ln(BH_4)_3 \cdot 2ТГФ$ и $Ln(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$.

Установлено, что хлориды легких лантаноидов La , Ce , Pr и Nd способны реагировать в среде ароматического растворителя с $NaBH_4$, образуя несольватированные борогидриды РЗМ [9, 10, 76, 77]



при избытке $NaBH_4$ 10-15% и достаточно интенсивном перемешивании реакция проходит уже при температуре 40°C с количественным выходом борогидрида Ln .

В литературе известно большое количество анионных борогидридных комплексов с общей формулой $M'_k[M(BH_4)_4]^{k-}$. Основными атомами комплексообразователя в них могут являться Hf ($n=5$), Al ($n=4$) [78, 79], внешнесферными катионами M'_k – однозарядные органические катионы или щелочные металлы.

Изучено взаимодействие Bu_4NBH_4 с $Ln(BH_4)_3 \cdot 2ТГФ$ (Bu – бутиламмоний, $Ln = La, Pr, Nd$) в среде бензола. Разработаны способы получения комплексов $Bu_4N[Ln(BH_4)_4 \cdot ТГФ]$ и $(Bu_4N)_2[Ln(BH_4)_5]$. Bu_4NBH_4 получали взаимодействием Bu_4NBr и $NaBH_4$ в среде бензола. Чистота продукта более 99% [78, 79].

У.М.Мирсаидовым и сотр. [80-83] изучены равновесия в системах $Ln(BH_4)_3 - ТГФ$ в большом температурном интервале, определены составы кристаллизующихся твердых фаз. В таблице 1.6 приведены значения растворимости борогидридов лантаноидов. Из таблицы 1.6 видно, что растворимость $Ln(BH_4)_3$ повышается с ростом температуры.

В работах [80-91] изучена растворимость борогидридов f-элементов в тройных системах и в системах $Ln(BH_4)_3 - ТГФ$ с участием борогидридов щелочноземельных и щелочных металлов.

Растворимость борогидридов лантаноидов в тетрагидрофуране, мас%
(изотермический метод)

№ п/п	Элемент	Порядковый номер	0°С	10°С	20°С	30°С	40°С	50°С
1	Лантан	57	-	2,1	2,3	-	-	-
2	Церий	58	-	-	-	-	-	-
3	Празеодим	59	5,1	-	6,2	-	7,8	-
4	Неодим	60	5,1	6,3	7,8	11,5	-	15,0
5	Самарий	62	6,1	7,9	8,6	13,1	17,4	-
6	Европий	63	4,1	6,3	6,8	8,0	10,1	-
7	Гадолиний	64	5,6	6,1	6,3	6,7	9,9	13,9
8	Тербий	65	-	-	6,2	-	9,2	11,9
9	Диспрозий	66	4,7	5,6	6,0	7,0	8,5	10,5
10	Гольмий	67	3,1	-	5,8	-	9,3	13,3
11	Эрбий	68	4,0	5,0	5,7	6,8	8,2	9,3
12	Тулий	69	3,1	-	4,6	-	7,7	9,8
13	Иттербий	70	4,4	-	5,5	6,1	8,5	10,2
14	Лютеций	71	-	-	8,6	-	11,56	14,3

Термическая устойчивость бис- и тристетрагидрофуранатов борогидридов лантаноидов, а также несольватированных борогидридов легких лантаноидов изучена с применением метода дифференциально-термического анализа (ДТА). Чистота полученных препаратов $M(BH_4)_3$ достигла 99%.

Термоволюмограммы несольватированных $La(BH_4)_3$ и $Ce(BH_4)_3$ различны между собой большой термической устойчивостью и их разложение протекает в одной стадии при 261 и 253°С, соответственно. На термограммах сольватов проявление этих эффектов практически полностью совпадает с температурой последних эффектов [76, 77].

На термограмме тристетрагидрофураната борогидрида гадолия хорошо просматриваются два эффекта. Очень глубокий эффект в области температур 80-164°C связан с потерей большой части ТГФ и является эндотермическим, который затем переходит в эффект распада, и является уже экзотермическим [76, 77].

Три эффекта отмечаются на термограмме $Er(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$: два эффекта эндотермических - в области температур 80-88 и 137-200°C – связаны с потерей ТГФ. Третий эффект отмечен экзотермическим пиком при 280-317°C с полным разложением веществ и бурным выделением газа [76, 77].

Термограммы бис- и тристетрагидрофуранатов борогидридов остальных РЗЭ аналогичны приведенным: термическое разложение происходит в двух стадиях и аналогично наблюдаемому для борогидридов Dy , Gd и Er [77, 92].

Можно констатировать, что результаты исследования термической устойчивости сольватированных и десольватированных борогидридов лантаноидов цериевой подгруппы и отмечаемые на термограммах эффекты получены в неравновесных условиях. Границы температур эргоэффектов находятся в прямой зависимости от скорости нагрева исследуемых образцов и могут быть различны на 100-150°C.

А.Б.Бадаловым с сотрудниками проведены серии работ [92-97], посвященных исследованию процесса термического разложения и определению термодинамических характеристик сольватированных борогидридов лантаноидов. Исследования были проведены методом тензиметрии с мембранным нульманометром. Преимущество данного метода заключается в том, что возможно проводить изучение гигроскопичных и легкоокисляемых соединений, а также замедленных процессов. При использовании этого метода не ограничено время достижения равновесия.

Результаты этих исследований подтвердили данные ДТА о одноступенчатом процессе термического разложения несольватированных борогидридов и двухступенчатом характере процесса десольватации тристетрагидрофуранатов борогидридов лантаноидов. При этом, по сравнению с данными ДТА, интервалы температур протекания всех стадий изучаемых в равновесных условиях процессов

смещаются в области более низких температур на 50-60°C. Следовательно, появляется возможность синтезирования несольватированных борогидридов лантаноидов.

Известно [98], что соединение $Y(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ имеет орторомбическую ячейку (пр.гр. $P_{всп}$; $d = 9,314 \text{ \AA}$; $c = 14,597 \text{ \AA}$; $b = 14,54 \text{ \AA}$) и является аналогом $Gd(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ (рисунок 1.3).

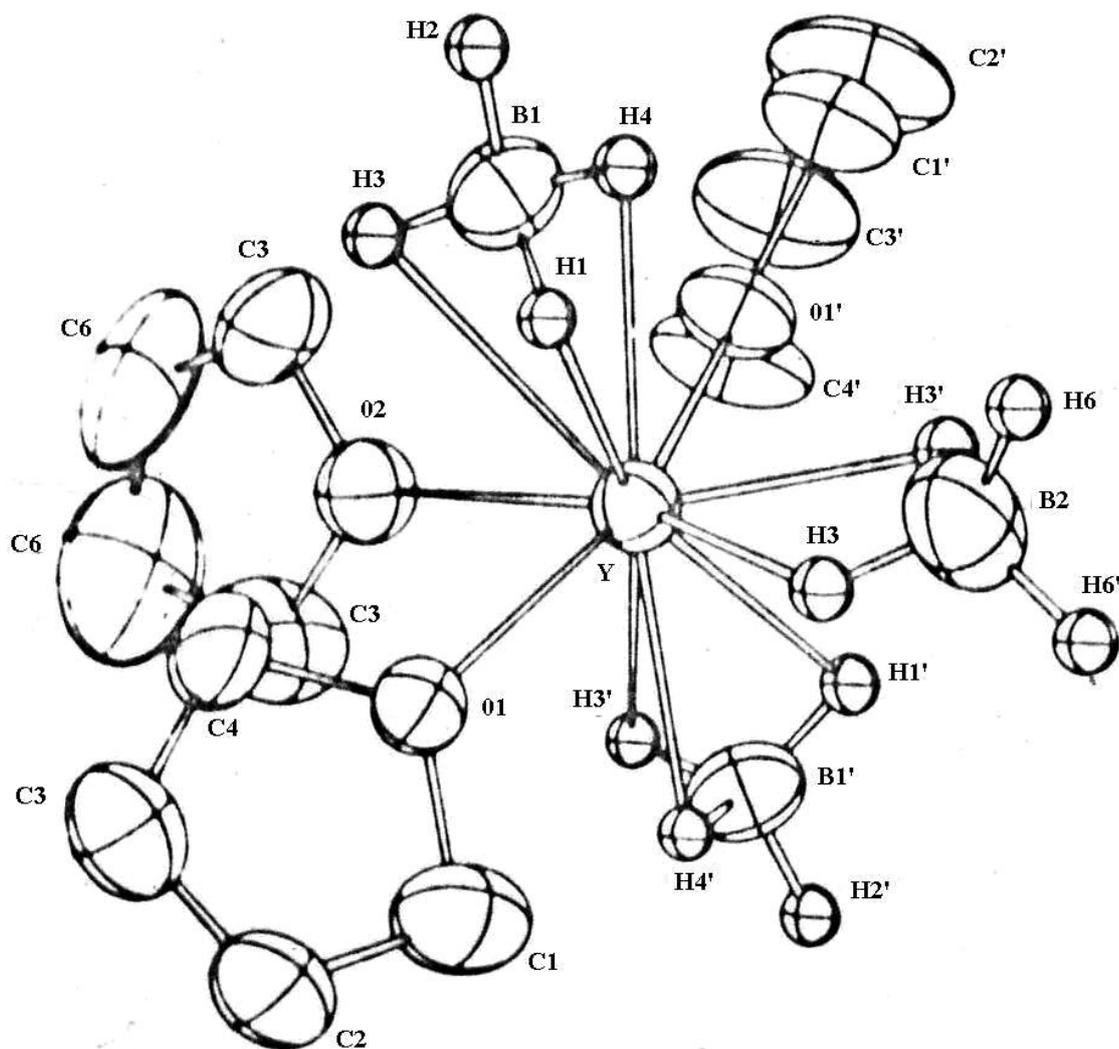


Рисунок 1.3. Структура $Y(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$.

Авторы работ [76, 93] на основании полученных данных, а также ввиду почти одинаковых ионных радиусов Y^{3+} , Gd^{3+} и Nd^{3+} (0,92; 0,97 и 1,04 Å соответственно), сделали предположение, что $Ln(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ ($Ln - La^{3+}$, Nd^{3+} , Lu^{3+}) являются изоструктурными с борогидридами гадолиния и иттрия.

Аналитическим методом было проведено индентифицирование рефлексов порошкограммы борогидридов лютетия, неодима и лантана. В таблице 1.7 представлены параметры элементарных ячеек некоторых борогидридов лантаноидов [93].

Таблица 1.7

Параметры элементарных ячеек некоторых борогидридов состава $Ln(BH_4)_3 \cdot 3TGF$

Соединение	A	b	c	z	v	Данные работ
$La(BH_4)_3 \cdot 3TGF$	9,284	14,57	14,49	4	1960	[76, 93]
$Nd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$	9,275	14,53	14,46	4	1949	[76, 93]
$Gd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$	9,26	14,49	14,43	4	1936	[98]
$Lu(BH_4)_3 \cdot 3TGF$	9,241	14,44	14,37	4	1917	[76, 93]
$Y(BH_4)_3 \cdot 3TGF$	9,314	14,597	14,54	4	1977	[98]

Структурное исследование $La(BH_4)_3 \cdot 3,5TGF$ [99] позволяет сделать вывод о том, что в ряду борогидридов РЗМ не могут образоваться соединения с количеством молекул ТГФ больше 3,5 на атом металла (рисунок 1.4). Такой вывод можно сделать как из расчетов загруженности координационной сферы в ряду соединений с максимальным (La) и минимальным (Sc) размером атома, так и из изображений симметрии молекул.

На основании исследования ИК-спектров борогидридов лантаноидов в работах [100-102] установлено, что в молекулах $Ln(BH_4)_3$ присутствуют два типа связи аниона BH_4 -групп, то есть как «мостиковых» H_m , так и «концевых» H_k атомов водорода.

С привлечением ЯМР-спектроскопии установлена способность $Ln(BH_4)_3$ к комплексообразованию с $LiBH_4$ в тетрагидрофуране [103-105].

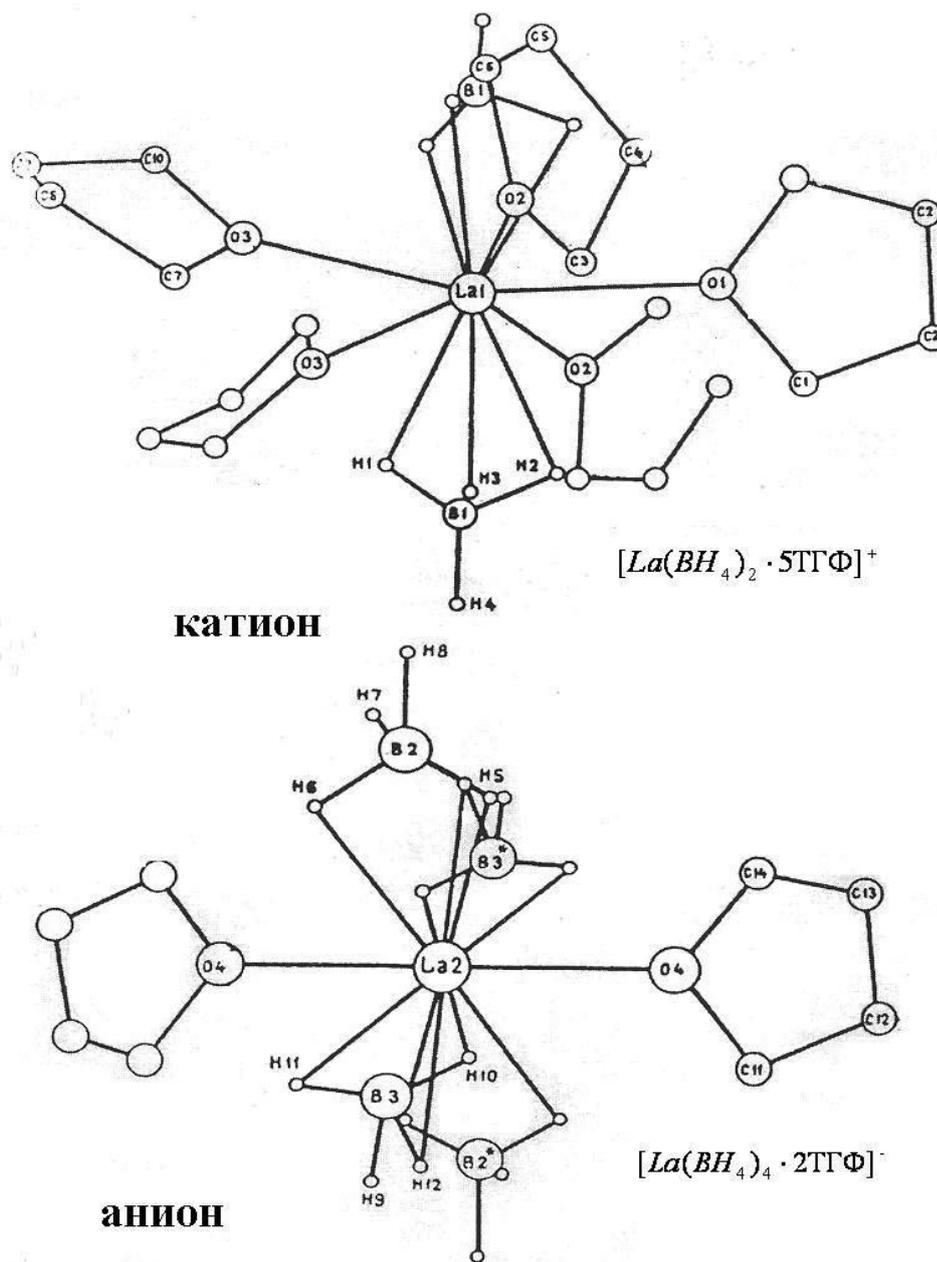


Рисунок 1.4. Структура $La(BH_4)_3 \cdot 3.5THF$.

В [106-108] методом тензиметрии установлен характер удаления ТГФ из состава сольватированных комплексов борогидридов лантаноидов, являющийся двухступенчатым. Рассчитаны термодинамические характеристики обеих ступеней отщепления из состава комплексов ТГФ. Выявлены отличия в прочности и характере связей молекул ТГФ в сольватированных борогидридах лантаноидов. Исследованы возможности выделения индивидуальных

борогидридов лантаноидов в зависимости от условий протекания их термораспада.

Авторами работ [9, 10], опираясь на цикл исследований в области тетрагидроборатов лантаноидов и их комплексов, предложены следующие области применения полученных соединений:

- как источник получения боридов РЗМ различного состава и бороводородных анионов B_nH_m , применяемых для изготовления электродов, которые можно использовать при осуществлении термоядерного синтеза;
- как исходные вещества для синтеза комплексных соединений с различными неорганическими и органическими лигандами с заданными свойствами;
- в качестве компонентов для карбонитрирования и борирования сплавов, повышающих их жаро-, износо- и коррозионностойкость, а также прочность;
- в качестве нанесенных катализаторов полимеризации олефинов;

1.6. Синтез и физико-химические свойства борогидридов 5f-элементов

В данном разделе рассмотрены борогидриды актиноидов, из которых известны отдельные представители. Физико-химические свойства борогидридов 5f-элементов повторяют во многом свойства борогидридов d- и 4f-элементов. Они могут быть использованы в тонком органическом синтезе и имеют большое значение в радиационной химии [109-110].

Борогидрид тория - $Th(BH_4)_4$ получен взаимодействием $Al(BH_4)_3$ с четырёхфтористым торием при комнатной температуре. В работе [111] сообщается, что наиболее удобный метод получения борогидрида тория – это реакция ThF_4 с $LiBH_4$ в Et_2O .

Борогидрид тория – кристаллическое бесцветное вещество. Плавится при 204°C. Хорошо растворим в Et_2O и ТГФ.

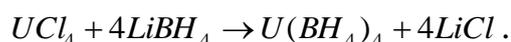
ИК-спектр $Th(BH_4)_4$ имеет «мостиковую» структуру с тридентатной связью BH_4 -группы [112].

Борогидрид протактиния - $Pa(BH_4)_4$ синтезирован взаимодействием PaF_4 с борогидридом алюминия [113].

Борогидрид протактиния – твёрдое оранжевое вещество, чувствительное к воздуху и сублимирующееся при 55°C в вакууме. Рентгенографически установлено, что $Pa(BH_4)_4$ изоморфен борогидридам урана и тория и имеет параметры решетки: $a=7,54 \text{ \AA}$, $c=13,23 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка содержит четыре молекулы, $d=2,63 \text{ г/см}^3$.

Борогидрид урана - $U(BH_4)_4$ получают взаимодействием четырёх-фтористого урана с избытком $Al(BH_4)_3$ с последующей вакуумной возгонкой летучих продуктов реакции [114]. Выход борогидрида урана достигает 83%.

В.В.Волковым и К.Г.Мякишевым [115] осуществлен простой синтез $U(BH_4)_4$ по реакции UCl_4 и $LiBH_4$ в вибрационной шаровой вакуумной мельнице. Достигнут выход до 50%.



При замене $LiBH_4$ на $NaBH_4$ выход борогидрида урана составляет только 5%. Попытки получения в аналогичных условиях борогидрида урана через UCl_4 с KBH_4 или $Zn(BH_4)_2$, а также по реакции UF_4 с борогидридами щелочных металлов или $Zr(BH_4)_4$ оказались безуспешными.

Борогидрид урана является зелёным твёрдым летучим веществом. Летучесть $U(BH_4)_4$ сравнительно невелика: упругость насыщенного пара при 30°C составляет 0,19 мм рт. ст. Вещество плавится с разложением при 126°C , энергично разлагается водой и спиртом. Ограниченно растворимо в эфире (2 г на 100 мл при комнатной температуре), медленно и в небольшой степени растворяется в неполярных растворителях (бензоле, н-гексане) [114, 116].

В [117] исследованы физико-химические свойства борогидрида урана. Снят ИК-спектр, из которого можно заключить, что молекуле $U(BH_4)_4$ свойственна «мостиковая» структура.

Вследствие летучести $U(BH_4)_4$, в интервале температур от -180 до 55°C на термограмме никаких термических эффектов не обнаружено [118].

В работе [119] установлено, что в газообразном состоянии $U(BH_4)_4$ имеет структуру с четырьмя тридентатными борогидридными лигандами. Однако в твёрдом состоянии борогидрид урана имеет полимерную структуру, образованную «мостиковыми» бидентатными и тридентатными лигандами.

Структура $U(BH_4)_4$ основана на способности атома урана расширять свою координационную сферу за счёт глубинных f-электронов, в отличие от d-переходных элементов таких как, например, титан, цирконий, гафний. Структура $U(BH_4)_4$ изучена также методом дифракции нейтронов [120, 121].

Авторам [122] удалось получить новую кристаллическую модификацию борогидрида урана. Оказалось, что кристаллизация различных форм борогидрида урана зависит от температуры конденсации газовой фазы. Известная тетрагональная фаза борогидрида урана получается его сублимацией при 50°C и конденсацией твёрдой фазы при 20°C . Новая фаза получена конденсацией твёрдой фазы при -80°C . Рентгенограмма новой формы $U(BH_4)_4$ показала довольно высокую структурную симметрию в тетрагональной ячейке с параметрами: $a=5,61 \text{ \AA}$; $c=11,62 \text{ \AA}$, $\gamma=90,7^\circ$.

Борогидрид нептуния - $Np(BH_4)_4$ - получен взаимодействием NeF_4 с борогидридом алюминия при 0°C . Это темно-зеленая самовоспламеняющаяся жидкость, плавящаяся при $-14,2^\circ\text{C}$. Уже при 25°C разлагается с выделением водорода и диборана. В процессе синтеза частично образуется также $Np(BH_4)_3$. Нагревание до более высоких температур даёт металлическое зеркало нептуния или бориды NpB_4 [113].

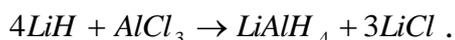
Путём дифракции рентгеновских лучей определена молекулярная структура борогидрида нептуния. Основные структурные характеристики вещества: кристаллы борогидрида нептуния - тетрагональные, $a=8,559 \text{ \AA}$, $c=6,017 \text{ \AA}$, $z=2$. Борогидридные группы расположены тетраэдрически вокруг атома нептуния с расстоянием $Np-B=2,46 \text{ \AA}$ и связаны с атомами нептуния водородными мостиками. Очевидно, молекулярная структура борогидрида нептуния близка к структуре молекул борогидридов циркония и гафния [123].

Борогидрид плутония. Борогидрид плутония в виде голубовато-чёрной жидкости получен реакцией PuF_4 с $Al(BH_4)_3$ при $0^\circ C$. По свойствам очень напоминает борогидрид нептуния [113]. Так, уже при комнатной температуре соединение разлагается с выделением водорода и диборана. Кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами решетки: $a=8,59 \text{ \AA}$ и $c=6,10 \text{ \AA}$ при $-20^\circ C$ [113].

1.7. Синтез и свойства алюмогидридов щелочных металлов

$LiAlH_4$ впервые был синтезирован в 1947 г. [124], что послужило началом интенсивного развития химии лёгких гидридов металлов. В настоящее время синтезированы алюмогидриды щелочноземельных и щелочных металлов, имеются данные об алюмогидридах III A группы и переходных металлов.

$LiAlH_4$ получен по реакции:

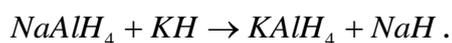


Данное взаимодействие со всем рядом видоизменений [125-131] является главным для получения алюмогидрида лития, особенно в промышленном масштабе. Значимость сходных процессов для синтеза алюмогидридов калия и натрия ограничена лабораторными рамками [125, 132, 133].

Для быстрого и простого получения алюмогидрида лития применяется обменная реакция $NaAlH_4$ и $LiCl$ в диэтиловом эфире [134-139].

В работах [137, 138, 140] показано, что обменная реакция между галогенидами металлов и $LiAlH_4$ или $NaAlH_4$ может считаться основой для получения алюмогидридов ряда щелочных металлов.

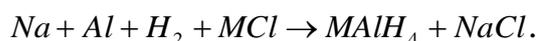
При взаимодействии гидроксида натрия с алюмогидридом лития в среде ТГФ и алюмогидрида лития с гидридом калия в диглиме, а также взаимодействием гидроксида калия с $NaAlH_4$ в диглиме [136] синтезированы $NaAlH_4$ и $KAlH_4$ с практически количественными выходами:



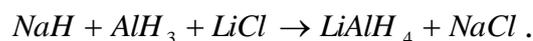
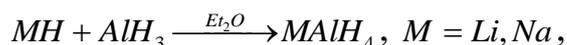
Протекание реакций экзотермично и обусловлено образованием более стабильных соединений по сравнению с исходными веществами. Показана возможность синтеза алюмогидридов щелочных металлов путем взаимодействия щелочного металла с $LiAlH_4$ в среде тетрагидрофурана и диглима [139].

Перспективным является способ прямого синтеза $MAIH_4$ в расплаве, предложенный в Институте общей и неорганической химии АН СССР Т.Н.Дымовой и сотр. [141]. По этому методу алюминий, щелочной металл и водород взаимодействуют при давлении водорода 200-230 атм., температуре 200-250°C и атомном отношении $Al:M = 1,05-1,15:1$ в течение 2,5-3 ч. Данным методом с высокой скоростью получено соединение в удобной для дальнейшего использования компактной плавленной форме.

Усовершенствованным методом прямого синтеза в расплаве были получены алюмогидриды калия, рубидия и цезия по следующему уравнению [140]



Разработана методика получения алюмогидрида лития [142] взаимодействием некондиционных партий гидрида алюминия с гидридом лития или с гидридом натрия в смеси с хлоридом лития в среде диэтилового эфира или эфир-толуола по следующим схемам:



Растворимость $MAIH_4$. Алюмогидриды щелочных металлов растворяются в сложных эфирах полигликолей и в некоторых сольватирующих растворителях эфирного типа. В неполярных растворителях - толуоле, углеводородах жирного и ароматического ряда и бензоле они не растворяются.

Алюмогидрид лития в диэтиловом эфире растворяется достаточно медленно, но хорошо. Сначала происходит образование эфирата, который затем растворяется быстро. Значительно быстрее растворение происходит в ТГФ, что, по-видимому, связано с большей прочностью сольвата $LiAlH_4 \cdot TGF$ сравнительно с $LiAlH_4 \cdot Et_2O$. Для работы с $LiAlH_4$ используют также: этилбутиловый эфир [143],

изопропиловый эфир [144], тетрагидрофуран, тетрагидрофуфурокситетрагидропиран или так называемый «Г-растворитель» [145].

Алюмогидрид натрия является более полярным, чем $LiAlH_4$; он растворим в моноглиме [125], диглиме [146], триглиме [146], ТГФ и практически не растворяется в диэтиловом эфире [125].

В системе $NaLaH_4$ – ТГФ в интервале температур от -110 до 40°C установлено существование сольватов $NaLaH_4 \cdot 8\text{ТГФ}$ и $NaLaH_4 \cdot 4\text{ТГФ}$ [147]. В этой системе растворимость монотонно падает при добавлении толуола, бензола или эфира [148].

Алюмогидриды калия, рубидия и цезия. Список известных растворителей для алюмогидридов калия, рубидия и цезия ограничивается диглимом и триглимом [135, 137, 140].

В работах [149-153] изучена диаграмма растворимости алюмогидридов щелочных металлов. В соответствии с полученными диаграммами растворимости наибольшую химическую активность к диглиму по разнообразию соединений проявляет алюмогидрид натрия, образующий трис-, бис- и монодиглиматы; алюмогидрид лития дает трис- и бисдиглиматы; алюмогидриды калия и рубидия дают тетра- и трисдиглиматы; алюмогидрид цезия способен к образованию единственного тетрадиглимата (рисунок 1.5).

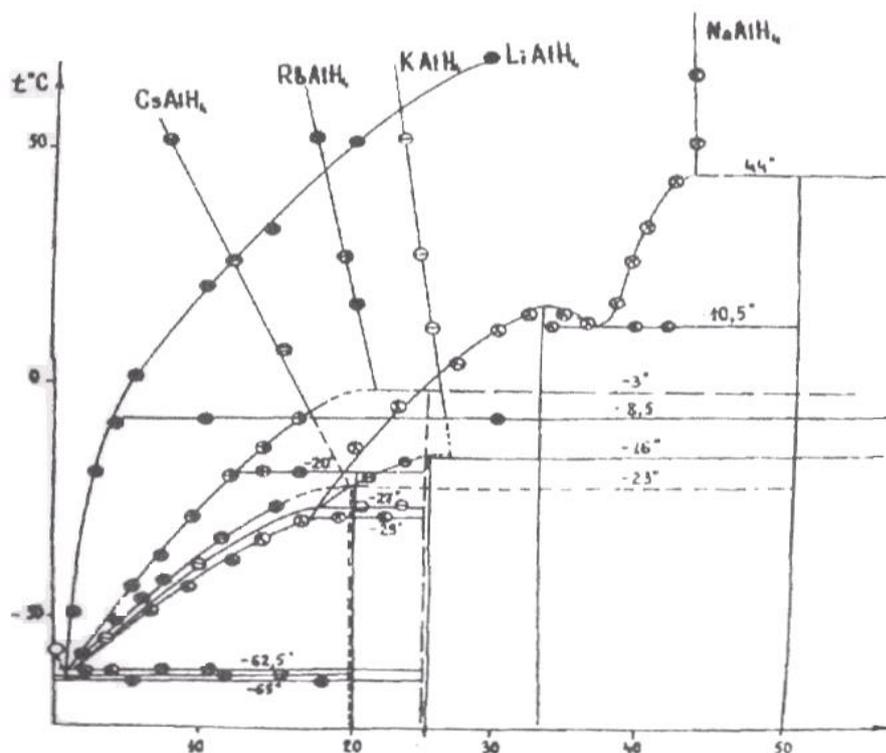


Рисунок 1.5. Совмещенный график диаграммы растворимости алюмогидридов щелочных металлов.

В работах [154-156] изучена совместная растворимость AlH_4 с галогенидами щелочных металлов.

Термическая устойчивость AlH_4 .

Термический распад AlH_4 осуществляется в несколько ступеней [157-163]. На термограммах алюмогидридов цезия и натрия первые эффекты обратимы и соответствуют плавлению этих веществ [157-160]. Далее отмечается потеря последовательно половины, четверти и еще четверти водорода, заключенного в образце.

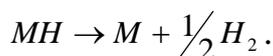
С открытием гексагидридоалюминатов M_3AlH_6 [164, 165] Эшби было установлено [166], что при распаде AlH_4 на первой ступени образуется гексагидридоалюминат



На второй ступени происходит распад гексасоединения и образование MH :



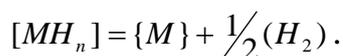
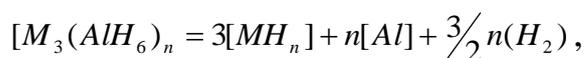
Простой гидрид щелочного металла разлагается на водород и металл на третьей ступени:



Действительно, исследование фазового состава образца $NaAlH_4$, выдержанного при 230°C , указало на превращение вещества в Na_3AlH_6 . Аналогичное явление наблюдали авторы работ [160, 167, 168] для алюмогидридов лития, калия. Термограммы образцов $MAlH_4$, подвергшихся частичному пиролизу, оказались идентичными термограммам M_3AlH_6 .

Измерено равновесное давление разложения алюмогидрида натрия в интервале температур $189\text{-}240^\circ\text{C}$, подтверждено образование Na_3AlH_6 и измерено давление его диссоциации [169]. В работах [170-174] методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром, а также методами газовольметрического, хроматографического, рентгенофазового, и химического анализов установлена химическая схема процесса термического разложения комплексных гидридов $M^n(AlH_4)_n$, $M_3^n(AlH_6)_n$ и MVH_4 (где M - Li , Na , K и Ca , n - валентность M).

Тензиметрическим методом подтверждено, что разложение соединений типа $M(AlH_4)_n$ происходит в три ступени по схеме:



При изучении равновесных систем по характеру барограмм был сделан вывод о возможном образовании твердых растворов между гекса- и тетрагидридоалюминатами в системах натрия и лития и и между гексагидридоалюминатом лития и его бинарным гидридом [174].

В работах [175-177] изучено превращение гидридоалюминатов при термоллизе. Обнаружено метастабильное плавление $LiAlH_4$ при нагревании и

выявлена природа экзотермического превращения этого вещества с образованием Li_3AlH_6 . Установлено, что $LiAlH_4$, будучи устойчивым к распаду на элементы, является неустойчивым по отношению к распаду до Li_3AlH_6 .

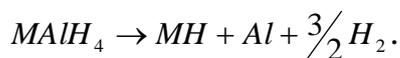
Рентгенографическое исследование $MAIH_4$.

Структурные параметры тетра- и гексагидридоалюминатов щелочных металлов приведены в таблице 1.8. Алюмогидрид лития образуется в моноклинной системе, однако в работах [178] и [168] параметры элементарной ячейки существенно различаются. Моноклинная решетка $LiAlH_4$ подтверждается рентгеноструктурным анализом монокристалла при использовании излучения медного анода. В таблице 1.8. представлены структурные свойства алюмогидридов щелочных металлов.

Симметрия алюмогидрида натрия и его кристаллическая структура, по данным Сейдла [179], относятся к тетрагонально-бипирамидальному типу. В элементарной ячейке содержится четыре молекулы и наиболее вероятной группой является 14 или 14а.

Термодинамические свойства $MAIH_4$.

М.В.Смитом и С.Е.Бассом определена теплота образования алюмогидридов лития, натрия, калия и цезия при 1 атм. и 298°К [180]. По реакции разложения алюмогидридов щелочных металлов до простых гидридов и по значению изменения свободной энергии Гиббса оценена их устойчивость:



Методом низкотемпературной калориметрии определены величины теплоёмкости и энтальпии алюмогидридов лития и рубидия [181, 182].

В работах [170-174] тензиметрическим методом и методом калориметрии растворения определены термодинамические характеристики алюмогидридов щелочных металлов.

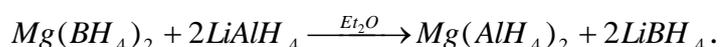
Структурные свойства алюмогидридов щелочных металлов (тетра- и гексаалюмогидридов)

Алюмогидрид	Плотность		Структура сингония	Параметры решетки	Примечание
	Пикнометрическая, г/см ³	Рентгеновская, г/см ³			
$LiAlH_4$	0,917	0,970	моноклинная	a=9,60 в=7,86 с=7,90	Расстояние Al-H=1,55 Å
	0,92	0,904	моноклинная моноклинная	a=9,4 в=12,7 с=6,6 a=4,845 в=7,826 с=7,917	AlH_4 - близок к тетраэдру
$NaAlH_4$	1,28	1,27	тетрагональная	a=5,02 с=11,31 с/a=2.25	
$KAlH_4$	1,26	1,30	орторомбическая тетрагональная	a=5,892 в=7,360 с=8,815 a=7,47 с=9,31 с/a=1,30	
$RbAlH_4$	1,86		тетрагональная по аналогии линий отражения с $NaAlH_4$ и $KAlH_4$		
$CsAlH_4$	2,84, 2,32		тетрагональная по аналогии линий отражения с $NaAlH_4$ и $KAlH_4$		
Li_3AlH_6	1,13 [97]		моноклинная орторомбическая [125]	a=5,715 в=5,391	
Na_3AlH_6	1,48 [98]		моноклинная кубическая	a=5,46 Расстояние в=5,6) /73/ с=7,80 Al-H=1,6Å a=7,8	
K_3AlH_6	1,52 [18]	1,60 [20]	тетрагональная	a=8,445 с=8,584 4,86 с=6,61	

1.8. Синтез и свойства алюмогидридов металлов магния и щелочноземельных металлов

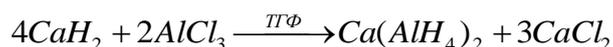
Алюмогидрид магния отличается своеобразием и представляет самостоятельный интерес. Он получен и впервые детально описан только в 1966 г. чешскими исследователями Я.Плешеком и С.Гержманеком [44, 45].

Для получения $Mg(AlH_4)_2$ Плешеком и Гержманеком предложено две реакции [44, 45]:



В последующих работах [183-187] подтверждены выводы работ [44, 45].

Алюмогидрид кальция был синтезирован Финхольтом [125] по реакции:

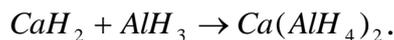


и выделен из раствора в виде бистетрагидрофураната $Ca(AlH_4)_2 \cdot 2ТГФ$.

Финхольт и сотр. [125], подвергая взаимодействию CaH_2 с $AlBr_3$ и CaH_2 с $AlCl_3$ в среде диметилового эфира, нашли, что в данном случае получается лишь моноэфират $Ca(AlH_4)_2 \cdot O(CH_3)_2$ низкой чистоты.

В работах [188, 189] осуществлена обменная реакция хлоридов щелочноземельных металлов с $NaAlH_4$ в ТГФ. Получены сольватированные образцы $Ca(AlH_4)_2$ и $Sr(AlH_4)_2$. Реакцией между гидридами кальция, стронция, бария с гидридами алюминия в тетрагидрофуране и диглиме получены $Ca(AlH_4)_2$, $Sr(AlH_4)_2$ и некоторые комплексные гидриды бария и алюминия [190]. В [191] установлено, что $Ca(AlH_4)_2 \cdot 4ТГФ$ кристаллизуется в моноклинной системе с параметрами: $a=8,372$; $b=14,716$; $c=10,506 \text{ \AA}$; $z=2$; $d=1,11 \text{ г/см}$; $V_{Al-H} = 1715 \text{ см}^{-1}$; $j=89,13^\circ$.

Одновременно в МГУ была исследована гетерогенная реакция CaH_2 с AlH_3 в среде Et_2O в присутствии алюмо- и борогидрида лития [192]. Найдено, что $LiAlH_4$ и $LiBH_4$ являются химическими активаторами реакции



Это связано с образованием в присутствии алюмо- и борогидрида лития растворимых двойных комплексов по реакции:



В работе [193] механохимическим способом синтезированы $M(AlH_4)_2$; $M_3(AlH_6)_2$ и ранее неизвестные пентагидридоалюминаты $MAlH_5$ (где $M = Ca, Sr, Ba$).

Недавно появились публикации о синтезе и нейтронографическом определении структур $BaAlH_5(D_5)$ [194] и $SrAl_2H_2$ [195], полученных гидрированием $Al_{13}Ba_7$ и Al_2Sr соответственно.

Сравнительно небольшое число литературных данных по $M(AlH_4)_2$ объясняется трудностью выделения несольватированных алюмогидридов щелочноземельных металлов [142, 188, 190].

$Ca(AlH_4)_2$ растворим в ТГФ до 0,3 моль/л [146] и образует сольваты $Ca(AlH_4)_2 \cdot 3ТГФ$ и $Ca(AlH_4)_2 \cdot ТГФ$ [143]. При упаривании раствора выделяются моноклинные палочкообразные кристаллы сольвата $Ca(AlH_4)_2 \cdot 3ТГФ$ [143].

По данным [137, 191], $Ca(AlH_4)_2$ растворим в моноглиме, диглиме, очень мало в диэтиловом эфире и нерастворим в диоксане, углеводородах.

Растворимость $M(AlH_4)_2$ в системах $M(AlH_4)_2$ -органический растворитель и в тройных системах изучены в работах [188, 193, 196-201]. А.Бадаловым и сотр. изучены термическая устойчивость и термодинамические характеристики $M(AlH_4)_4$. Распад $M(AlH_4)_2$ также имеет ступенчатый характер и по результатам термораспада вычислены термодинамические характеристики [170-174, 202, 203].

1.9. Синтез и свойства алюмогидридов d- и f-элементов

Алюмогидриды переходных металлов (d- и f-элементов) – неустойчивые соединения и некоторые из них существуют только в растворе. Они применяются при восстановлении функциональных групп органических соединений и при

покрытии изделий различными материалами.

Сведения об алюмогидридах d- и f-элементов ограничены и обобщены в работах [204-216].

Взаимодействием комплексных бромидов меди с $LiAlH_4$ при -80°C получен $CuAlH_4$ [206, 207]. В среде тетрагидрофурана взаимодействием йодида меди с алюмогидридом лития также получены гидроалюминаты меди [208].

Ряд авторов [206, 209-212] взаимодействием $LiAlH_4$ с галогенидами титана [209], циркония [210], марганца [206], железа [209], кобальта [206], ниобия и тантала [209-211] при низких температурах получили гидроалюминаты d-элементов.

О синтезе алюмогидридов редкоземельных металлов приведены сведения в работах [213, 214].

Взаимодействием эфирных растворов бромида церия с $LiAlH_4$ получен $Ce(AlH_4)_3$ [213]. Алюмогидрид иттрия получен в среде эфира взаимодействием бромида иттрия с алюмогидридом лития [214].

М.С.Пулатов и др. синтезировали алюмогидриды f-элементов в среде ТГФ и диглима [215, 216].

1.10. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы

В представленном литературном обзоре приводится краткий обзор боро- и алюмогидридов металлов. В литературе подробно описаны многие свойства этих соединений. Параллельное рассмотрение борогидридов с алюмогидридами металлов представляется целесообразным и закономерным прежде всего потому, что алюминий и бор являются представителями III группы элементов, простейшие гидриды которых $ЭH_3$ способны присоединять гидрид-ион H^- с образованием гидрид-анионов (алюмо-, борогидридных групп), что делает их практически уникальными. При этом наиболее сильным акцептором является бор, поскольку в этом случае BH_4 -группа является наиболее устойчивой.

Следовательно, борогидриды представляют собой наиболее удобные модели для изучения свойств стабильных алюмогидридов. Сходство боро- и алюмогидридных групп проявляется в тетраэдрическом строении и ряде реакций с их участием, основанных на гетеролитическом и ионном равновесиях:



Из обзора литературы видно, что в целом алюмогидриды уступают борогидридам по стабильности, однако превосходят их по реакционной способности. Алюмогидриды IA и IIA подгрупп являются наиболее прочными. Металлы подгрупп IIIA и IVA, а также d- и f-металлы образуют крайне нестойкие алюмогидриды металлов. Для борогидридов f-элементов найдены условия несольватированных $M^n(BH_4)_n$ -комплексов.

Наиболее хорошо в ряду алюмо- и борогидридов металлов изучены алюмо- и борогидриды щелочноземельных и щелочных металлов. Для них известны характерные реакции и методы получения, кристаллическая структура, плотность, термодинамические константы, пределы термической устойчивости.

В гораздо меньшей степени изучены алюмо- и борогидриды f-элементов, а литературные данные, описывающие химические и физические свойства этих соединений, часто являются противоречивыми. То же относится и к алюмогидридам переходных металлов, отличающихся малой устойчивостью. Обычно при комнатной температуре их синтез сопровождается разложением, поэтому их часто получают сильными стабилизированными донорами.

В периодической литературе в последние годы появился ряд монографий и обзоров, где представлены и обобщены экспериментальные данные по структуре, физико-химическим свойствам и возможным областям использования алюмо- и борогидридов металлов в лабораторной технике и практике. Они применяются в качестве избирательно действующих восстановителей функциональных групп органических соединений, эффективных энергоемких горючих, а также как источники водорода, что свидетельствует о все возрастающем и расширяемом к

ним интересе.

При получении и очистке боро- и алюмогидридов, особенно в случае f-элементов отмечается ряд трудностей, так как они обладают высокой реакционной способностью и ограниченностью пригодных растворителей.

Сопоставляя известные методы получения алюмогидридов щелочных металлов, можно заключить, что наиболее перспективным является метод прямого синтеза из элементов. Однако в препаратах прямого синтеза содержатся примеси не прореагированного щелочного металла и его гидроксида, из-за чего экстракция чистых алюмогидридов, особенно тяжелых щелочных металлов, чрезвычайно осложняется.

Прямой синтез переходных металлов и алюмогидридов щелочноземельных металлов не осуществлен. Известные возможности для получения алюмогидридов переходных металлов открывают обменные реакции щелочных алюмогидридов и соответствующих галогенидов



Это взаимодействие до настоящего времени было ключевым в синтезе алюмо- и борогидридов металлов. Однако из-за прочной сольватации продуктов и узкого набора растворителей, как правило, обменное взаимодействие весьма ограничено.

Часто описанные способы получения боро- и алюмогидридов переходных металлов являются трудновоспроизводимыми и сложными.

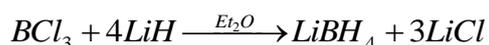
Способы синтеза с использованием диборана не могут рассматриваться как препаративные, так как обеспечивают получения достаточно чистых веществ, хотя и послужили ключом к открытию многих борогидридов. Из числа известных реакций получения борогидридов наиболее важными являются реакции обмена их галогенидов с борогидридами щелочных металлов, как в растворах, так и в твердой фазе. В растворах протекание процесса в большей степени связано с отношениями растворимости и природой растворителя. Поэтому исследователей большое внимание уделяли выбору реакционных сред и реагентов.

Большинство борогидридов и алюмогидридов металлов синтезировано в

сольватированном состоянии в среде азот- или кислородсодержащих растворителей донорного типа, таких как пиридин, ТГФ, алифатические и ароматические амины, эфиры полигликолей.

К началу настоящего исследования о борогидридах и алюмогидридах f-элементов было особенно мало данных.

В настоящей работе поставлена задача синтеза борогидридов щелочных металлов исходя из местных сырьевых материалов – данбуритов Таджикистана. В лаборатории технологии переработки минерального сырья и отходов Института химии им.В.И.Никитина АН РТ разработаны способы переработки данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана [217-218]. Хлорный метод разложения данбурита позволяет получить хлорный раствор BCl_3 , из которого нами по известной методике и реакции



получен борогидрид лития. Хлорный литий использован нами для получения $LiAlH_4$ по реакции



В настоящей работе использованы механохимические методы синтеза боро- и алюмогидридов металлов с использованием планетарных и центробежных мельниц, разработанные в Институте химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ) СО РАН.

Хотя методы получения боро- и алюмогидридов металлов, изученные в данной работе, известны в литературе, однако применение механохимических методов позволяет получить указанные соединения с большим выходом и за более короткий промежуток времени.

Особое внимание в данной работе уделено моделированным методам синтеза AlH_3 , $LiAlH_4$ и борогидридов лантаноидов.

В работе подробно рассматриваются термодинамические и энергетические характеристики боро- и алюмогидридов щелочных, щелочноземельных и

редкоземельных металлов. Найдены закономерности изменения свойств этих соединений.

Изучен термический распад комплексных гидридов бора и алюминия статическим методом с мембранным нуль-манометром и определены термодинамические характеристики соединений типа $M''(\text{ЭН}_4)_n$, где Э – B, Al, $n = 1-3$.

С целью получения термодинамических характеристик независимыми методами (ДТА, тензиметрии и т.д.) и их сопоставления, был также применён метод калориметрии растворения с изотермической оболочкой. Определены энтальпии процесса гидролиза $MAlH_4$, где $M = Li, Na$ и K , продуктов их термического разложения, представляющих стехиометрические смеси состава $M_3AlH_6 + 2Al$ и борогидрида натрия. Опыты проведены в герметизированной калориметрической ячейке, помещённой в массивный блок – термостат. В качестве калориметрического термометра использован термистор ММТ-4 с чувствительностью 10^{-4} К. Тепловая чувствительность калориметра составляла $\pm 0,08$ Дж. Градуировка калориметра проведена с помощью реперного образца - прокалённого хлорида калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА, МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА, АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВ И СИНТЕЗ БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

2.1. Техника работы с комплексами гидридов бора и алюминия

Комплексные гидриды бора и алюминия являются чрезвычайно реакционно-способными веществами, поэтому при работе с ними необходимо соблюдение особых предосторожностей.

Все экспериментальные исследования по сборке аппаратуры, введению реагентов, разделению полученных фаз, сушке и др. проводились в токе инертного газа. А при отборе проб для анализа использовали перчаточные изолирующие боксы. Пробы для анализа сначала разлагались спиртом, а затем кислотой и водой, что соответствовало правилам безопасности, а также основываясь на том, что могла быть потеряна часть анализируемого вещества при несоблюдении данного порядка. Аппаратура всегда проверялась на герметичность перед началом работ. Все используемые реагенты были предварительно высушены и подвергнуты химическому анализу. Органические растворители кипятили над щелочью (KOH или $NaOH$), в течение 2-4 часов с обратным холодильником и затем дополнительно перегоняли над CaH_2 с целью их очистки от влаги и перекисей.

2.2. Исходные вещества

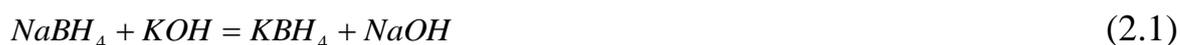
2.2.1. Боргидриды щелочных металлов

$LiBH_4$ получали по известной методике из эфирных растворов BCl_3 в лаборатории Института химии им. В. И. Никитина Академии наук Республики

Таджикистан. Также использовали реактивный $LiBH_4$. Для чистки $LiBH_4$, растворяем в диэтиловом эфире, фильтровали затем добавляем толуол и испарением растворителя при 90-110°C кристаллизовали $LiBH_4$. Выпущенный продукт сушили в вакууме при 110°C. Содержание основного вещества было 99%.

Кристаллический борогидрид натрия с содержанием не ниже 99% получали из $NaBH_4 \cdot 2H_2O$ путём дегидратации последнего. Продукт дегидратации растворяли в диглиме и осаждали прозрачный раствор упариванием. После удаления маточника выпавшие кристаллы промывались тетрагидрофураном и высушивались при 120°C в вакууме.

Борогидрид калия получали обменной реакцией борогидрида натрия с гидроксидом калия по реакции



по методике [219].

2.2.2. Получение и очистка борогидридов магния, кальция и стронция

Борогидрид магния обычно получают обменной реакцией:



Полученный через диборан и гидрид магния борогидрид магния содержит различной природы вещества и считался малопригодным, так как в нем было отмечено содержание примеси исходных веществ. Протекание реакции (2.2), очевидно, обусловлено благоприятным отношением растворимости: единственным хорошо растворимым продуктом из четырех реагентов оказался только $Mg(BH_4)_2$, а также обусловлено энергией сольватации $NaBH_4$ и $MgCl_2$.

Для улучшения взаимодействия была использована планетарная мельница или кавиатор. Осадок, выпавший в ходе реакции, отделяли центрифугированием или фильтрованием. Далее испаряли прозрачный раствор. Полученный продукт - $Mg(BH_4)_2 \cdot 2TГФ$ – сушили в вакууме при 60-70°C.

Борогидрид кальция также получали обменной реакцией [40]:



В качестве растворителя использовали тетрагидрофуран (ТГФ). Нами после отгонки растворителя получены сольватированные препараты $Ca(BH_4)_2 \cdot 2TGF$.

Борогидрид стронция по свойствам очень близок к борогидриду кальция [41]. $Sr(BH_4)_2$ растворили в ТГФ и получили сольват состава $Sr(BH_4)_2 \cdot 2TGF$. Борогидрид стронция также получен по обменной реакции с борогидридом натрия в среде ТГФ.

Получение борогидридов металлов ПА группы

Сольватированные борогидриды металлов ПА группы очищают от примесей хлорида или борогидрида натрия (обычно 1-2%) растворением в ТГФ с последующей двойной перекристаллизацией. Первично синтезированные сольваты борогидридов металлов ПА группы растворяют в свежеперегнанном ТГФ, перемешивают 20-25 мин, раствор оставляют на 1-2 часа. Полного осветления раствора достигают центрифугированием со скоростью 3,5-4 тысячи об./мин. Полученный совершенно прозрачный раствор упаривают до $\frac{1}{4}$ объема, охлаждают и полученные крупные кристаллы отделяют от маточника цекантацией, промывают эфиром и сушат при 60-70°C в вакууме. Полученный сольват борогидридов металлов ПА группы обычно содержит свыше 99% основного вещества. При наличии примесей борогидрида натрия или хлорида натрия операцию очистки повторяют.

2.2.3. Синтез борогидридов лантаноидов механохимическими методами

Ряд методов синтеза борогидридов лантаноидов описан в литературе [2, 9, 10]. Нами по ключевому уравнению (2.4) были интенсифицированы процессы синтеза $Ln(BH_4)_3$ с использованием центробежной и планетарной мельниц.



В среде органических растворителей реакция (2.4) тормозится образующимся нерастворимым $NaCl$, который капсулирует частицы исходного

$NaBH_4$. Барьер гетерогенности преодолевают введением 10-15% готового $Ln(BH_4)_3$.

Серией опытов выявлено, что реакция (2.4) при интенсивном перемешивании реагентов в планетарной и центробежной мельницах протекает с высокой скоростью за 20-30 мин и выходом, близким к количественному.

В работе была использована планетарная мельница представляющая собой цилиндрическую герметичную емкость объемом 300 мл, вращающуюся вокруг своей оси и вокруг диска со скоростью 3000 об./мин. Для улучшения контакта реагентов в мельницу вводят стальные шары диаметром 10-15 мм.

На рисунке 2.1 представлена схема центробежной мельницы, разработанная в ИХТТМ СО РАН. Шары в мельнице при вращении крестообразной мешалки находятся в интенсивном и непрерывном движении [220, 221].

Результаты синтеза борогидридов лантаноидов в центробежной мельнице приведены в таблице 2.1.

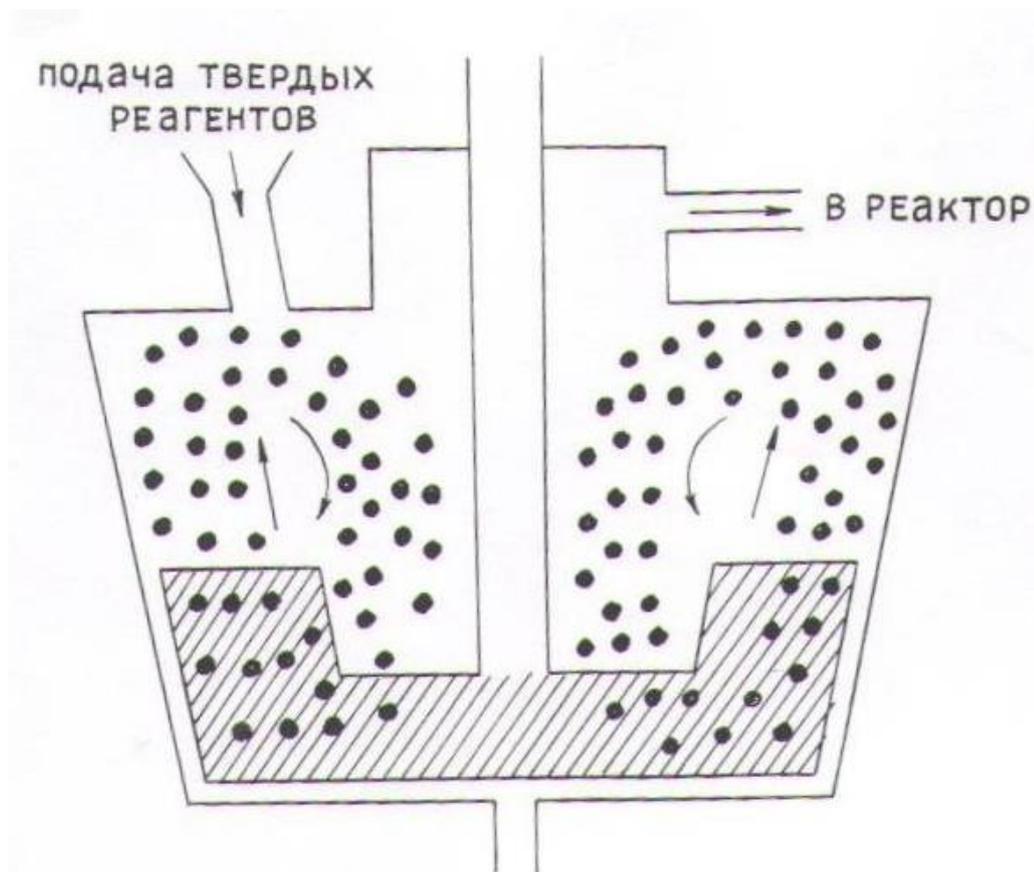


Рисунок 2.1. Схема центробежной мельницы.

Взаимодействие хлоридов лантаноидов с $NaBH_4$ в центробежной мельнице

№ опыта	Взято, г		Соотношение реагентов	Продолжительность процесса, мин	Элементный анализ продукта, %			Выход, %	Соединение
	$LnCl_3$	$NaBH_4$			Ln	B	H		
1	15,0	9,0	1 : 3,85	10	74,7	17,2	6,3	48	$La(BH_4)_3$
2	15,0	9/3	1 : 4,0	15	74,2	17,3	6,4	56	$Ce(BH_4)_3$
3	15,0	9,3	1 : 4,0	20	75,5	17,1	6,3	43	$Pr(BH_4)_3$
4	15,0	8,5	1 : 3,75	30	76,0	16,7	6,0	37	$Nd(BH_4)_3$
5	9,0	5,8	1:4,6	30	37,5	7,6	2,8	83,5	$Gd(BH_4)_3 \cdot 3THF$
6	12,0	9,7	1:6,0	30	47,8	8,8	3,2	89,0	$Lu(BH_4)_3 \cdot 2THF$

Подготовку образцов для исследования, загрузку реакторов, механическую обработку на центробежной мельнице реакционных смесей проводили в атмосфере инертных газов. Механическую обработку смеси $NaBH_4 - LiCl_3$ проводили в течение 20-30 мин. Мольное отношение $LiCl_3 : NaBH_4 = 1:(3,75-4,0)$.

Оказалось, что при достаточно интенсивном перемешивании с избытком $NaBH_4$ 20-30% реакция $LnCl_3$ с $NaBH_4$ (где $n = La, Ce, Pr, Nd$) протекает в течение 10-30 мин с количественным выходом борогидридов лантаноидов. После синтеза борогидридов La, Ce, Pr и Nd , продукт растворяли в толуоле и из осветленного раствора выделяли $Ln(BH_4)_3$. Для борогидридов гадолиния и лютеция продукт растворяли в тетрагидрофуране и из прозрачного раствора получали сольватированные борогидриды гадолиния и лютеция, так как указанные борогидриды в бензоле и толуоле нерастворимы.

В таблице 2.2 представлены результаты синтеза $Ln(BH_4)_3$ с использованием планетарной мельницы.

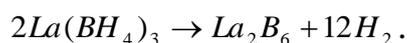
Взаимодействие хлоридов лантаноидов с $NaBH_4$ в планетарной мельнице

№ опыта	Взято, г		Соотношение реагентов	Продолжительность процесса, мин	Анализ продукта по водороду, %	Выход, %	Соединение
	$LnCl_3$	$NaBH_4$					
1	30	18,0	1 : 3.85	10	6,2	44	$La(BH_4)_3$
2	30	18,5	1 : 4.0	15	6,3	46	$Ce(BH_4)_3$
3	30	18,5	1 : 4.0	20	6,2	33	$Pr(BH_4)_3$
4	30	17,8	1 : 3.75	30	6,1	27	$Nd(BH_4)_3$

После окончания синтеза продукт растворяли в толуоле или бензоле и выделяли из осветленного раствора готовый продукт испарением растворителя. Анализ полученных продуктов представлен в таблице 2.2. Таким образом, синтезированы индивидуальные несольватированные борогидриды празеодима, неодима, церия и лантана.

Методом рентгенофазового анализа были изучены физико-химические свойства полученных борогидридов лантаноидов. РФА проводили на дифрактометре ДРОН-2, и ИК-спектры регистрировались на спектрофотометре ИС-20 в области от 400 до 4000 cm^{-1} . Свойства полученных $Ln(BH_4)_3$ соответствуют данным, приведенным в литературе [9, 10].

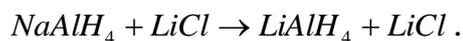
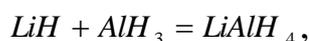
Термоволюмограмма $La(BH_4)_3$ показывает значительную термическую устойчивость соединения и выявлено, что разложение происходит в одну стадию при температуре 265°C. Очевидно, распад борогидридов лантаноидов протекает по схеме:



Таким образом, разработан способ синтеза борогидридов лантаноидов (La , Ce , Pr , Nd , Gd , Lu) механохимическими методами с получением несольватированного и сольватированного продуктов.

2.2.4 Синтез алюмогидридов щелочных металлов

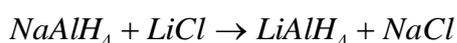
В литературе подробно описаны различные методы синтеза $LiAlH_4$ [124-131]. Нами интенсифицированы процессы получения $LiAlH_4$ путем использования планетарных мельниц по реакции:



В работе была использована планетарная мельница, представляющая собой цилиндрическую герметическую емкость объемом 300 мл, которая вращается вокруг своей оси и вокруг диска. Для улучшения контакта реагентов в мельницу вводятся стальные шары [220, 221]. Результаты синтеза представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Синтез алюмогидрида лития на планетарной мельнице по обменной реакции



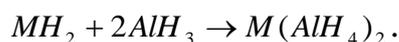
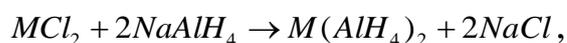
№ опыта	Взято в граммах		Избыток $LiCl$, в %	Время синтеза, мин.	Содержание $LiAlH_4$, г/л	Выход $LiAlH_4$ в % по $NaAlH_4$	Примечание
1.	6.25	5,45	10	30	20,2	67,0	Перекристаллизованный $NaAlH_4$
2.	6.20	6.0	20	30	26.1	87.1	
3.	6.30	6.48	32	30	27.1	90.2	
4.	6.30	6.98	41	30	27.2	90.1	
5.	6.30	7.52	53	20	27.2	91.0	Технический $NaAlH_4$
6.	3.6	3.3	35	15	15.0	93.0	

Алюмогидриды $MAlH_4$ ($M=Na, K, Rb, Cs$) получили по методикам, описанным в работах [140-142].

Синтез алюмогидрида лития проводили на планетарной мельнице по обменной реакции $NaAlH_4 + LiCl \rightarrow LiAlH_4 + NaCl$.

2.2.5 Синтез алюмогидридов щелочноземельных металлов

Для синтеза первоначально использовали взаимодействие хлоридов кальция и стронция с $NaAlH_4$, а также бинарных гидридов алюминия и кальция (стронция) в ТГФ и диглиме:



Для осуществления взаимодействия оказалось весьма существенным, что алюмогидриды кальция, стронция и натрия хорошо растворимы, а хлориды кальция, стронция и натрия в ТГФ и диглиме практически нерастворимы.

Участие растворителя в реакции проявляется особенно отчетливо на примере синтеза алюмогидридов кальция и стронция. Отмечается, что изменение термодинамических функций, например, для $Sr(AlH_4)_2$, а для щелочноземельных реакции $\Delta H_{298}^0 = +4,0$, $\Delta H_{298}^0 = +8,8$ неблагоприятны для ее осуществления. Очевидно, соответствующая энергетическая «поправка» вносится сольватационными эффектами.

Процесс превращения кристаллических бинарных гидридов кальция и алюминия в алюмогидриды $M(AlH_4)_2$ по реакции прослежен нами количественно во времени по возрастанию концентрации алюмогидридов в растворе. Этот путь оказался удобным, в связи с нерастворимостью MH_2 и несольватированного AlH_3 в ТГФ и диглиме.

Практически смесь бинарных гидридов щелочноземельного металла и алюминия подвергали кавитационному перемешиванию в среде ТГФ. Выпавший осадок отделяли и из прозрачного раствора испарением растворителя или высаливанием толуолом выделяли алюмогидрид кальция (стронция). Применение диглима, как растворителя, дало возможность поднять температуру до 100°C . Критерием окончания реакции служило достижение в растворе атомного отношения $M:Al=1:2$ (таблица 2.4).

Взаимодействие бинарных гидридов кальция (стронция) и алюминия

№ п/п	Взято г/моль		Объём растворителя в мл	Темпе- ратура, °С	Время синтеза, ч	Анализ продукта			Соотношение			Состав продукта
	MH_2	AlH_3				М	Al	Н	М	Al	Н	
1.	4,2/0,1	6/0,2	400	60	5	16,13	21,85	3,22	1	2,01	7,99	$Ca(AlH_4)_2 \cdot 2ТГФ$
2.	2/0,05	3/0,1	200	45	6	16,38	22,1	3,35	1	2,02	8,1	$Ca(AlH_4)_2 \cdot 2ТГФ$
3.	3,3/0,08	4,7/0,16	200	60	5	12,41	19,12	2,61	1	2,2	8,39	$Ca(AlH_4)_2 \cdot 3ТГФ$
4.	2,2/0,052	3/0,1	220	70-80	4	11,71	15,62	2,41	1	2,01	8,16	$Ca(AlH_4)_2 \cdot 2ДГ$
5.	3/0,033	2/0,066	200	100	4	21,58	13,5	1,98	1	2,03	7,98	$Sr(AlH_4)_2 \cdot 2ДГ$
6.	3,5/0,039	2,2/0,073	300	100	4	21,5	13,6	1,92	1	2,06	7,77	$Sr(AlH_4)_2 \cdot 2ДГ$
7.	2,9/0,033	2,2/0,073	300	60	4	28,8	17,5	2,45	1	1,97	7,39	$Sr(AlH_4)_2 \cdot 2ДГ$
8.	3,5/0,035	2,5/0,083	300	30	6	29,1	18,3	2,6	1	2,09	7,99	$Sr(AlH_4)_2 \cdot 2ДГ$

Сольваты алюмогидридов кальция и стронция получены с 2-3 молями растворителя на моль вещества. Они представляют собой гигроскопичные белые порошки, на воздухе быстро теряющие гидридный водород.

Путем высокотемпературного (95-100°C) высаливания в эфир-толуоле из ТГФ-растворов с последующей термовакуумной сушкой получен частично сольватированный алюмогидрид кальция, содержащий около 95% $Ca(AlH_4)_2$. Из диглимовых растворов получены препараты $Ca(AlH_4)_2$ лишь со слабым отщеплением диглима и одновременной потерей части гидридного водорода.

2.2.6. Синтез алюмогидридов лантаноидов

В литературе имеются ограниченные сведения об алюмогидридах лантаноидов. Всего в нескольких работах [66, 67] описываются условия синтеза $Ln(AlH_4)_3 \cdot nL$. Большой интерес представляют работы Б.М.Булычева и сотр. [71, 72], в которых исследован синтез димерных комплексов $(CpLnH)_2 \cdot (AlH_3 \cdot L)_2$ в тетрагидрофуране в присутствии NR_3 , а также реакция Cp_2YCl с $LiAlH_4$ в среде эфира с получением четырехядерного комплекса $(Cp_2YAlH_4)_2 \cdot Et_2O$.

Опираясь на данные работ [66, 67], нами получены алюмогидриды гадолиния и неодима в среде диэтиленгликоля (диглим, ДГ) и диметилового эфира. Синтез проводили при температуре от -30 до +15°C, то есть условия и результаты опытов были аналогичны работам [66, 67]. Синтезированы образцы сольватированных алюмогидридов неодима и гадолиния состава: $Nd(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$ и $Gd(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$. Наличие AlH_4^- -аниона подтверждено ИК-спектрами выделенных продуктов, где чётко проявлены характеристические частоты поглощения. В таблице 2.5 представлены данные синтеза некоторых алюмогидридов лантаноидов.

Из таблицы 2.5 видно, что многие алюмогидриды лантаноидов все еще малодоступны для синтеза, и часто способы их синтеза являются несовершенными. Алюмогидриды лишь немногих лантаноидов получены в индивидуальном состоянии.

Синтез алюмогидридов лантаноидов

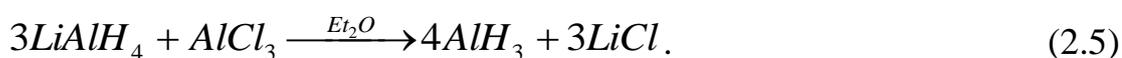
Алюмогидриды	Y(AlH ₄)·Et ₂ O [64]	Ce(AlH ₄) ₃ [65]	Nd(AlH ₄)· ЗДГ [наши данные]	Gd(AlH ₄)· ЗДГ [наши данные]	Dy(AlH ₄) ₃ · 5ТГФ [65]	Er(AlH ₄) ₃ · Et ₂ O [65]
Термическая устойчивость, °C	135 [66]	-40 [67]	-	-	95 [67]	95 [67]

Обменное взаимодействие $LnCl_3$ с $MAIH_4$ в большинстве случаев осуществлено в среде органического растворителя. Протекание процесса в основном зависит от природы растворителя и отношений растворимости.

Развитие химии алюмогидридов лантаноидов имеет и другое направление, которое связано с поиском практического использования этих соединений. По сравнению с алюмогидридами щелочных металлов алюмогидриды лантаноидов являются слабыми реагентами. Наиболее перспективно их применение в области каталитической химии. И в этом плане детальные структурные исследования алюмогидридов лантаноидов являются совершенно необходимыми, поскольку только они могут дать возможность связать каталитические свойства вещества с его строением, и на этом основании разработать модель каталитического действия комплексных лантаноидов.

2.3. Моделирование синтеза комплексных гидридов бора и алюминия

Моделирование синтеза AlH_3 . Гидрид алюминия получают по реакции (2.5) в среде диэтилового эфира:



При программированном синтезе AlH_3 можно получить непосредственно через LiH и $AlCl_3$ по реакции:



с аутоиницированием реакции гидридом алюминия.

Взятый для синтеза LiH взаимодействует с инициатором AlH_3 с образованием алюмогидрида лития, затем $AlCl_3$ расщепляется с получением AlH_3 . Такой «шагающий» процесс повторяется до накопления в реакционной массе заданного количества гидрида алюминия.

Вычисленное количество дозируемых реагентов $AlCl_3$ и LiH на каждом шаге подчиняется стехиометрии процесса и закономерно связано с полиномами (таблица 2.6). Полученная на каждом шаге продукция служит инициатором в последующем шаге реакции (рисунок 2.2).

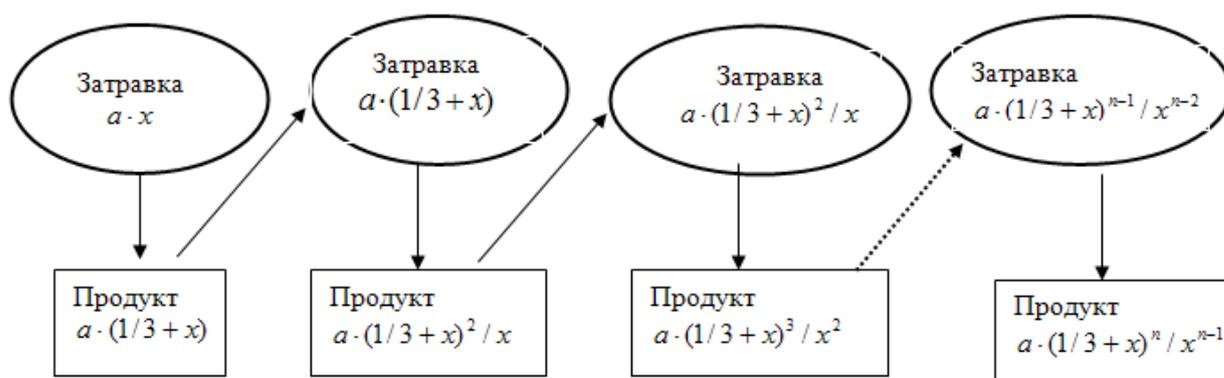


Рисунок 2.2. Диаграмма получения конечной продукции методом аутоиницирования (a - количество начального реагента в молях, $x=1+b/100$, b - избыток иницирующего реагента по отношению к a в процентах).

На основании опорных данных (таблица 2.6), составляющих обобщенную модель синтеза, составлена программа и обчислены количества дозируемых реагентов LiH и $AlCl_3$ для 20 шагов (таблица 2.7). Представлен вариант, в котором процесс начинается от $a=3$ моль бинарного гидрида LiH при избытке AlH_3 $b=10\%$ во время иницирования.

Для подбора режима дозирования реагентов необходимо, кроме того, задать граничные условия синтеза: объем растворителя, количество и концентрацию синтезируемого AlH_3 , концентрацию и избыток AlH_3 при аутоиницировании.

На первом шаге (стадия иницирования) для каждых 3 моль LiH необходимо использовать 3.3 моля AlH_3 (10% избыток). Достижение каждого очередного шага ограничено временем и возможностями аппаратуры. Так, например, на 17 шаге запрограммировано получение около 300 моль продукта. В этом случае количество AlH_3 , взятое для иницирования, составляет всего чуть больше 1% полученной продукции на этом шаге (см. 8-ой столбец таблицы 2.7), однако реализация такого процесса будет продолжительной. На втором шаге выход продукции составляет 5,6 моль, что превышает затраты на иницирование всего на 2,3 моль (или 70%) и поэтому неэкономично. Более подходящими являются средние шаги. Так, на 5-м шаге возврат продукта превышает первоначальное иницирование 3,76 раз (или первоначальное иницирование составляет 26% полученной продукции). На 8-м шаге запрограммировано получение 27,43 молей продукта, и первоначальная затрата на иницирование составляет всего 12%

В зависимости от объема реактора и заданной концентрации AlH_3 может быть использовано больше или меньше реагентов, но обязательно кратное данным, приведенным в таблице 2.7.

Таблица 2.6

Полиномы для программирования синтеза AlH_3 с аутоиницированием (обобщённая модель синтеза)

№ шага, реагенты	1	2	3	4	...	n
I реагент LiH	a	$a \cdot (1/3 + x) / x$	$a \cdot (1/3 + x)^2 / x^2$	$a \cdot (1/3 + x)^3 / x^3$...	$a \cdot (1/3 + x)^{n-1} / x^{n-1}$
II реагент $AlCl_3$	$a/3$	$a \cdot (1/3 + x) / 3 \cdot x$	$a \cdot (1/3 + x)^2 / 3 \cdot x^2$	$a \cdot (1/3 + x)^3 / 3 \cdot x^3$...	$a \cdot (1/3 + x)^{n-1} / 3 \cdot x^{n-1}$
Инициатор AlH_3	$a \cdot x$	$a \cdot (1/3 + x)$	$a \cdot (1/3 + x)^2 / x$	$a \cdot (1/3 + x)^3 / x^2$...	$a \cdot (1/3 + x)^{n-1} / x^{n-2}$
Продукт AlH_3	$a \cdot (1/3 + x)$	$a \cdot (1/3 + x)^2 / x$	$a \cdot (1/3 + x)^3 / x^2$	$a \cdot (1/3 + x)^4 / x^3$...	$a \cdot (1/3 + x)^n / x^{n-1}$

Здесь: a - исходное количество LiH в молях, $x = 1 + b/100$, b - избыток инициатора AlH_3

над реагентом LiH , в %.

Таблица 2.7

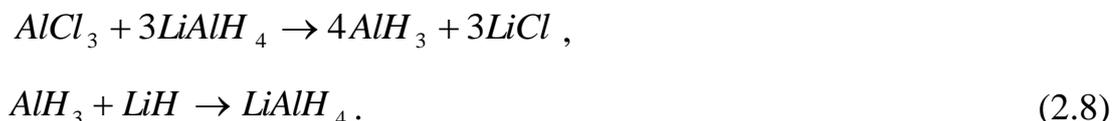
Программированный обобщенный расчет количества дозируемых реагентов в синтезе AlH_3 с аутоицированием. Для инициирования: 3.3 моль AlH_3 (12% к шагу 8; 1% к шагу 17)

№ шага	LiH на данном шаге, моль	Сумма LiH, моль	$AlCl_3$ на данном шаге, моль	Сумма $AlCl_3$, моль	Инициатор AlH_3 , моль	Продукт AlH_3 , моль	Затраты на инициирование, %
1	3.00	3.00	1.00	1.00	3.30	4.30	76.74
2	3.91	6.91	1.30	2.30	4.30	5.60	58.90
3	5.09	12.00	1.70	4.00	5.60	7.30	45.20
4	6.64	18.64	2.21	6.21	7.30	9.51	34.69
5	8.65	27.29	2.88	9.10	9.51	12.40	26.62
6	11.27	38.56	3.76	12.85	12.40	16.15	20.43
7	14.68	53.24	4.89	17.75	16.15	21.05	15.68
8	19.13	72.38	6.38	24.13	21.05	27.43	12.03
9	24.93	97.31	8.31	32.44	27.43	35.74	9.23
10	32.49	129.9	10.83	43.26	35.74	46.56	7.09
11	42.33	172.3	14.11	57.38	46.56	60.68	5.44
12	55.16	227.9	18.39	75.76	60.68	79.06	4.17
13	71.87	299.16	23.96	99.72	79.06	103.02	3.20
14	93.65	392.82	31.22	130.94	103.02	134.24	2.46
15	122.04	514.85	40.68	171.62	134.24	174.92	1.89
16	159.02	673.87	53.01	224.62	174.92	227.92	1.45
17	207.20	881.07	69.07	293.69	227.92	296.99	1.11
18	269.99	1151.06	90.00	383.69	296.99	386.99	0.85
19	351.81	1502.86	117.27	500.95	386.99	504.25	0.65
20	458.41	1961.28	152.80	653.76	504.25	657.06	0.50

Моделирование синтеза $LiAlH_4$. Алюмогидрид лития $LiAlH_4$ впервые был получен еще в 1947 году [2] по реакции:



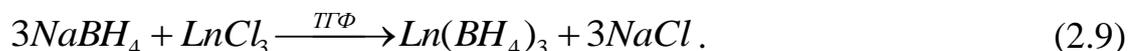
Алюмогидрид лития действует автокаталитически с образованием промежуточного продукта AlH_3 :



Так как и здесь реакция проходит с аутоиницированием, аналогично, как в случае программированного синтеза AlH_3 , составляем полиномы программированного синтеза $LiAlH_4$, которые приведены в таблице 2.8.

Выбирая $a=1$ моль, $b=10\%$ и составляя программу вычислений по приведенным формулам (таблица 2.8), вычисляем количество дозируемых реагентов, в том числе $LiAlH_4$ (таблица 2.9). На первом шаге (стадии иницирования) необходимо использовать 3.3 моля инициатора $LiAlH_4$, что составляет 77% получаемой продукции в первом шаге. Как видно из 8-го столбца таблицы 2.8, в последующих шагах доля введенного инициатора резко уменьшается и уже в 18 шаге составляет менее 1%.

Моделирование синтеза $Ln(BH_4)_3$. Основной способ синтеза борогидридов лантаноидов осуществляется обменной реакцией хлоридов лантаноидов (III) с $NaBH_4$ в среде ТГФ по уравнению:



При этом обнаружено образование двойного комплекса $NaLn(BH_4)_4$ при избытке $NaBH_4$ по сравнению со стехиометрическими соотношениями по уравнению:



Полиномы для программирования синтеза $LiAlH_4$ с аутоиницированием
(обобщённая модель синтеза)

№ шага, реагенты	1	2	3	4	...	n
LiH	$4a$	$4 \frac{a \cdot (1/3 + x)}{x}$	$4 \frac{a \cdot (1/3 + x)^2}{x^2}$	$4 \frac{a \cdot (1/3 + x)^3}{x^3}$...	$4 \frac{a \cdot (1/3 + x)^{n-1}}{x^{n-1}}$
Реагент $AlCl_3$	a	$\frac{a \cdot (1/3 + x)}{x}$	$\frac{a \cdot (1/3 + x)^2}{x^2}$	$\frac{a \cdot (1/3 + x)^3}{x^3}$...	$\frac{a \cdot (1/3 + x)^{n-1}}{x^{n-1}}$
Инициатор $LiAlH_4$	$3a \cdot x$	$3a \cdot (1/3 + x)$	$3 \frac{a \cdot (1/3 + x)^2}{x}$	$3 \frac{a \cdot (1/3 + x)^3}{x^2}$...	$3 \frac{a \cdot (1/3 + x)^{n-1}}{x^{n-2}}$
Продукт $LiAlH_4$	$3a \cdot (1/3 + x)$	$3 \frac{a \cdot (1/3 + x)^2}{x}$	$3 \frac{a \cdot (1/3 + x)^3}{x^2}$	$3 \frac{a \cdot (1/3 + x)^4}{x^3}$...	$3 \frac{a \cdot (1/3 + x)^n}{x^{n-1}}$

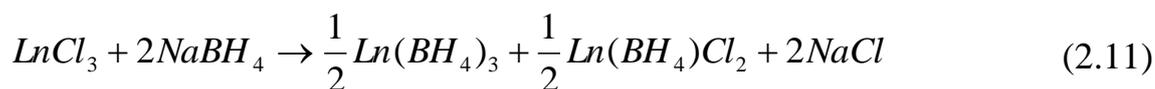
Здесь: a - исходное количество $AlCl_3$ в молях, $x = 1 + b/100$, b - избыток инициатора $LiAlH_4$ над реагентом $AlCl_3$, в %.

Таблица 2.9

Программированный обобщенный расчет количества дозируемых реагентов в синтезе $LiAlH_4$ с аутоицированием. Для инициирования: 3.3 моль $LiAlH_4$ (12% к шагу 8; 1% к шагу 17)

№ шага	Реагент $AlCl_3$ на данном шаге, моль	Сумма $AlCl_3$, моль	LiH на данном шаге, моль	Сумма LiH , моль	Инициатор $LiAlH_4$, моль	Продукт $LiAlH_4$, моль	Затраты на иницирование, %
1	1.00	1.00	4.00	4.00	3.30	4.29	76.92
2	1.30	2.30	5.20	9.20	4.29	5.58	59.17
3	1.69	3.99	6.76	15.96	5.58	7.25	45.52
4	2.20	6.19	8.79	24.75	7.25	9.43	35.01
5	2.86	9.04	11.42	36.17	9.43	12.25	26.93
6	3.71	12.76	14.85	51.02	12.25	15.93	20.72
7	4.83	17.58	19.31	70.33	15.93	20.71	15.94
8	6.28	23.86	25.10	95.43	20.71	26.92	12.26
9	8.16	32.02	32.63	128.06	26.92	35.00	9.43
10	10.60	42.62	42.42	170.48	35.00	45.49	7.25
11	13.79	56.41	55.14	225.62	45.49	59.14	5.58
12	17.92	74.33	71.69	297.31	59.14	76.88	4.29
13	23.30	97.63	93.19	390.50	76.88	99.95	3.30
14	30.30	127.91	121.15	511.65	99.95	129.93	2.54
15	39.37	167.29	157.50	669.15	129.93	168.91	1.95
16	51.19	218.47	204.74	873.90	168.91	219.59	1.50
17	66.54	285.01	266.17	1140.06	219.59	285.46	1.16
18	86.50	371.52	346.02	1486.07	285.46	371.10	0.89
19	112.46	483.97	449.82	1935.89	371.10	482.43	0.68
20	146.19	630.17	584.77	2520.66	482.43	627.16	0.53

Исследования показали, что процесс (2.9) протекает по более сложному механизму при разделительном поочередном дозировании реагентов хлорида лантаноида и борогидрида натрия в среде реакции в стехиометрических количествах, с аутоиницированием реакции борогидридом лантаноида. Механизм процесса (2.9) можно изобразить таким образом. Первая стадия протекает по схеме:

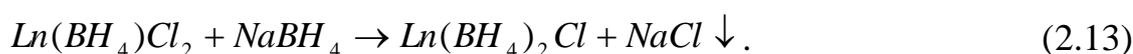


с образованием инициатора борогидрида лантаноида и удалением хлорида натрия.

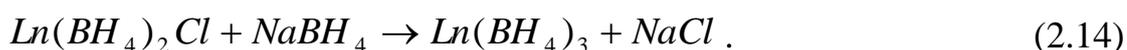
В результате взаимодействия $Ln(BH_4)_3$ с $NaBH_4$ образуется двойной комплекс гидрида $NaLn(BH_4)_4$ по реакции (2.10), который служит инициатором последующей реакции:



Образующийся $Ln(BH_4)Cl_2$ по реакциям (2.11) и (2.12) взаимодействует с последующей порцией $NaBH_4$ по схеме:



В следующей стадии образующийся в реакционной среде $Ln(BH_4)_2Cl$ вступает в обменную реакцию с $NaBH_4$ по схеме:



Такой ступенчатый процесс можно повторять до накопления в реакционной среде необходимой массы борогидрида лантаноида и может быть остановлен на любой стадии. При этом на первой стадии лишь часть исходных веществ вступают в реакцию (2.11), а основная – в ходе аутоиницирования.

Вычисление количеств дозируемых реагентов $LnCl_3$ и $NaBH_4$ на каждом шаге подчиняется стехиометрии процесса и оказывается закономерно связанным полиномами, приведенными в таблице 2.10. На основании опорных данных, составляющих обобщенную математическую модель синтеза, создана программа и рассчитано количество дозируемых реагентов до 17 шагов (таблица 2.11). Представлен вариант, в котором процесс начинается от трех молей хлорида лантаноида при 10%-ном избытке $Ln(BH_4)_3$ во время иницирования.

Таблица 2.10

Полиномы моделирования синтеза $Ln(BH_4)_3$ с аутоиницированием (обобщенная математическая модель синтеза)

№ шага, реагенты	1	2	3	4	...	n
I реагент $NaBH_4$	a	$a \cdot (1+x)/x$	$a \cdot (1+x)^2/x^2$	$a \cdot (1+x)^3/x^3$...	$a \cdot (1+x)^{n-1}/x^{n-1}$
II реагент $LnCl_3$	a	$a \cdot (1+x)/x$	$a \cdot (1+x)^2/x^2$	$a \cdot (1+x)^3/x^3$...	$a \cdot (1+x)^{n-1}/x^{n-1}$
Инициатор $Ln(BH_4)_3$	$a \cdot x$	$a \cdot (1+x)$	$a \cdot (1+x)^2/x$	$a \cdot (1+x)^3/x^2$...	$a \cdot (1+x)^{n-1}/x^{n-2}$
Продукт $Ln(BH_4)_3$	$a \cdot (1+x)$	$a \cdot (1+x)^2/x$	$a \cdot (1+x)^3/x^2$	$a \cdot (1+x)^4/x^3$...	$a \cdot (1+x)^n/x^{n-1}$

Здесь: a - первоначальное количество реагента, b - избыток инициатора, в процентах

и $x = 1 + b/100$.

Таблица 2.11

Программированный обобщенный расчет количества реагентов в синтезе $Ln(BH_4)_3$
с аутоиницированием (для иницирования: 3.30 моль)

№	$NaBH_4$ на данном шаге, моль	Сумма $NaBH_4$, моль	$LnCl_3$ на данном шаге, моль	Сумма $LnCl_3$, моль	Инициатор $Ln(BH_4)_3$, моль	Продукт $Ln(BH_4)_3$, моль	Затраты на иниции- рование, %
1	3.00	9.00	3.00	3.00	3.30	6.30	52.38
2	5.73	26.18	5.733	8.73	6.30	12.03	27.44
3	10.93	58.98	10.93	19.66	12.03	22.96	14.37
4	20.87	79.86	20.87	40.54	22.96	43.84	7.53
5	39.85	199.41	39.85	80.39	43.84	83.69	3.94
6	76.08	275.48	76.08	156.46	83.6	159.76	2.07
7	145.24	711.20	145.24	301.70	159.76	305.00	1.08
8	277.27	1543.02	277.27	578.97	305.00	582.27	0.57
9	529.34	3131.04	529.34	1108.31	582.27	1111.61	0.39
10	1010.56	6162.71	1010.56	2118.87	1111.61	2122.17	0.16
11	1929.25	11950.44	1929.25	4048.11	2122.17	4051.41	0.08
12	3683.10	22999.75	3683.10	77.31.22	4051.41	7734.52	0.04
13	7031.38	44093.89	7031.380	14762.60	7734.52	14765.90	0.02
14	28189.44	128662.22	28189.44	42952.04	14765.90	28189.44	0.01
15	25626.76	205542.51	25626.77	51494.30	28189.44	53816.21	0.006
16	48923.82	352313.99	48923.82	100418.12	53816.21	102740.03	0.003
17	93400.02	632514.07	93400.03	193818.15	102740.03	196140.06	0.002

ГЛАВА 3. ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

3.1. Изучение процесса термического разложения борогидридов щелочных металлов - $MВH_4$ *

Процесс термического разложения $MВH_4$ исследован тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром. Серии предварительных опытов были проведены с разными программами исследований, целью которых было определение условий проведения эксперимента: выбор температурного интервала протекания процесса, навески исследуемого вещества, объема мембранной камеры, совокупность которых определяет выбор материала для изготовления мембраны.

Исследования были проведены в равновесных и неравновесных условиях. Опыты в неравновесных условиях проводились с целью получения предварительных данных о характере зависимости температуры от давления при разложении исследуемых объектов.

Предварительные опыты были проведены в неравновесных условиях при классическом исполнении мембраны. Эти опыты объективно были необходимы для медленных гетерогенных реакций, для установления характера процесса. При этом количество исследуемого вещества брали из такого расчета, чтобы в системе по окончании всех стадий процесса общее давление было в пределах 1000 мм рт. ст.

Результаты изучения процесса термического разложения борогидрида натрия, выдержанного в ампуле в течение 5-6 месяцев, приведены в таблице 3.1 и на рисунке 3.1.

* Данный раздел работы проведен совместно с Икрамовым М. [222-226].

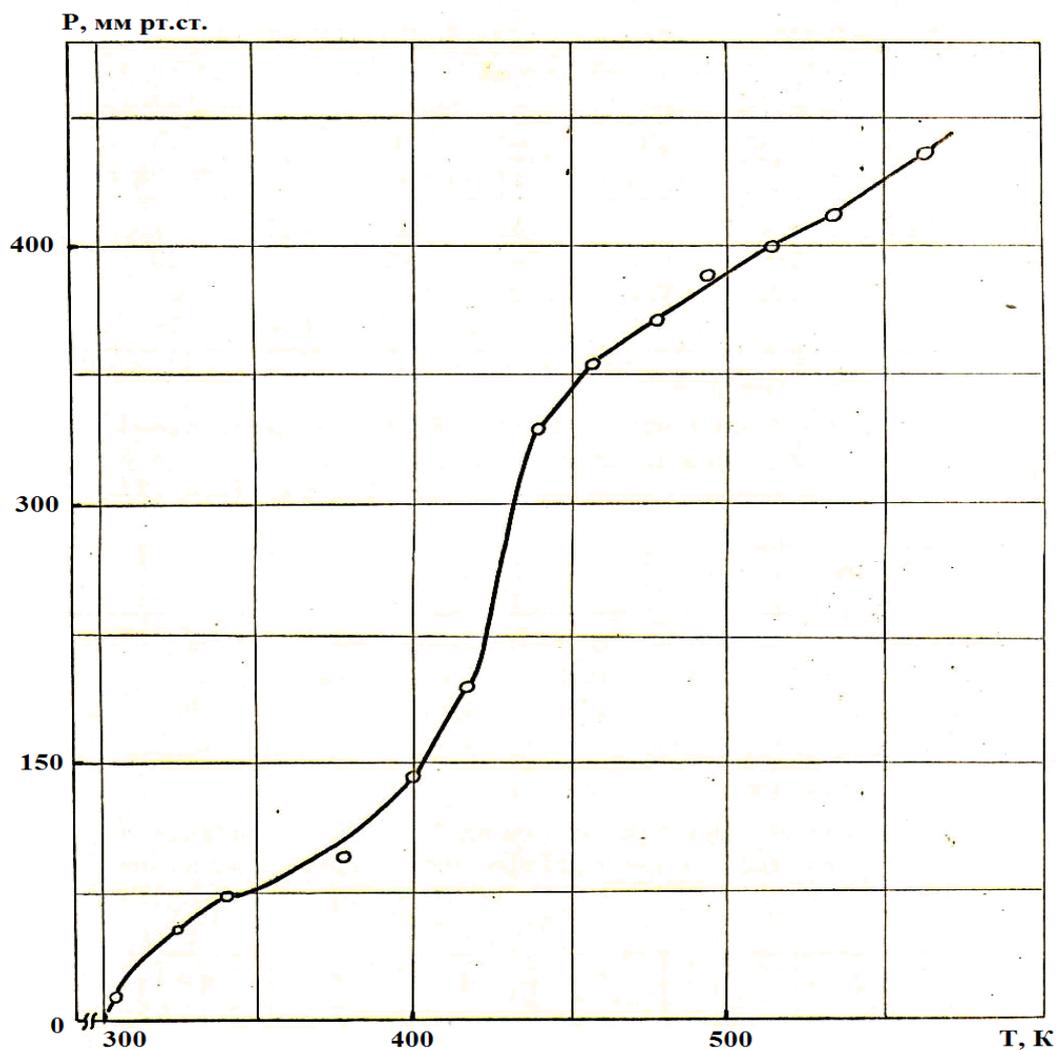


Рисунок 3.1. Барограмма процесса разложения $NaBH_4$ в неравновесных условиях (без конденсации пара).

Таблица 3.1

Результаты измерений давления пара над $NaBH_4$ в неравновесных условиях

T, К	P, мм рт.ст.						
302	13	397	135	477	402	531	463
321	53	413	192	492	430	561	503
337	70	438	340	513	447	590	545
374	91	454	379				

Как видно из рисунка 3.1, (кривая I), давление в системе появляется при 300 К (I ступень) с появлением площадки на барограмме при 340 К и дальнейшее повышение давления при 380 К (II ступень) с переходом барограммы в линию газового расширения при 500 К. При 540 К наблюдается появление III ступени на барограмме, по-видимому, соответствующей разложению борогидрида натрия.

Для выяснения характера отдельных ступеней барограммы была изготовлена мембрана с длинным отростком, выходящим из печи. Как видно из рисунка 3.2, характер барограммы разложения борогидрида натрия сохраняется (таблица 3.2). Однако в этом случае на холодном конце длинного отростка визуальнo наблюдается конденсация прозрачной жидкости (после I ступени), которая исчезает при температурах выше 470 К (II ступень).

Таблица 3.2

Результаты измерений давления пара над $NaBH_4$ при частичной конденсации паробразного продукта

Т, К	Р, мм рт.ст.						
315	18	443	44	518	85	628	107
355	35	466	50	556	87	657	132
393	40	480	65	614	92	679	196

Итак, можно констатировать, что первые две ступени (рисунок 3.1 и 3.2) связаны с дегидратацией и испарением влаги и других загрязнений, которые остались после синтеза $NaBH_4$ или накапливались по мере его хранения.

Исследование термической устойчивости борогидрида калия (таблица 3.3, рисунок 3.3) показывает идентичный, трехступенчатый характер барограммы $NaBH_4$.

Результаты измерений давления пара над KBH_4 при частичной конденсации
парообразного продукта

Т, К	Р, мм рт.ст.	Т, К	Р, мм рт.ст.	Т, К	Р, мм рт.ст.	Т, К	Р, мм рт.ст.
I ОПЫТ							
344	18	463	52	540	265	636	308
363	28	480	98	562	269	639	318
389	42	503	167	578	276	673	345
418	44	521	257	605	290		
II ОПЫТ							
345	22	411	55	483	68	540	103
377	49	447	62	505	84	544	111
381	50	463	64	523	98	570	118

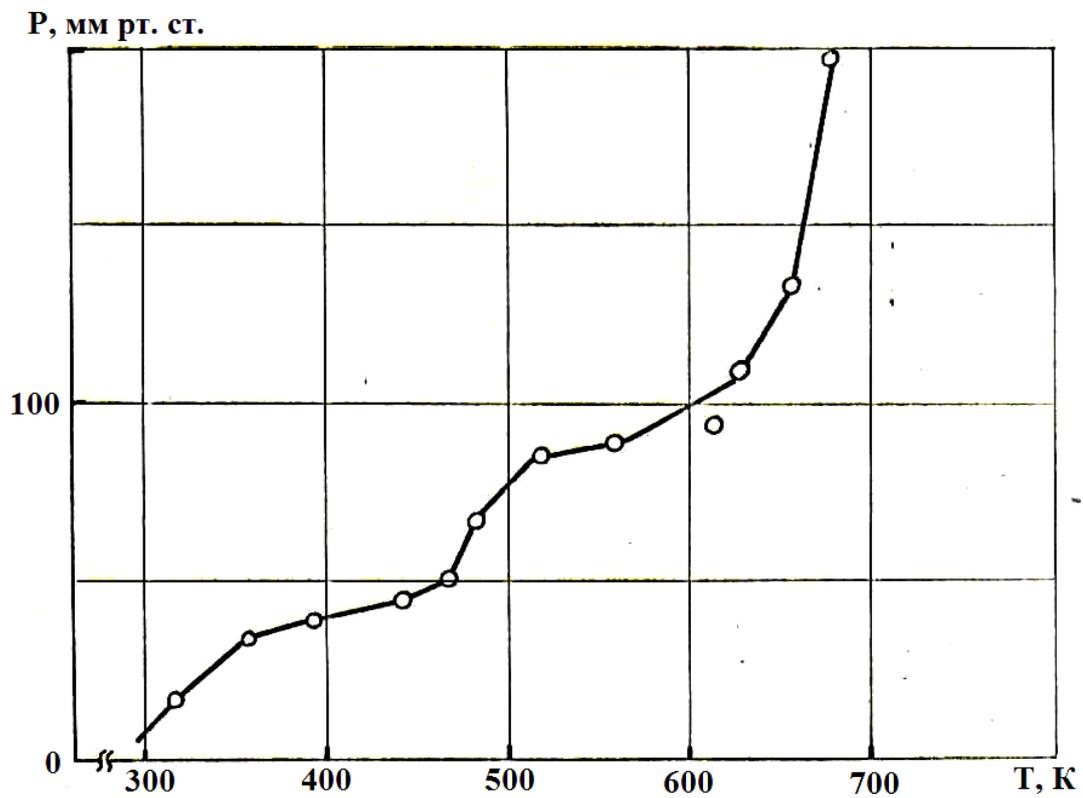


Рисунок 3.2. Барограмма разложения $NaBH_4$ при конденсации пара.

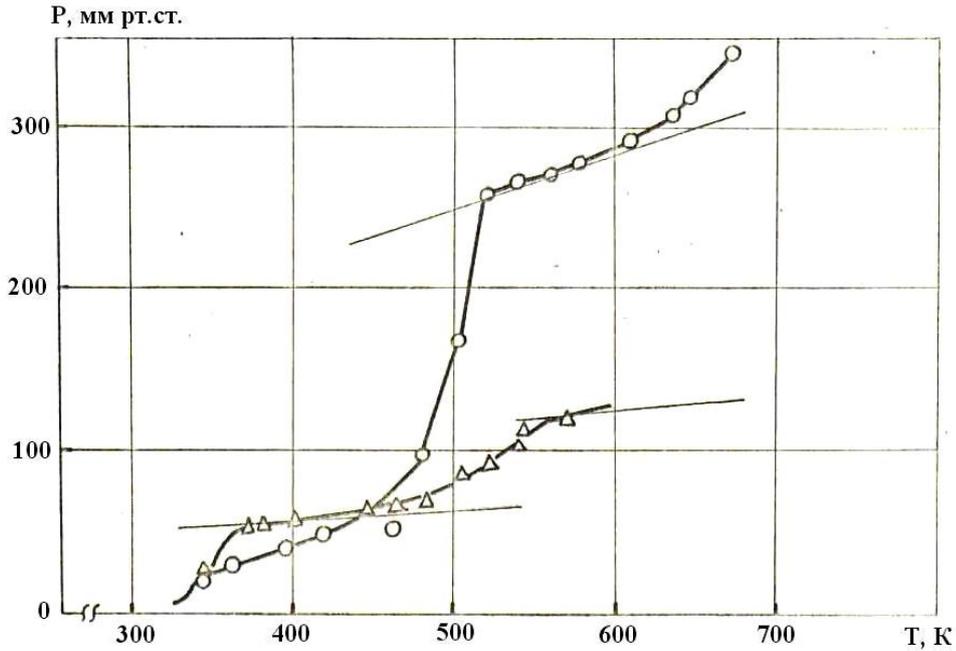


Рисунок 3.3. Барограмма разложения KBH_4 в неравновесных условиях при конденсации пара.

Исследования термической устойчивости борогидрида лития старого образца, проведенные в неравновесных условиях без конденсации пара (таблица 3.4), показывают, что барограмма (рисунок 3.4) имеет двухступенчатый характер и процесс разложения начинается при 300 К (I ступень) с переходом в линию газового расширения. Вторая ступень, соответствующая разложению борогидрида лития, начинается при 450 К.

Таблица 3.4

Результаты измерений давления пара над борогидридом лития в неравновесных условиях

Т, К	Р, мм рт.ст.						
300	15	334	221	412	376	488	473
308	73	340	305	435	389	502	548
323	162	373	332	460	423	532	816

Для получения как химических, так и фазовых термодинамических характеристик различных превращений необходимо иметь сведения по давлению в системе в равновесных условиях. Имея в исследуемых системах данные по температурам переходных состояний, далее мы проводили опыты в изотермических условиях.

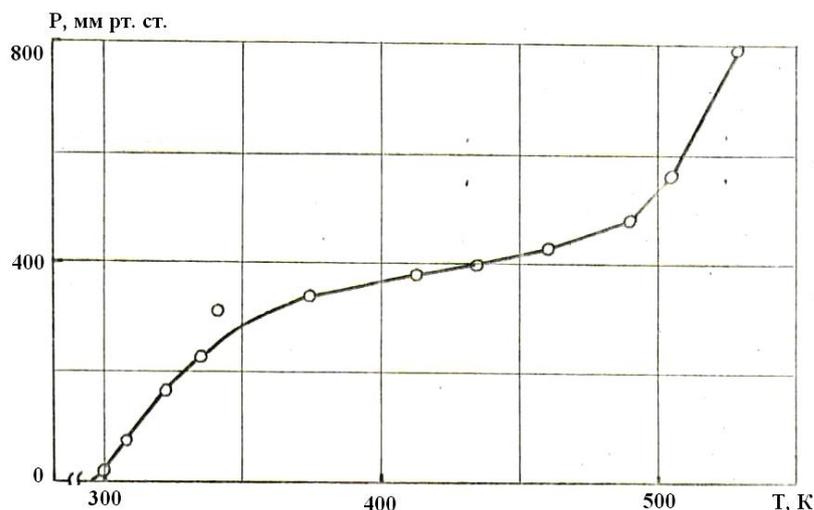


Рисунок 3.4. Барограмма разложения $LiBH_4$ в неравновесных условиях.

Также были проведены серии исследований для определения времени достижения равновесного давления разложения всех исследуемых соединений. Для этого через определенный интервал времени (12-24 часа) измеряли давление в системе до достижения постоянного значения. Когда давление в системе в течение 8-10 часов при данной температуре не изменялось, равновесие считалось достигнутым. Время достижения равновесного давления было в пределах от 150 до 180 часов.

Равновесие в исследуемых процессах было установлено как при прямом ходе – повышении температуры, так и при обратном – понижении температуры. При снижении температуры наблюдалось крайне медленное уменьшение давления в системе. Полного воспроизводства хода барограммы при прямом и обратном ходе удалось достичь.

3.1.1. Термическое разложение борогидрида лития

Для исследования процесса термического разложения борогидрида лития был использован свежеприготовленный образец с содержанием основного вещества 99,4%, результаты элементного анализа которого показали отсутствие газа при равновесных условиях в мембранной камере до 450 К (таблица 3.5). При температурах выше 450 К происходит медленное выделение водорода в результате разложения $LiBH_4$ (рисунок 3.5). Опыты проводились с разными образцами и навесками $LiBH_4$, а также с разными объемами мембранной камеры.

Каждая точка на барограмме выдерживалась при изотермических условиях в течение 90-100 часов до достижения равновесного давления. Хорошая воспроизводимость данных наблюдается при прямом ходе барограммы (при нагреве). При обратном ходе (охлаждении) в малых интервалах температур (7-10 градусов) заметное понижение давления наблюдается при двух-, трехкратном увеличении времени выдержки.

Таблица 3.5

Результаты измерений давления водорода при разложении $LiBH_4$

Т, К	Р, мм рт.ст.	Т, К	Р, мм рт.ст.	Т, К	Р, мм рт.ст.)	Т, К	Р, мм рт.ст.
I опыт							
480	51	491	69	501	76	561	695
II опыт							
452	2	478	9	540	417	567	438
III опыт							
468	6	500	43	519	120	538	439
479	17	513	101	528	178	557	445

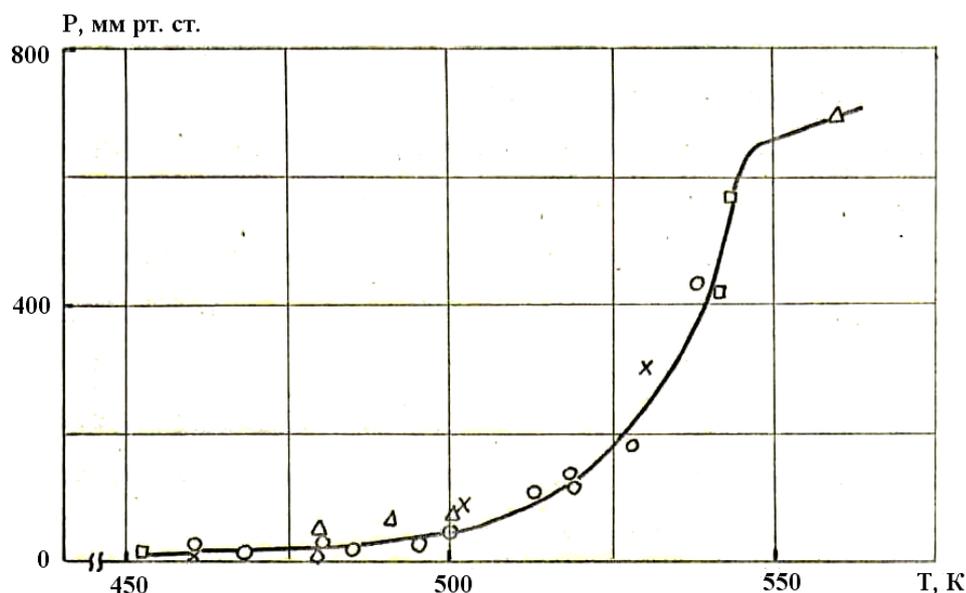


Рисунок 3.5. Барограмма процесса разложения $LiBH_4$.

3.1.2. Термическое разложение борогидрида натрия

Исследование процесса термического разложения борогидрида натрия (свежеприготовленного) проведено тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром. Исследования проводились с разными образцами $NaBH_4$ при разных его навесках и разных объемах мембранной камеры. Термическое разложение $NaBH_4$ в равновесных условиях начинается при 530 К с медленным выделением водорода до 680-690 К. При дальнейшем повышении температуры происходит резкое увеличение давления водорода в системе. Отсутствие давления в мембранной камере при нагреве мембраны до 530 К свидетельствует об отсутствии процесса гидролиза и других примесей. Результаты исследования изображены на рисунке 3.6.

Для достижения равновесия в системе каждая точка на барограмме выдержана в течение 150-180 часов в изотермических условиях. Была достигнута полная воспроизводимость прямого и обратного хода барограммы и установлено, что процесс имеет обратимый характер.

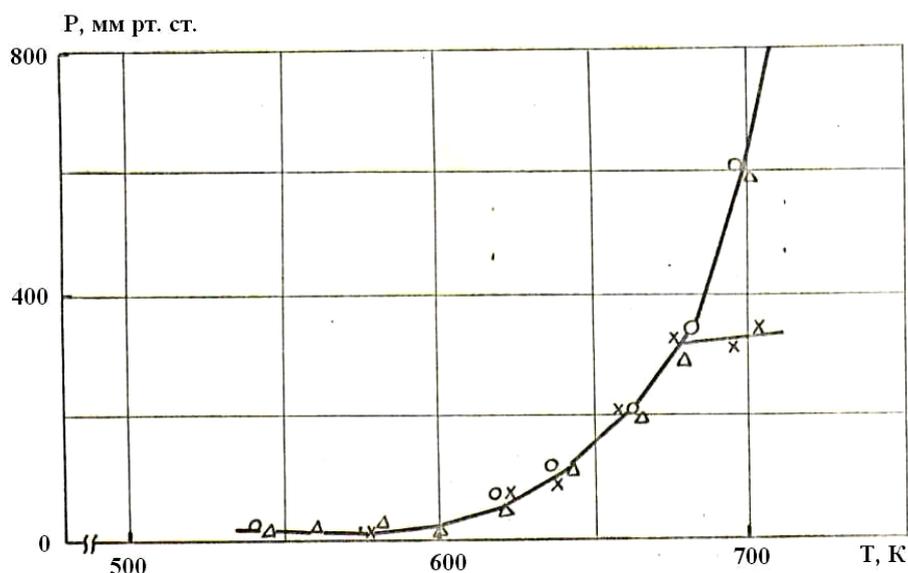


Рисунок 3.6. Барограмма процесса разложения $NaBH_4$.

3.1.3. Термическое разложение борогидрида калия

Нагрев свежеприготовленного KBH_4 до температуры 600 К показывает отсутствие давления в мембране. Медленное выделение водорода начинается при 610-620 К, которое указывает на начало процесса термического разложения KBH_4 в равновесных условиях (рисунок 3.7). При температурах 730 К и выше происходит резкое увеличение давления водорода в системе. Процесс носит обратимый характер. Результаты исследования приведены в таблице 3.6.

Характер распада и условия достижения равновесия для KBH_4 при разложении аналогичны с условиями разложения $NaBH_4$.

Методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром изучен процесс термического разложения борогидридов лития, натрия и калия в неравновесных и равновесных условиях [222].

Определены интервалы температуры протекания процесса разложения борогидридов лития, натрия и калия, время достижения равновесия и обратимый характер их барограмм в равновесных условиях.

Ввиду сложного и далеко не ясного характера самого процесса разложения MBH_4 , невозможно по этим данным определить термодинамику процесса и отдельных компонентов системы. Поэтому дальнейшие исследования связаны с

определением схемы процесса разложения исследованных борогидридов с привлечением различных физико-химических методов.

Таблица 3.6

Результаты измерения давления при разложении KBH_4

Т, К	Р, мм рт.ст.	Т, К	Р, мм рт.ст.	Т, К	Р, мм рт.ст.	Т, К	Р, мм рт.ст.
I опыт							
701	17	743	332	767	367	801	522
721	37	745	359	779	392	816	566
731	148						
II опыт							
686	49	721	382	751	515	775	596
III опыт							
635	27	714	128	753	471	792	952
697	114	733	244	773	735		
IV опыт							
632	21	622	56	723	140	754	468
648	23	697	70	734	237	776	718
						800	777
V опыт							
663	14	721	118	750	420	775	459
701	99	731	235	753	447	779	486

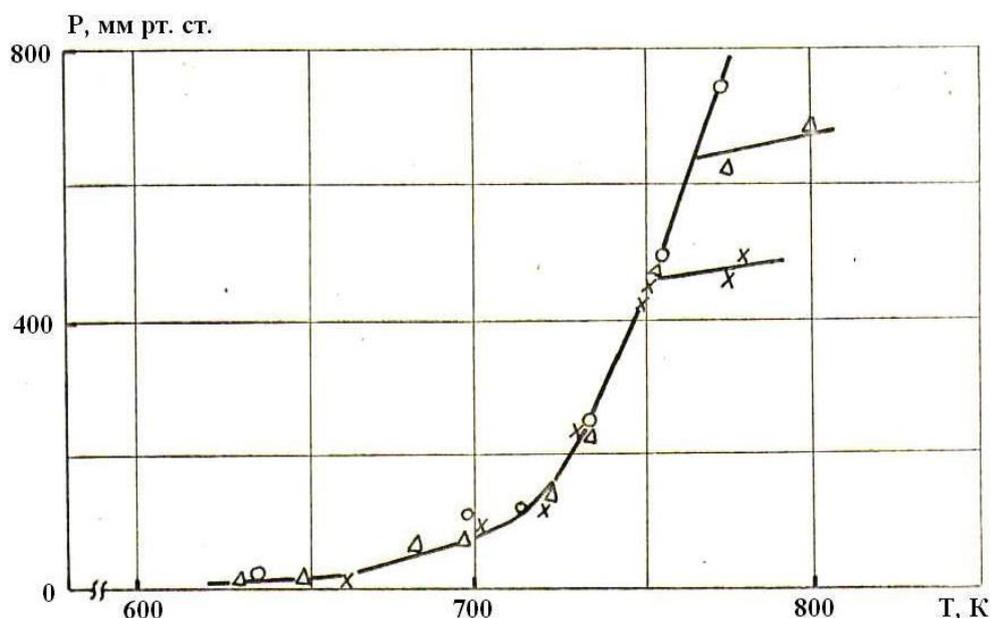


Рисунок 3.7. Барограмма процесса разложения KBH_4 .

3.1.4. Определение схемы и термодинамики процесса разложения борогидридов щелочных металлов

Анализ имеющихся литературных сведений о схеме и характере процесса термического разложения борогидридов ЩМ свидетельствует об отсутствии достоверных данных, однозначно определяющих истинную схему процесса. Поэтому нами проведены серии экспериментов по определению схемы термического разложения борогидридов ЩМ – лития, натрия и калия с применением различных методов анализа: РФА – для анализа продуктов пиролиза борогидридов, тензиметрического метода с мембранным нуль-манометром – для измерения количества выделившегося водорода, газовольнометрии – для определения гидридного водорода.

Установление схемы процесса разложения борогидридов ЩМ позволяет рассчитать термодинамические характеристики процесса и индивидуальных соединений, используя равновесные данные зависимости давления от температуры.

Для выявления схемы процесса термического разложения борогидридов калия, натрия и лития были проведены специальные опыты тензиметрическим

методом с мембранным нуль-манометром с малой навеской борогидрида (m) (точность $\pm 2 \cdot 10^{-8}$ кг) и большим объемом мембранной камеры (точность $\pm 3 \cdot 10^{-9}$ м³) (V). Соотношение $\frac{m}{V}$ рассчитывалось из такого расчета, чтобы при температурах ниже 750 К кривая барограммы выходила в линию простого газового расширения, свидетельствующую об окончании процесса. Результаты расчета показывают, что число молей газообразного продукта на 25-28% меньше, чем теоретически рассчитанное по предложенным в литературе схемам для борогидридов натрия и калия.

По окончании опыта мембрану с продуктами разложения борогидридов натрия и калия охлаждали до комнатной температуры и далее охлаждали жидким азотом до 90 К. при этом кривая зависимости давления пара от температуры имеет характер строго линейного газового охлаждения, который свидетельствует о наличии в газе только водорода. Результаты опыта приведены в таблице 3.7.

Проведен рентгенофазовый анализ продуктов пиролиза борогидридов лития, натрия и калия, полученных в неравновесных условиях [222]. Результаты идентификации рентгенограммы исходных борогидридов приведены в таблицах 3.8-3.10.

Таблица 3.7

Давление пара продуктов пиролиза KBH_4 при охлаждении жидким азотом

Т, К	Р, мм рт.ст.						
88	227	168	290	209	316	239	339
105	232	174	292	214	319	244	344
120	259	182	294	216	230	250	347
134	265	193	302	220	324	258	352
146	271	196	306	222	326	262	357
156	277	203	310	230	330	271	362
150	283	206	314	234	333	286	369

Рентгенограмма $LiBH_4$

№ п/п	J	d, Å	№ п/п	J	d, Å
1	о.с.	4,98	12	сл.	2,26
2	с.	4,15	13	сл.	2,23
3	с.	3,73	14	о.сл.	2,09
4	с.	3,60	15	сп.	2,02
5	сп.	3,41	16	о.сл.	1,95
6	с.	3,19	17	о.сл.	1,89
7	сл.	3,09	18	о.сл.	1,82
8	сл.	3,06	19	сл.	1,79
9	сл.	2,60	20	сл.	1,76
10	о.сл.	2,54	21	о.сл.	1,68
11	сп.	2,47	22	сл.	1,58

Таблица 3.9

Рентгенограмма $NaBH_4$

№ п/п	J	d, Å
1	с.	4,82
2	сп.	3,52
3	о.с.	3,05
4	о.сл.	2,78
5	о.с.	2,17
6	сп.	1,85
7	сл.	1,77
8	о.сл.	1,53

Рентгенограмма борогидрида калия

№ п/п	J	d, Å
1	о.с.	4,95
2	с.	3,88
3	о.с.	3,37
4	сл.	2,84
5	с.	2,39
6	сп.	2,04
7	сп.	1,94
8	о.сл.	1,84
9	о.сл.	1,78
10	сп.	1,69
11	сл.	1,55
12	сп.	1,51
13	сл.	1,38

Продукты пиролиза борогидридов получены в неравновесных условиях следующим образом. В специально приготовленную ампулу из стекла «пирекс» заправляли большую навеску вещества (~1 г), помещали в специальную трубчатую печь и нагревали до 640-650 К для $LiBH_4$, 720-730 К для $NaBH_4$ и 770-780 К для KBH_4 . В условиях изотермической выдержки в течение 8 часов производили периодическую откачку выделившегося водорода. Затем охлаждали ампулу в условиях вакуума до комнатной температуры. При этом в ампуле обнаружено плавление борогидридов лития, натрия и калия и образование темно-коричневого остатка в горячей зоне ампулы с блестящими кристалликами бора. Результаты РФА, приведенные в таблице 3.11, показывают, что продукт пиролиза борогидрида лития в конденсированной фазе состоит из гидрида лития и кристаллического бора. Результаты РФА продуктов пиролиза борогидридов

натрия и калия (таблицы 3.12 и 3.13) показывают, что конденсированная фаза состоит из кристаллического бора и щелочного металла.

Таблица 3.11

Рентгенограмма продукта пиролиза борогидрида лития, полученного в неравновесных условиях

№ п/п	J	d, Å	Фазы
1	о.сл.	5,75	<i>B</i>
2	о.сл.	4,37	<i>B</i>
3	с.	4,05	<i>B</i>
4	о.сл.	3,93	<i>B</i>
5	сп.	3,22	<i>B</i>
6	сл.	2,94	<i>B</i>
7	с.	2,85	<i>B</i>
8	о.сл.	2,78	<i>B</i>
9	с.	2,67	<i>B</i>
10	о.сл.	2,61	<i>B</i>
11	сл.	2,55	<i>B</i>
12	с.	2,36	<i>LiH</i>
13	сл.	2,28	<i>B</i>
14	сл.	2,19	<i>B</i>
15	о.с.	2,04	<i>LiH</i>
16	сп.	1,60	<i>B</i>
17	сп.	1,44	<i>LiH</i>
18	сл.	1,23	<i>LiH</i>
19	сл.	1,18	<i>LiH</i>
20	о.сл.	1,02	<i>LiH</i>

Рентгенограмма продуктов пиролиза борогидрида натрия, полученных в
неравновесных условиях

№ п/п	J	d, Å	Фазы
1	о.с.	5,06	<i>B</i>
2	о.сл.	4,39	<i>B</i>
3	сл.	4,11	<i>B</i>
4	сл.	3,55	<i>B</i>
5	о.сл.	3,43	<i>B</i>
6	сл.	3,35	<i>B</i>
7	ср.	3,03	<i>Na</i>
8	сл.	2,94	<i>B</i>
9	с.	2,85	<i>B</i>
10	ср.	2,74	<i>B</i>
11	сл.	2,55	<i>B</i>
12	сл.	2,32	<i>B</i>
13	сл.	2,29	<i>B</i>
14	о.сл.	2,24	<i>B</i>
15	сл.	2,19	<i>B</i>
16	ср.	2,14	<i>Na</i>
17	о.сл.	2,03	<i>B</i>
18	сл.	1,76	<i>Na</i>
19	ср.	1,72	<i>Na</i>
20	ср.	1,60	<i>B</i>

Рентгенограмма продуктов пиролиза борогидрида калия, полученных в
неравновесных условиях

№ п/п	J	d, Å	Фазы
1	ср.	5,48	<i>B</i>
2	о.с.	5,05	<i>B</i>
3	о.сл.	4,41	<i>B</i>
4	сл.	4,12	<i>B</i>
5	ср.	3,98	<i>B</i>
6	сл.	3,81	<i>B</i>
7	ср.	3,75	<i>K</i>
8	сл.	3,53	<i>B</i>
9	с.	3,43	<i>B</i>
10	о.сл.	3,27	<i>B</i>
11	о.сл.	3,18	<i>B</i>
12	сл.	2,94	<i>B</i>
13	с.	2,86	<i>B</i>
14	сл.	2,68	<i>K</i>
15	о.сл.	2,47	<i>B</i>
16	ср.	2,41	<i>B</i>
17	о.сл.	2,33	<i>B</i>
18	о.сл.	2,31	<i>B</i>
19	о.сл.	2,28	<i>B</i>
20	о.сл.	2,23	<i>B</i>
21	сл.	2,18	<i>K</i>
22	сл.	1,87	<i>K</i>

Проведен также РФА продуктов пиролиза борогидридов лития, натрия и калия, полученных непосредственно в мембранной камере в равновесных

условиях, при постоянном контакте газообразной фазы с конденсированной. Продукты были получены по мере окончания исследования процесса термического разложения исследованных борогидридов. Результаты РФА продуктов пиролиза $LiBH_4$, приведенные в таблице 3.14, показывают, что конденсированная фаза имеет идентичный состав с составом, полученным в неравновесных условиях, и состоит из гидрида лития и кристаллического бора [222-224].

Таблица 3.14

Рентгенограмма продуктов пиролиза борогидрида калия, полученных в равновесных условиях

№ п/п	J	d, Å	Фазы
1	о.сл.	5,05	<i>B</i>
2	о.сл.	4,13	<i>B</i>
3	с.	3,32	<i>КН</i>
4	о.сл.	3,18	<i>B</i>
5	сл.	2,949	<i>B</i>
6	сл.	2,866	<i>КН</i>
7	о.сл.	2,763	<i>B</i>
8	сл.	2,690	<i>К</i>
9	о.сл.	2,621	<i>B</i>
10	о.сл.	2,472	<i>B</i>
11	сл.	2,326	<i>B</i>
12	о.сл.	2,222	<i>B</i>
13	о.сл.	2,165	<i>К</i>
14	о.сл.	2,106	<i>B</i>
15	ср.	2,022	<i>КН</i>
16	сл.	1,721	<i>КН</i>
17	сл.	1,653	<i>КН</i>

Проведенные ранее изучения термического разложения комплексных алюмогидридов щелочных металлов [225] также подтверждают образование термодинамически более устойчивых гидридов щелочных металлов при разложении их комплексных гидридов. В этих работах установлено, что термическое разложение бинарных гидридов натрия и калия протекает в интервалах температур, почти совпадающих с температурой разложения борогидридов этих металлов.

Полученные сведения по результатам тензиметрических исследований, РФА продуктов пиролиза и состава пара, полученных в равновесных условиях, позволяют утверждать, что процесс разложения борогидрида лития протекает по предложенной в литературе схеме:



до определенной температуры плавления, после которой идет разложение жидкого $LiBH_4$:

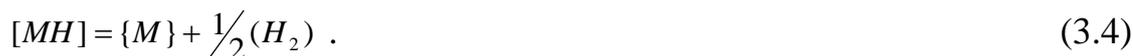


Процесс термического разложения борогидридов натрия, калия и, соответственно, более тяжелых ЩМ протекает по несколько иной схеме. Первоначально происходит разложение указанных соединений по схеме, аналогичной (3.1):

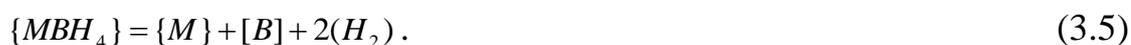


где $M - Na, K, Rb, Cs, Fr$,

затем при определенной температуре начинает параллельно происходить разложение бинарного гидрида ЩМ:



При определенной температуре происходит плавление MBH_4 и идет его дальнейшее разложение по схеме:



Таким образом, можно утверждать, что в отличие от $LiBH_4$, при разложении борогидридов остальные ЦМ наряду с основными процессами (3.3) и (3.5) параллельно происходит разложение бинарных гидридов этих ЦМ по схеме (3.4).

Отнесение процессов термического разложения неисследованных борогидридов тяжелых ЦМ (Rb , Cs , Fr) к схемам (3.3-3.5) основано на имеющихся многочисленных сведениях об идентичности свойств разных соединений, в том числе и бинарных гидридов этих ЦМ со свойствами соединений Na и K .

3.1.5. Математическая и термодинамическая обработка результатов эксперимента

Анализ состава пара в системе (газовольнометрическим методом) показал, что образующийся в процессе термического разложения борогидридов ЦМ пар состоит только из молекул водорода. Эти исследования позволяют путем использования полученной экспериментально зависимости равновесного давления от температуры определить термодинамические характеристики исследуемых веществ в следующих уравнениях:

а) при условии стабильности в значении теплоемкости ($\Delta C_p^o = 0$) и малого температурного интервала ($\Delta T \approx 150^\circ C$) измерений в изученном интервале результаты достаточной (приемлемой) точности можно получить по уравнению:

$$\lg P_{H_2} = A - \frac{B}{T} = \frac{\Delta S_T^o}{19,5} - \frac{\Delta H_T^o}{19,5T}, \quad (3.6)$$

б) более точные результаты были получены при исследовании уравнения:

$$\lg P - C \lg T = A - \frac{B}{T}, \quad (3.7)$$

где: $C = \frac{1}{R} \int \Delta C_p dT$ - теплоемкостный коэффициент;

$$A_{am} = \frac{\Delta S_T^o}{2,3R} - \int \frac{\Delta C_p}{RT} \cdot dT - \text{энтропийный коэффициент};$$

$$B = \frac{\Delta H_T^0}{2,3R} \quad - \text{энтальпийный коэффициент.}$$

В уравнениях (3.6) и (3.7) коэффициенты А и В получали обработкой экспериментальных данных по методу наименьших квадратов при помощи регрессионного анализа:

$$A = \frac{(\sum X_i)(\sum X_i Y_i) - (\sum X_i)(\sum X_i^2)}{(\sum X_i)^2 - n \sum X_i^2};$$

$$B = \frac{(\sum X_i)(\sum Y_i) - n \sum X_i Y_i}{(\sum X_i)^2 - n \sum X_i^2},$$

где $X_i = \frac{1}{T}$, соответствующее $Y_i = \lg P - C \lg T$ для уравнения (3.6) и соответствующее $Y_i \lg P - C \lg T$ для уравнения (3.7), n – число «точек» измерения.

По заранее оцененным значениям ΔC_p был произведён расчет коэффициента.

При помощи уравнения (3.7) была произведена далекая экстраполяция результатов измерений по температуре.

Стандартное остаточное отклонение (или стандартную ошибку аппроксимации) S_y было определено из уравнения:

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}},$$

где: $d = \lg P_{\text{теор.}} - \lg P_{\text{экспер.}}$

Стандартные ошибки аппроксимации для коэффициентов А и В определяли по уравнениям:

$$S_A^2 = \frac{S_y^2 \sum X_i^2}{[n \sum X_i^2 - (\sum X_i)^2]},$$

$$S_B^2 = \frac{S_y^2}{[\sum X_i^2 - \frac{(\sum X_i)^2}{n}]}$$

Доверительные интервалы при коэффициентах линии регрессии были рассчитаны по используемой методике по следующим уравнениям:

$$(\delta)E_A = \pm t_{\text{значение}} \cdot \sqrt{S_A^2},$$

$$(\delta)E_B = \pm t_{\text{значение}} \cdot \sqrt{S_B^2},$$

где $t_{\text{значение}}$ - коэффициент t-распределения Стьюдента, который позволял оценить в интервале доверительного уровня 90-95% по таблицам [227].

Стандартные остаточные отклонения в значениях $\delta(\Delta S_T^o)$ и $\delta(\Delta H_T^o)$ исследуемых процессов в температурном интервале их протекания определяли по формулам:

$$\delta(\Delta S_T^o) = \delta_A \cdot 19,15; \quad \delta(\Delta H_T^o) = \delta_B \cdot 19,15.$$

Расчет ошибок эксперимента методом наименьших квадратов с обработкой данных регрессивным анализом проводили на компьютере.

3.1.6. Термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов щелочных металлов

Экспериментальные данные зависимости давления от температуры процесса термического разложения борогидридов лития, натрия и калия, полученные в равновесных условиях, обработаны методом наименьших квадратов при 90% (для $LiBH_4$) и 95% доверительном интервале (для $NaBH_4$ и KBH_4) и приведены в виде зависимости $\lg P = f(1/T)$. Как видно из рисунков 3.8-3.10, зависимость состоит из двух взаимопересекающихся прямых линий, наличие которых свидетельствует о плавлении исследованных борогидридов. Прямая I соответствует разложению твердого MBH_4 по схемам (3.1) и (3.3). Как отмечено выше (см. раздел 3.1), разложение жидкого и твердого борогидридов калия и натрия состоит из параллельно протекающих двух процессов – разложения самого борогидрида и разложения продукта пиролиза борогидрида – бинарного гидрида ЩМ (ЩМ – Na, K, Rb, Cs, Fr). Прямая II соответствует разложению

расплавленного борогидрида ЩМ, протекающего по схеме (3.2) (для $\{LiBH_4\}$) и (3.4), (3.5) (для $\{MBH_4\}$, где $M - Na, K, Rb, Cs, Fr$). В отдельности для каждой прямой проводилась обработка экспериментальных данных.

Расчет термодинамических характеристик процесса термического разложения борогидридов ЩМ производился по разным схемам с учетом вышеотмеченных особенностей.

Расчет термодинамических характеристик процесса разложения $\{LiBH_4\}$ производился на основании схем (3.1) и (3.2). Расчеты позволили выявить уравнения, описывающие прямые линии (рисунок 3.8), приведенные в таблице 3.15.

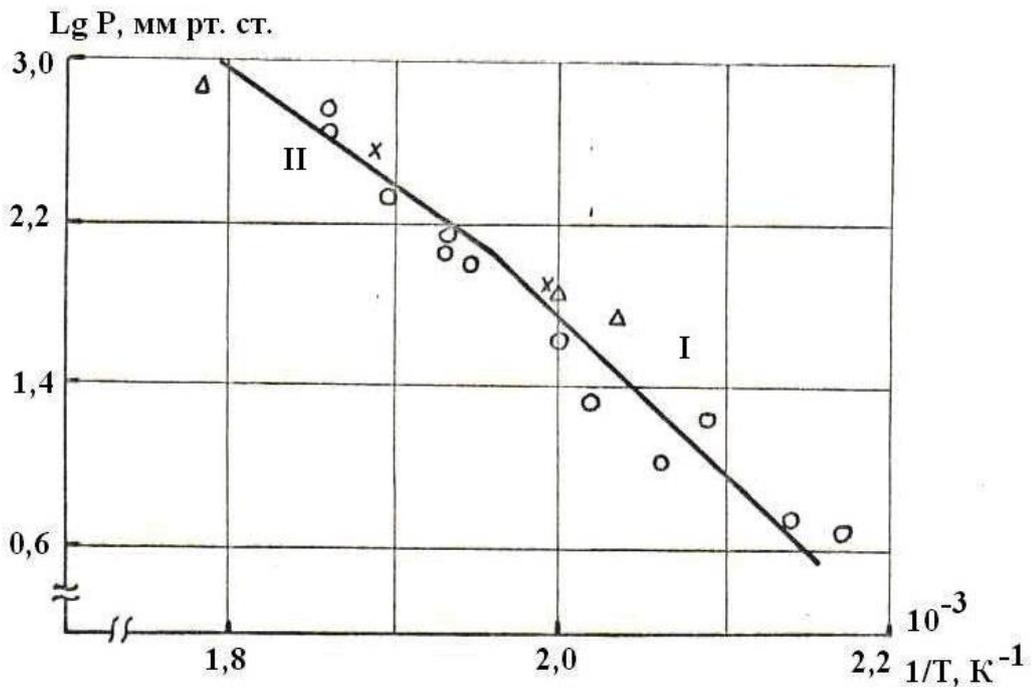


Рисунок 3.8. Зависимость $LgP = f(1/T)$ процесса разложения борогидрида лития: I - $[LiBH_4]$; II - $\{LiBH_4\}$.

Значения коэффициентов уравнений процесса разложения MBH_4

Соединения	$\lg P_{H_2}$, мм рт.ст. = $B - \frac{A}{T} \cdot 10^3$		Интервал температур, К
	А	В	
$[LiBH_4]$	5,28±0,15	12,25±0,35	450-513
$\{LiBH_4\}$	5,05±0,18	11,90±0,12	513-550
$[NaBH_4]$	6,34±0,05	11,91±0,03	530-702
$\{NaBH_4\}$	3,92±0,05	8,43±0,08	702-750
$[KBH_4]$	7,64±0,03	12,78±0,05	610-757
$\{KBH_4\}$	5,52±0,03	9,99±0,05	757-800

Расчет термодинамических характеристик процесса разложения борогидридов натрия и калия производился на основании суммарной схемы их разложения, то есть:



с учетом одновременно протекающих параллельно процессов разложения MBH_4 по схеме (3.3) и MH по схеме (3.4). Расчет по схеме (3.8) позволяет определить термодинамические характеристики суммарного процесса. Учитывая аддитивность термодинамических свойств параллельно протекающих процессов, то есть

$$K_{\text{рoоb.}} = K_p' \cdot K_p'',$$

где: $K_{\text{рoоb.}}$ - константа равновесия схемы (3.8);

K_p' - константа равновесия схемы (3.3);

K_p'' - константа равновесия схемы (3.4),

и, соответственно, $\Delta G_{\text{oбщ.}}^0 = \Delta G^{0'} + \Delta G^{0''}$

можно определить термодинамические характеристики разложения MBH_4 по схемам (3.3). Результаты расчета уравнения, описывающих прямые линии рисунков 3.9 и 3.10, приведены в таблице 3.15.

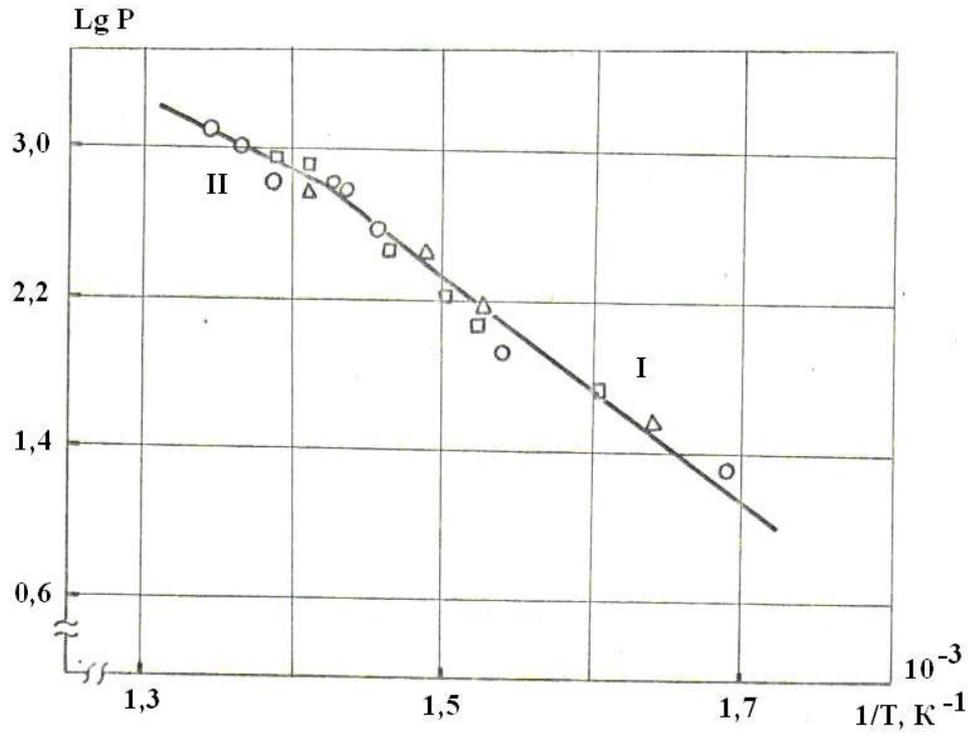


Рисунок 3.9. Зависимость $LgP = f(1/T)$ процесса разложения борогидрида натрия: I - $[NaBH_4]$; II - $\{NaBH_4\}$.

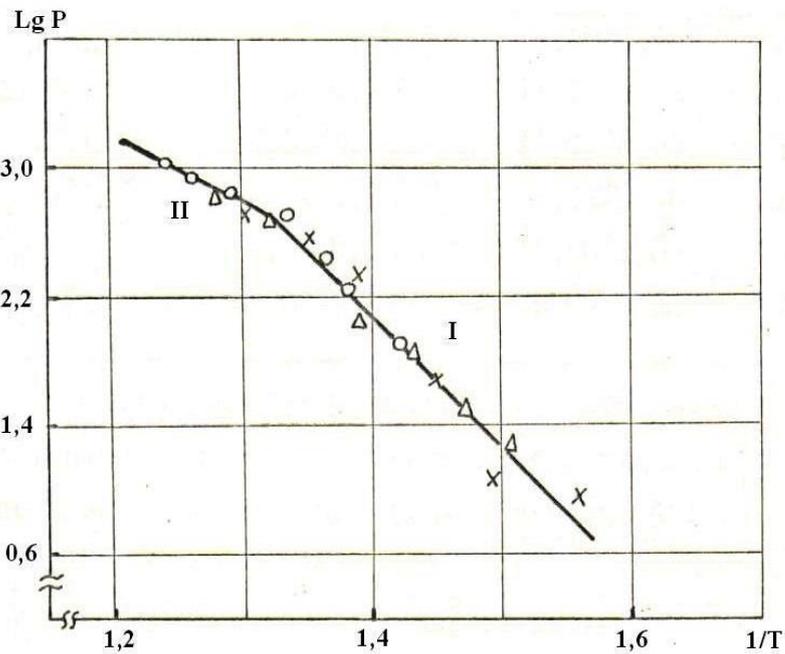


Рисунок 3.10. Зависимость $LgP = f(1/T)$ процесса разложения борогидрида калия: I - $[KBH_4]$; II - $\{KBH_4\}$.

На основании этих уравнений рассчитаны термодинамические характеристики процессов разложения борогидридов ЩМ в условиях эксперимента, которые приведены в таблице 3.16.

Таблица 3.16

Термодинамические характеристики процесса разложения MBH_4

Соединения	ΔH_T^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS_T^0 , эн.ед.
[LiBH ₄]	133,1±10	231,9±20
{LiBH ₄ }	119,8±12	206,9±30
[NaBH ₄]	242,7±5	345,5±15
{NaBH ₄ }	169,4±5	239,2±15
[KBH ₄]	292,4±5	278,8±15
{KBH ₄ }	211,4±5	272,3±15

Расчёт стандартных термодинамических характеристик процесса разложения борогидридов ЩМ произведено с учетом изменения теплоемкости (ΔC_p^0) участвующих в реакциях веществ, фазового перехода щелочных металлов в пределах интегрирования. Эти сведения взяты из справочников [228-231]. Результаты расчетов показывают, что изменение теплоемкости исходных веществ и продуктов реакции для LiBH₄ и NaBH₄ почти нивелируют друг друга в исследованных температурных интервалах ($\Delta C_p^0=0,2-0,4$). Для KBH₄ $\Delta C_p^0=-14$ Дж·моль⁻¹, что почти не оказывает существенного влияния на конечные результаты. При расчетах сделано допущение, что изменение теплоемкости постоянно в пределах интегрирования.

В таблице 3.17 представлены значения стандартных термодинамических характеристик процесса разложения исследованных борогидридов ЩМ.

Стандартные термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов ЩМ

Соединения	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹
[LiBH ₄]	133,20±10	232,00±20	64,10±10
{LiBH ₄ }	119,90±12	207,00±30	58,20±12
[NaBH ₄]	242,50±5	345,50±15	139,70±5
{NaBH ₄ }	169,40±5	239,20±15	98,10±5
[KBH ₄]	296,40±5	384,80±15	181,70±5
{KBH ₄ }	212,90±5	273,00±15	131,50±5

Были получены термодинамические характеристики процесса разложения твердого и жидкого борогидридов лития, натрия и калия, позволившие рассчитать термодинамические характеристики фазового перехода – плавления этих соединений и температуру их плавления, которые приведены в таблице 3.18. Температура плавления MBH_4 определена на основании условий, когда $P_{\text{субл.}} = P_{\text{исп.}}$. При этом

$$\Delta H_{\text{исп.}}^0 - T\Delta S_{\text{исп.}}^0 = \Delta H_{\text{субл.}}^0 - T\Delta S_{\text{субл.}}^0,$$

откуда

$$T_{\text{пл.}} = \frac{\Delta H_{\text{субл.}}^0 - \Delta H_{\text{исп.}}^0}{\Delta S_{\text{субл.}}^0 - \Delta S_{\text{исп.}}^0} = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}^0}{\Delta S_{\text{пл.}}^0}.$$

Термодинамические характеристики процесса плавления

Фазовый переход	ΔH^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$T_{\text{пл.}}$, К
[LiBH ₄] → {LiBH ₄ }	13,0	25,0	513
[NaBH ₄] → {NaBH ₄ }	16,7	23,0	702
[KBH ₄] → {KBH ₄ }	25,7	33,9	757

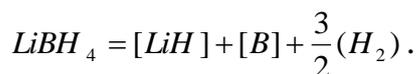
3.1.7. Анализ термодинамических свойств боро- и алюмогидридов щелочных металлов

Полученные сведения о термической устойчивости, схеме и термодинамике процесса термического разложения борогидридов лития, натрия и калия позволили рассчитать термодинамические характеристики индивидуальных борогидридов этих металлов. Опираясь на рассчитанные термодинамические характеристики, применяя методы сравнительного расчета, нами рассчитаны термодинамические характеристики борогидридов более тяжелых ЩМ, температура плавления и термодинамика фазового перехода борогидридов всего ряда щелочных металлов.

Определённые по экспериментальным данным термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов лития, натрия и калия в стандартных условиях (таблица 3.17) позволили рассчитать термодинамические характеристики индивидуальных борогидридов с учетом особенностей характеристик процесса для борогидридов калия и натрия.

Борогидрид лития

Термодинамические характеристики борогидрида лития рассчитывали по схемам (3.1) и (3.2), согласно которым



Используя справочное значение энтальпии образования LiH , равное $\Delta_f H_{298}^0 = 90,65$ кДж·моль⁻¹, стандартной энтропии LiH , B и H_2 [228-233] и экспериментальные значения термодинамических характеристик (таблица 3.17), вычислены стандартные термодинамические константы $LiBH_4$, численные значения которых приведены в таблице 3.20. Вычисления были произведены по следующим формулам:

$$\Delta_f H_{298, LiBH_4}^0 = \Delta_f H_{298, LiH}^0 - \Delta H_{298}^0, \text{ проц.};$$

$$S_{298, LiBH_4}^0 = S_{298, LiH}^0 + S_{298, B}^0 + \frac{3}{2} S_{298, H_2}^0 - \Delta S_{298}^0, \text{ проц.};$$

$$\Delta fS_{298, LiBH_4}^0 = S_{298, Li}^0 + S_{298, B}^0 + 2S_{298, H_2}^0 - S_{298, LiBH_4}^0,$$

и энергия Гиббса образования рассчитана по уравнению

$$\Delta fG_{298, LiBH_4}^0 = \Delta fH_{298, LiBH_4}^0 - 298\Delta fS_{298, LiBH_4}^0.$$

Борогидрид натрия

Расчет термодинамических характеристик твердого борогидрида натрия производился на основании термодинамических характеристик общей схемы (3.8) разложения, которая является суммарной и состоит из двух параллельно протекающих процессов (3.3) и (3.4). Поэтому

$$\Delta H_{298}^0, \text{ общ. проц.} = \Delta H_{298}^0, \text{ проц. (3.3)} + \Delta H_{298}^0, \text{ проц. (3.4)};$$

$$\Delta S_{298}^0, \text{ общ. проц.} = \Delta S_{298}^0, \text{ проц. (3.3)} + \Delta S_{298}^0, \text{ проц. (3.4)};$$

$$\Delta G_{298}^0, \text{ общ. проц.} = \Delta G_{298}^0, \text{ проц. (3.3)} + \Delta G_{298}^0, \text{ проц. (3.4)}.$$

Используя известные термодинамические характеристики общего процесса разложения и, в частности, процесса разложения бинарного гидрида натрия (схема (3.4)), вычислены термодинамические характеристики твердого $NaBH_4$, которые представлены в таблице 3.19.

Таблица 3.19

Стандартные термодинамические характеристики борогидридов щелочных металлов

Соединения	$-\Delta fH_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	$-\Delta fS_{298}^0$, эн.ед.	S_{298}^0 , эн.ед.	$-\Delta fG_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹
[LiBH ₄]	223,9 ± 10	278,2 ± 20	17	141,1 ± 10
{LiBH ₄ }	210,6 ± 12	264,2 ± 30	31	132,3 ± 12
[NaBH ₄]	186,1 ± 5	261,7 ± 15	57	106,1 ± 5
{NaBH ₄ }	169,3 ± 5	239,2 ± 15	79	98,1 ± 5
[KBH ₄]	238,6 ± 5	305,3 ± 15	35	147,6 ± 5
{KBH ₄ }	212,9 ± 5	273,0 ± 15	67	313,5 ± 5

Расчет термодинамических характеристик жидкого $NaBH_4$ проводился по схеме (3.5).

Борогидрид калия

Расчет стандартных термодинамических характеристик кристаллического KBH_4 производился по аналогичной схеме для $NaBH_4$, а для жидкого KBH_4 по схеме (3.5). Результаты расчетов приведены в таблице 3.19.

3.1.8. Сравнительная оценка термодинамических свойств процессов разложения борогидридов щелочных металлов

Вычисленные стандартные термодинамические характеристики [222, 223] для процессов термического разложения борогидридов лития, натрия и калия по результатам тензиметрических опытов позволили, опираясь на них и применяя методы сравнительного расчета, разработанного М.Х.Карапетьянцем, оценить термодинамические характеристики борогидридов остальных щелочных металлов.

Анализ схемы процесса разложения борогидридов ЩМ показал, что схема разложения борогидрида лития отличается от схемы остальных борогидридов ЩМ. Поэтому при расчетах нами не учтены данные для процесса разложения борогидрида лития.

В качестве сравнительных видов соединений были взяты $MCl - MBH_4$ и $MF - MBH_4$. Обработка экспериментальных термодинамических данных для процесса разложения кристаллических и расплавленных $NaBH_4$ и KBH_4 и справочных данных для MCl и MF позволили выявить уравнения, по которым проводилась оценка термодинамических характеристик процесса разложения борогидридов всего естественного ряда щелочных металлов. Уравнения имеют следующий вид:

$$\Delta H_{298}^0, \text{ проц. разл. } [MBH_4] = -0,358 \Delta H_{298}^0, \text{ проц. разл. } MF + 468,5; \quad (3.9)$$

$$\Delta H_{298}^0, \text{ проц. разл. } [MBH_4] = 1,280 \Delta H_{298}^0, \text{ проц. разл. } MCl - 286,5; \quad (3.10)$$

$$\Delta G_{298}^0, \text{ проц. разл. } [MBH_4] = -0,516 \Delta G_{298}^0, \text{ проц. разл. } MF + 433,3; \quad (3.11)$$

$$\Delta G_{298}^0, \text{ проц. разл. } [MBH_4] = 1,065 \Delta G_{298}^0, \text{ проц. разл. } MCl - 271,8. \quad (3.12)$$

Результаты расчетов приведены в таблице 3.20.

Таблица 3.20

Стандартные термодинамические характеристики процесса разложения $[MBH_4]_{TB}$

Соединения	$\Delta H_{298}^0, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$			$\Delta G_{298}^0, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$		
	экспе- римент	по урав- нению (3.9)	по урав- нению (3.10)	экспе- римент	по урав- нению (3.11)	по урав- нению (3.12)
$[LiBH_4]$	$133,2 \pm 10$	-	-	$64,1 \pm 10$	-	-
$[NaBH_4]$	$242,5 \pm 5$	263	240	$139,7 \pm$	153	158
$[KBH_4]$	$296,4 \pm 5$	265	272	$181,7 \pm 5$	157	163
$[RbBH_4]$	-	268	271	-	162	165
$[CsBH_4]$	-	270	280	-	162	169
$[FrBH_4]$	-	274	284	-	169	171

Расчеты термодинамических характеристик процесса разложения жидкого MBH_4 проводились по следующим уравнениям:

$$\Delta H_{298}^0, \text{ проц. разл. } \{MBH_4\} = -0,292 \Delta H_{298}^0, \text{ проц.разл. } MF + 353,8; \quad (3.13)$$

$$\Delta H_{298}^0, \text{ проц. разл. } \{MBH_4\} = 1,035 \Delta H_{298}^0, \text{ проц.разл. } MCl - 258,3; \quad (3.14)$$

$$\Delta G_{298}^0, \text{ проц. разл. } \{MBH_4\} = -0,41 \Delta G_{298}^0, \text{ проц.разл. } MF + 331,5; \quad (3.15)$$

$$\Delta G_{298}^0, \text{ проц. разл. } \{MBH_4\} = 0,847 \Delta G_{298}^0, \text{ проц.разл. } MCl - 229,2; \quad (3.16)$$

Результаты расчетов приведены в таблице 3.21.

Таким образом, полученные значения энтальпии и энергии Гиббса процесса разложения борогидридов всего ряда щелочных металлов позволяют установить, что с возрастанием порядкового номера щелочного металла увеличивается значение термодинамических характеристик процесса разложения борогидридов ЩМ.

Стандартные термодинамические характеристики процесса разложения $\{MBH_4\}$

Соединения	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹			ΔG_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹		
	экспе- римент	по урав- нению (3.13)	по урав- нению (3.14)	экспе- римент	по урав- нению (3.15)	по урав- нению (3.16)
$\{LiBH_4\}$	119,9	-	-	58,2	-	-
$\{NaBH_4\}$	169,4	187	168	98,1	109	96
$\{KBH_4\}$	212,9	188	194	131,5	112	117
$\{RbBH_4\}$	-	190	192	-	116	116
$\{CsBH_4\}$	-	192	200	-	116	122
$\{FrBH_4\}$	-	195	203	-	121	123

3.1.9. Сравнительная оценка термодинамических свойств борогидридов щелочных металлов

Термодинамические константы борогидридов лития, натрия и калия (см. таблицу 3.19), рассчитанные с применением экспериментальных данных, дали возможность методом сравнительного расчета рассчитать аналогичные характеристики борогидридов других ЦМ. В качестве ряда сравниваемых соединений взяты $MCl - MBH_4$, $MClO_4 - MBH_4$ для расчета $\Delta_f H_{298, LiBH_4}^0$, $\Delta_f G_{298, LiBH_4}^0$ и $S_{298, LiBH_4}^0$, и $MCl - MBH_4$ для расчета Cp_{298}^0 . Данные для $MClO_4$ приведены в [170, 174, 231].

Расчеты производились по следующим уравнениям:

$$\Delta_f H_{298, MBH_4}^0 = 0,632 \Delta_f H_{298, MCl}^0 + 55,7; \quad (3.17)$$

$$\Delta_f H_{298, MBH_4}^0 = \Delta_f H_{298, MClO_4}^0 - 194,1. \quad (3.18)$$

В качестве опорных величин были взяты данные, приведенные в справочниках [228, 233] (для MCl), [234] (для $MClO_4$), с учетом экспериментальной ошибки.

Проведена также оценка $\Delta_f H_{298}^0 MBH_4$, где $M - Rb, Cs$ и Fr , используя термодинамические характеристики процесса разложения MBH_4 (таблица 3.20), представляющего собой два параллельно протекающих процесса – разложения MBH_4 и разложения MH . Учитывая аддитивности свойств этих процессов, была оценена $\Delta_f H_{298}^0$ борогидридов Rb, Cs и Fr (расчет*). Результаты расчетов приведены в таблице 3.22.

Как видно из таблицы 3.22, определенное по результатам эксперимента значение ΔH_{298}^0 для $LiBH_4$ заметно отличается от литературного и расчетного значений. Для борогидридов натрия и калия полученные значения хорошо согласуются между собой. Оценочные значения $\Delta_f H_{298}^0$ для борогидридов Rb, Cs и Fr отличаются друг от друга на 15-20 кДж. Нам кажется, что литературное значение $\Delta_f H_{298}^0$ для $CsBH_4$ на 20-25 кДж занижено.

Таблица 3.22

Энтальпия образования $[MBH_4]_{кр}$

Соединения	$-\Delta_f H_{298}^0, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$					
	экспе- римент	литература		расчетные		
		значение	источник	по урав- нению (3.17)	расчет*	по урав- нению (3.18)
$[LiBH_4]$	$223,9 \pm 10$	193,8	[228]	202,4	-	187,0
$[NaBH_4]$	$186,1 \pm 5$	190,2	[228]	204,3	-	189,0
$[KBH_4]$	$238,6 \pm 5$	242,6	[229]	220,2	-	238,6
$[RbBH_4]$	-	246,6	[229]	219,3	219	243,0
$[CsBH_4]$	-	263,6	[229]	223,9	226	241,0
$[FrBH_4]$	-	-	-	226,2	230	245,0**

** - оценочное.

Расчеты для оценки $\Delta_f G_{298}^0 MBH_4$ производились по следующим уравнениям:

$$\Delta_f G_{298, MBH_4}^0 = 0,55 \Delta_f G_{298, MCl}^0 + 90,19; \quad (3.19)$$

$$\Delta_f G_{298, MBH_4}^0 = 0,433 \Delta_f G_{298, MClO_4}^0 + 10,9. \quad (3.20)$$

Результаты расчетов $\Delta_f G_{298}^0 MBH_4$ приведены в таблице 3.23. Как видно из данных таблицы 3.23, если экспериментальные, литературные и расчетные данные по $\Delta_f G_{298}^0$ для $LiBH_4$, $NaBH_4$ и KBH_4 совпадают в пределах 15-20 кДж, сильные различия на 50-55 кДж между расчетными и литературными значениями для борогидридов Rb , Cs и Fr , по-видимому, объясняются оценочным характером данных.

Расчеты значений S_{298}^0 и $CP_{298}^0 MBH_4$ производились по следующим уравнениям:

$$S_{298, MBH_4}^0 = S_{298, MClO_4}^0 - 43,5; \quad (3.21)$$

$$CP_{298, MBH_4}^0 = CP_{298, MCl}^0 + 36,4. \quad (3.22)$$

Результаты расчетов, приведенные в таблице 3.24, показывают сильное расхождение в значениях S^0 между определенными нами и литературными. В расчетах в качестве опорных величин были взяты литературные, как более достоверные.

Таблица 3.23

Энергия Гиббса образования $[MBH_4]_{KP}$

Соединение	$-\Delta_f G_{298}^0, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$					
	экспе- римент	литература		расчетные		
		значение	источник	по урав- нению (3.19)	по урав- нению (3.20)	Расчет*
$[LiBH_4]$	$141,1 \pm 10$	124,8	[228]	121,4	120,9	-
$[NaBH_4]$	$106,1 \pm 5$	119,7	[228]	121,6	121,0	-
$[KBH_4]$	$147,6 \pm 5$	160,1	[229]	134,9	141,0	-
$[RbBH_4]$	-	179,9	[229]	134,3	144,2	134,6
$[CsBH_4]$	-	192,5	[229]	137,9	-	139,8
$[FrBH_4]$	-	-	-	139,1	-	142,0**

** - оценочное.

Энтропия и теплоемкость [$M BH_4$]

Соединения	S_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹			$C_{p,298}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹	
	эксперимент	литература	по уравнению (3.21)	литература	по уравнению (3.22)
[LiBH ₄]	17	75,8	82,0	82,5	84,0
[NaBH ₄]	57	101,5	98,8	86,7	86,9
[KBH ₄]	35	106,6	107,5	96,2	87,7
[RbBH ₄]	-	120,9	122,2	-	88,7**
[CsBH ₄]	-	125,9	131,8	-	88,9**
[FrBH ₄]	-	-	135,6**	-	90,0**

** - оценочное.

Таким образом, полученные термодинамические характеристики борогидридов щелочных металлов позволили провести анализ их и рекомендовать значения величин в качестве справочных для кристаллических борогидридов ЩМ (таблица 3.25).

Таблица 3.25

Рекомендуемые термодинамические характеристики [$M BH_4$]

Соединение	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	S_{298}^0 , эн.ед.	$C_{p,298}^0$, Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹
[LiBH ₄]	193,8	124,8	75,8	84,0
[NaBH ₄]	189,0	119,7	98,8	86,9
[KBH ₄]	238,6	140,0	106,6	97,7
[RbBH ₄]	243,0	144,0	120,9	88,7
[CsBH ₄]	241,0	140,0	125,9	88,9
[FrBH ₄]	245,0	142,0	135,6	90,0

Результаты зависимости $\Delta_f H_{298}^0$ и $\Delta_f G_{298}^0$ образования $[MBH_4]$ от порядкового номера металла приведены на рисунке 3.11.

Из рисунка 3.11 видно, что с увеличением порядкового номера щелочного металла возрастает термодинамическая устойчивость MBH_4 . Наблюдается заметное отклонение термодинамических свойств $LiBH_4$ и $NaBH_4$ от линейной зависимости свойств, наблюдаемой среди борогидридов $K \rightarrow Fr$.

На рисунке 3.12 приведен график изменения значений S^0 и C_p^0 в зависимости от порядкового номера ЩМ.

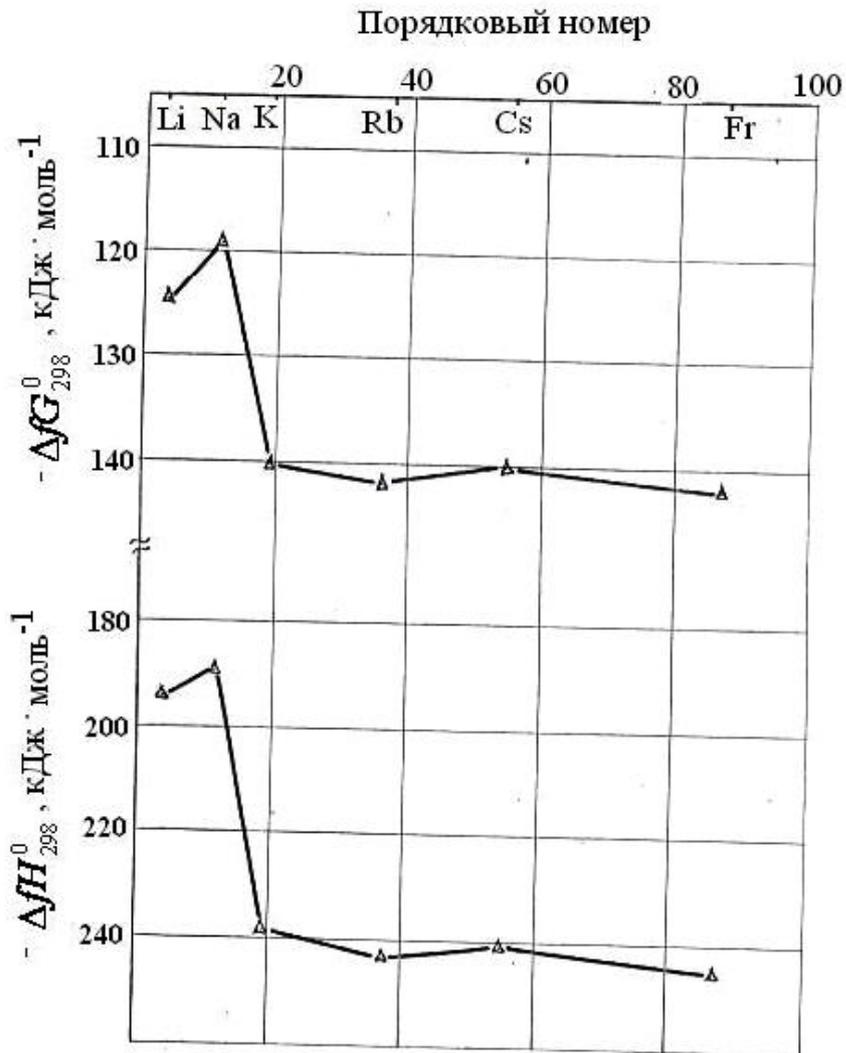


Рисунок 3.11. Зависимость $\Delta_f H_{298}^0$ и $\Delta_f G_{298}^0$ образования $[MBH_4]$ от порядкового номера металла.

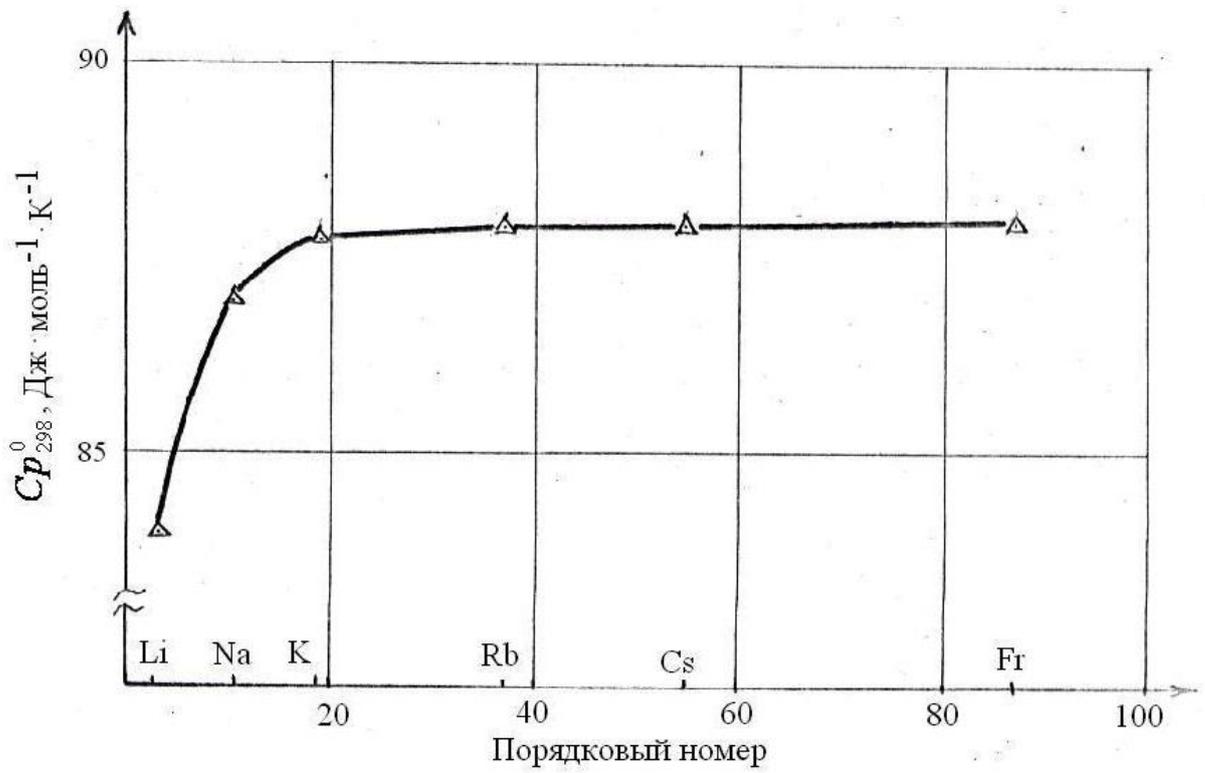
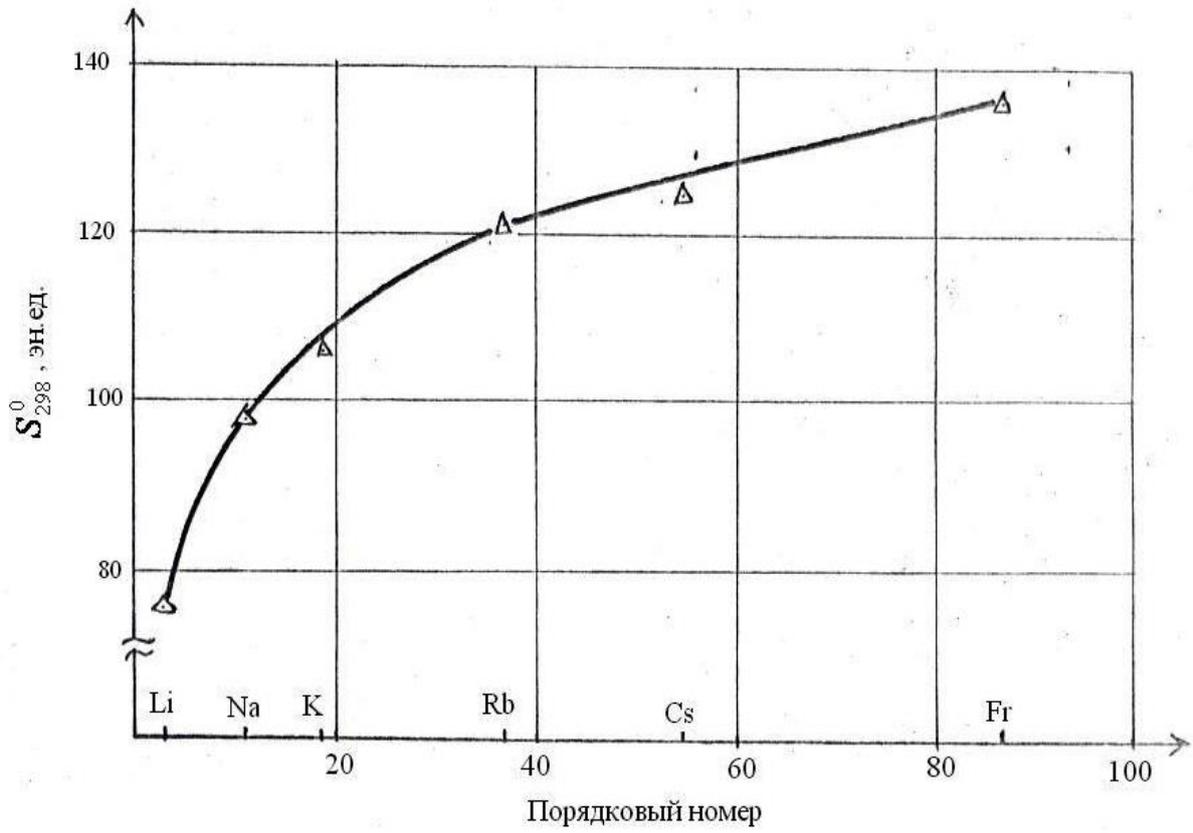


Рисунок 3.12. Зависимость S и $Cp^0[MВH_4]$ от порядкового номера металла.

Полученные термодинамические характеристики процесса разложения расплавленных борогидридов лития, натрия и калия (см. таблицу 3.21) позволили рассчитать термодинамические характеристики исследованных индивидуальных борогидридов и оценить эти величины для аналогичных соединений других ЩМ. При расчете учтено, что $\{LiBH_4\}$ разлагается с образованием бинарного гидрида лития, бора и водорода, а $\{NaBH_4\}$ и $\{KBH_4\}$ и другие борогидриды тяжелых ЩМ по отличной схеме – с образованием свободного $\{M\}$, бора и водорода. Результаты расчетов приведены в таблице 3.26.

Таблица 3.26

Термодинамические характеристики жидких борогидридов щелочных металлов

Соединения	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹		$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹		S_{298}^0 эн.ед.	
	эксперимент	по уравнению (3.23)	эксперимент	по уравнению (3.24)	эксперимент	по уравнению (3.25)
$\{LiBH_4\}$	$210,6 \pm 10$	187	$126,9 \pm 10$	102	31	45
$\{NaBH_4\}$	$169,3 \pm 5$	188	$98,1 \pm 5$	103	79	62
$\{KBH_4\}$	$212,9 \pm 5$	206	$131,5 \pm 5$	148	67	70
$\{RbBH_4\}$	-	208	-	157	-	85
$\{CsBH_4\}$	-	211**	-	162**	-	95
$\{FrBH_4\}$	-	214**	-	170**	-	100**

** - оценочное.

Для оценки термодинамических свойств борогидридов Rb, Cs и Fr в качестве сравнительных рядов взяты $\{MBH_4\} - MClO_4$. Расчеты производились по следующим уравнениям:

$$\Delta_f H_{298\{MBH_4\}}^0 = 0,366 \Delta_f H_{MClO_4}^0 - 47,8; \quad (3.23)$$

$$\Delta_f G_{298\{MBH_4\}}^0 = \Delta_f G_{298, MClO_4}^0 + 151,0; \quad (3.24)$$

$$S_{298\{MBH_4\}}^0 = S_{298, MClO_4}^0 - 80,6. \quad (3.25)$$

Таким образом, впервые получены термодинамические характеристики жидких борогидридов щелочных металлов. Установлено, что с возрастанием порядкового номера ЩМ наблюдается увеличение термодинамической устойчивости расплавленных борогидридов ЩМ (рисунок 3.13 и 3.14).

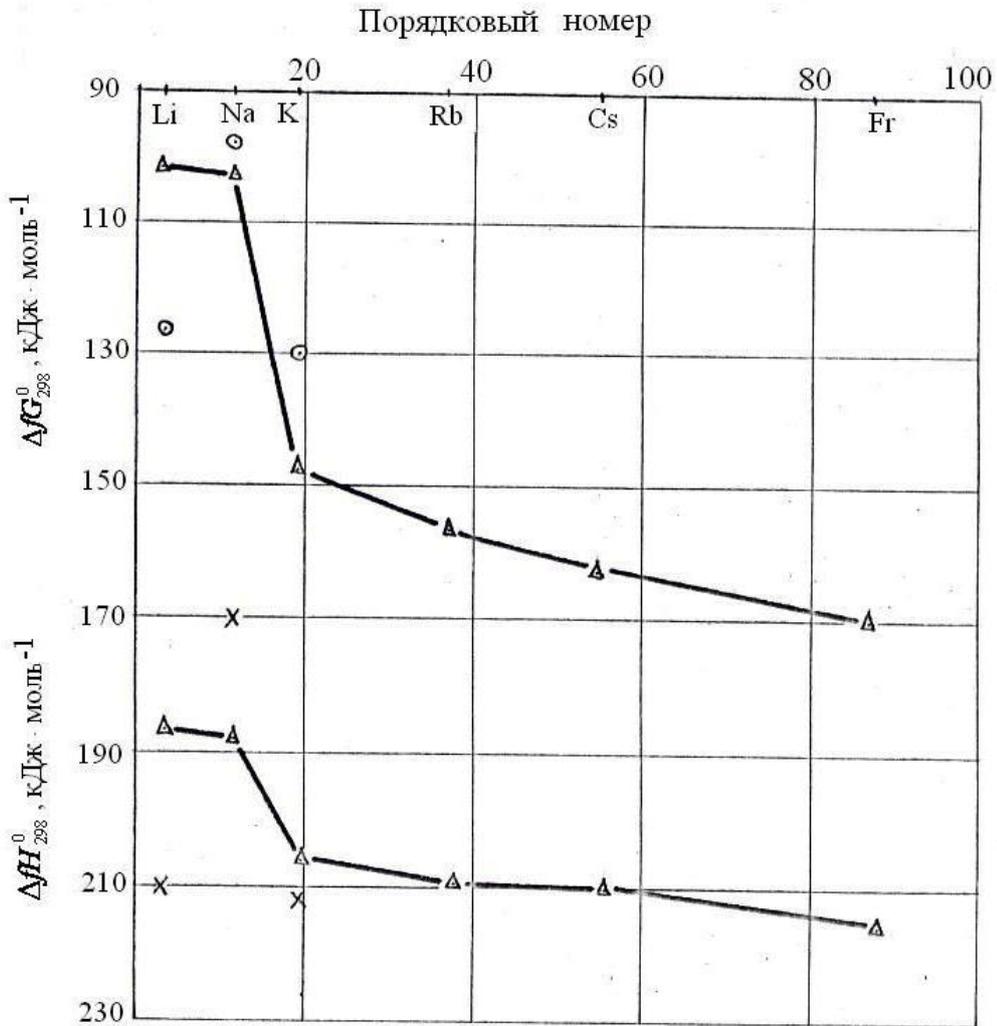


Рисунок 3.13. Зависимость $\Delta_f H_{298}^0$ и $\Delta_f G_{298}^0$ образования $\{MBH_4\}$ от порядкового номера металла.

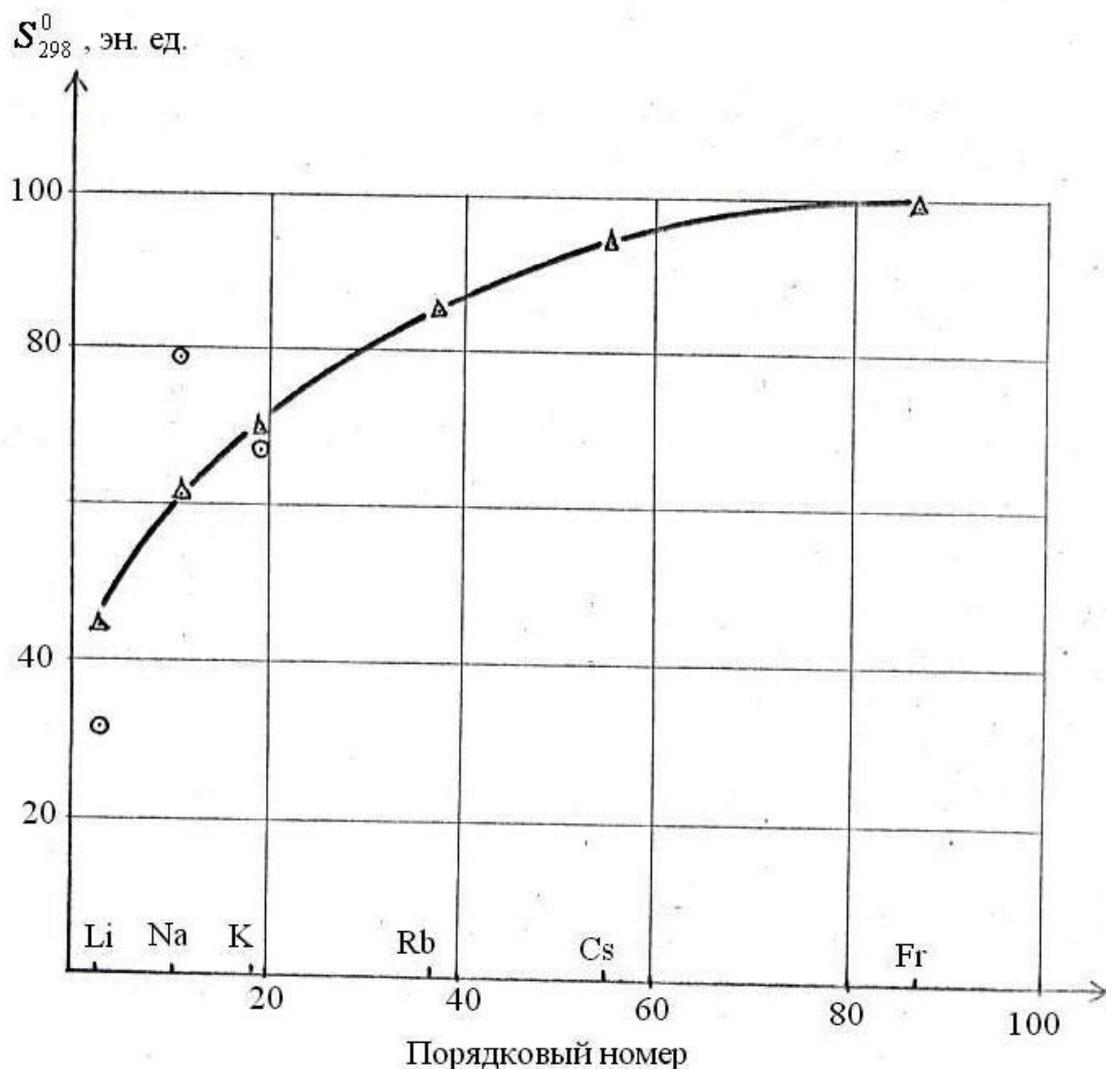


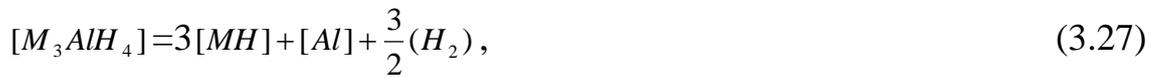
Рисунок 3.14. Зависимость $S_{298}^0\{MBH_4\}$ от порядкового номера металла.

3.1.10. Термодинамические характеристики алюмогидридов щелочных металлов

Полученные сведения о термической устойчивости, термодинамических и других физико-химических свойствах борогидридов щелочных металлов дают возможность проводить сравнительный анализ свойств данных соединений с другими гидридными соединениями, и в первую очередь с ионными комплексными соединениями - алюмогидридами щелочных металлов. Анализ свойств, в частности термодинамических, позволяет ответить на целый ряд вопросов, имеющих теоретическое и практическое значение. Поэтому возникла

естественная необходимость в анализе имеющихся данных по термодинамике алюмогидридов щелочных металлов.

Наиболее полные сведения о термической устойчивости, схеме и характере процесса разложения и термодинамике алюмогидридов ЦМ обобщены и приведены в работах [171-173, 178]. Согласно этим сведениям процесс термического разложения тетрагидроалюминатов щелочных металлов отличается от разложения $M\text{BH}_4$ по температурному интервалу, характеру барограмм и схеме процесса. Так, процесс разложения $MA\text{IH}_4$ протекает в три ступени по схеме:



Сведения о термодинамике и температурном интервале протекания этих процессов (схемы (3.26)-(3.28)) приведены в таблице 3.27.

Таблица 3.27

Термодинамические характеристики процесса разложения алюмогидридов
щелочных металлов

Соединения	Температурный интервал, К	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹
$Li\text{AlH}_4$	340-400	40,4 ± 1,0	104,7 ± 5,0	-5,6 ± 3,0
$Na\text{AlH}_4$	413-445	50,0 ± 3,0	111,7 ± 5,0	-0,1 ± 3,0
$K\text{AlH}_4$	473-560	63,0 ± 4,0	108,8 ± 5,0	28,6 ± 4,0
$Li_3\text{AlH}_6$	450-600	100,0 ± 2,0	183,1 ± 8,0	45,3 ± 3,0
$Na_3\text{AlH}_6$	525-605	124,8 ± 7,0	188,8 ± 9,0	68,5 ± 16,0
$K_3\text{AlH}_6$	570-640	129,2 ± 5,0	196,6 ± 9,0	67,6 ± 5,0
$Na\text{H}$	633-723	56,7 ± 4,0	76,6 ± 7,0	33,9 ± 4,0
$K\text{H}$	670-770	60,6 ± 4,0	76,6 ± 6,0	37,2 ± 4,0

На основании данных таблицы 3.27 автором определены термодинамические характеристики индивидуальных алюмогидридов калия, натрия и лития, а также бинарных гидридов калия и натрия. Используя полученные результаты и справочные данные, методом сравнительного расчета и инкрементных составляющих Латимера определены термодинамические характеристики тетра- и гексагидроалюминатов и бинарных гидридов всего ряда ЩМ. Рекомендуемые к использованию термодинамические величины приведены в таблице 3.28.

Таблица 3.28

Стандартные термодинамические характеристики комплексных алюмогидридов щелочных металлов

Соединения	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	S_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹	$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	C_{p298}^0 , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹
$LiAlH_4$	120,4±8,0 122,6±5,0**	78,8±0,1	50,9±8,0	85,1±4,0
$NaAlH_4$	114,4±7,0 115,7±7,0**	89,4±0,3	43,3±7,0	84,0±3,0
$KAlH_4$	164,5±8,0 163,2±7,0**	114,2±6,0	92,8±8,0	91,1±1,0
$RbAlH_4$	/170,0/*	128,0±2,0	/99,0/	92,0±1,0
$CsAlH_4$	177,4±6,0	/137,0/	/110,0/	94,4
Li_3AlH_6	333,0±22,0 332,6±9,0**	102,0±8,0	190,0±20	129,3±3,0
Na_3AlH_6	295,3±16,0 301,2±7,0**	166,0±9,0	174,0±16,0	150,2±1,0
K_3AlH_6	306,2±5,0 310,0±6,0**	205,0±8,0	181,4±7,0	/156,0/
Rb_3AlH_6	/315,0/	/238,0/	/192,0/	-
Cs_3AlH_6	/324,0/	/259,0/	/202,0/	-

* - в скобках приведены оцененные значения.

** - данные калориметрии.

Была рассчитана зависимость термодинамических характеристик $MAIH_4$ и M_3AlH_6 от порядкового номера ЩМ. Результаты зависимости приведены на рисунке 3.15. В качестве сравнения приведена зависимость ионизационного потенциала (I) (таблица 3.28).

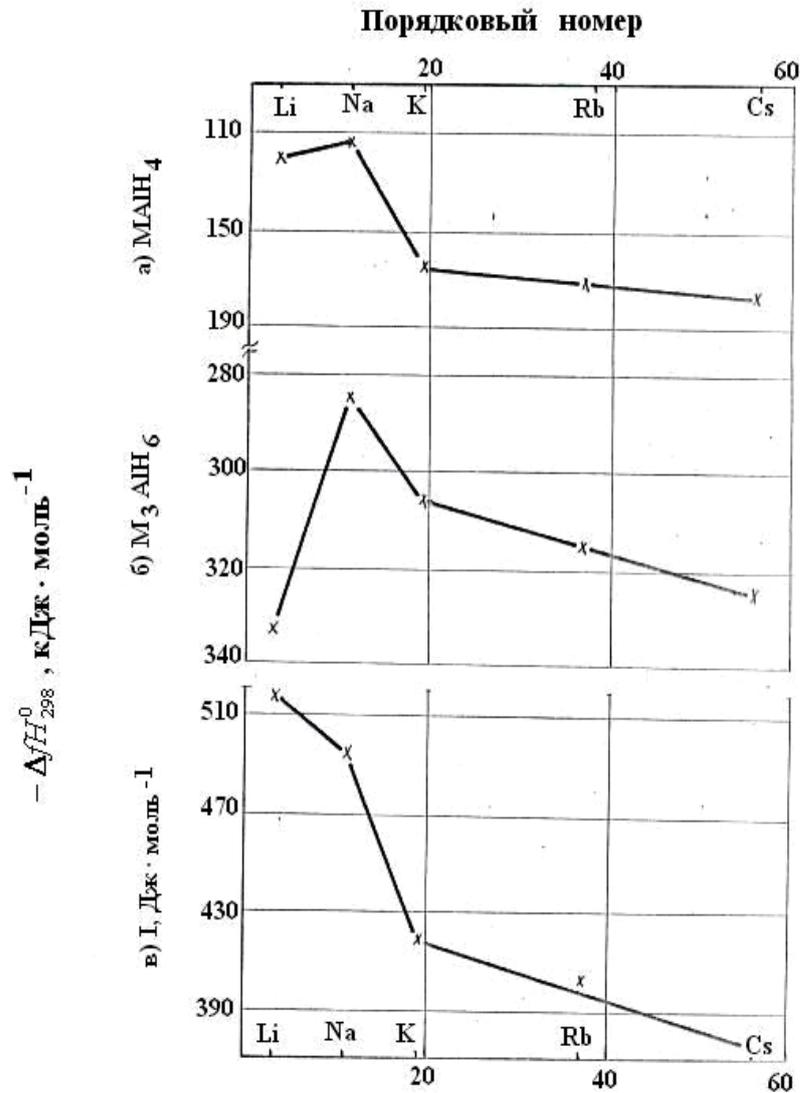


Рисунок 3.15. Вид зависимости ΔfH° соединений $MAIH_4$ (а), M_3AlH_6 (б) и ионизационного потенциала (I) (в) от порядкового номера щелочных металлов.

Сравнивая термодинамические данные соединений типа $MAIH_4$ и M_3AlH_6 отмечается, что термодинамическая устойчивость соединений увеличивается с возрастанием координационного числа ионов Al^{3+} ($4 \rightarrow 6$). Также с возрастанием порядкового номера отмечается симбатное изменение термодинамических

характеристик соединений $MAIH_4$ и M_3AlH_6 . Сходные свойства проявляет и зависимость изменения стандартной энтальпии образования из простых тел соединений $MAIH_4$, M_3AlH_6 и ионизационного потенциала атомов ЩМ, которые особенно сильно выражены в присутствии в комплексных алюмогидридах гидрид-иона.

3.1.11. Сравнительный анализ термодинамических свойств боро- и алюмогидридов щелочных металлов

Имеющиеся в настоящее время наиболее полные сведения о термических и термодинамических свойствах боро- и алюмогидридов, приведенные в данной работе, дают возможность проводить сравнительный анализ свойств этих соединений, как в пределах их естественного ряда, так и между рядами сравниваемых соединений.

Сравнительный анализ имеющихся термодинамических свойств процесса термического разложения алюмо- и борогидридов щелочных металлов (см. таблицы 3.20 и 3.27), часть которых приведена для сравнения в таблице 3.30, показывает, что борогидриды термически более стабильны, чем тетрагидроалюминаты ЩМ. Так, температура начала процесса термического разложения борогидридов (MBH_4) на 110-120 градусов выше, чем у $MAIH_4$. Сравнение термодинамических характеристик MBH_4 и $MAIH_4$ также подтверждает термодинамическую стабильность MBH_4 по сравнению с $MAIH_4$. Отрицательное значение энергии Гиббса ($\Delta G^0 < 0$) для процессов разложения $LiAlH_4$ и $NaAlH_4$ указывает на возможность самопроизвольного протекания процесса в стандартных условиях. Однако, как показывает эксперимент, $LiAlH_4$ и $NaAlH_4$ начинают разлагаться лишь при 340 и 413 К, соответственно. По-видимому, здесь определяющий характер имеют кинетические факторы, в частности, большая энергия активации (таблица 3.29).

Некоторые термодинамические свойства процесса разложения боро- и
алюмогидридов щелочных металлов

Соединения	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔG_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	Интервал температур разложения, К
<i>LiBH</i> ₄	133,2±10	64,1±10	450-550
<i>NaBH</i> ₄	186,1±5	106,1±5	530-750
<i>KBH</i> ₄	238,6±5	147,6±5	610-800
<i>LiAlH</i> ₄	40,4±1	-5,6±3	340-400
<i>NaAlH</i> ₄	50,0±3	-0,1±3	413-445
<i>KAlH</i> ₄	63,0±4	28,6±4	473-560
<i>Li</i> ₃ <i>AlH</i> ₆	100,0±2	45,3±3	450-600
<i>Na</i> ₃ <i>AlH</i> ₆	124,8±7	68,5±6	525-600
<i>K</i> ₃ <i>AlH</i> ₆	129,2±5	67,6±5	570-640

Появление *d*-орбиталей у атома алюминия усиливает способность атома к увеличению координационного числа (от 4 до 6) и образованию гексагидридоалюминатов ЩМ. Эти соединения (*M*₃*AlH*₆) термически более устойчивые, чем *MAlH*₄ и разлагаются в одинаковых интервалах температур с *MBH*₄.

Термодинамические характеристики индивидуальных соединений *MBH*₄ и *MAlH*₄ (см. таблицы 3.25, 3.26 и 3.28), часть которых для сравнения приведена в таблице 3.30, показывают более высокую термодинамическую стабильность *MBH*₄ по сравнению с *MAlH*₄.

Таблица 3.30

Некоторые термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов щелочных металлов

Щелочной металл	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹				$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹			
	[$M BH_4$]	{ $M BH_4$ }	$MAIH_4$	M_3AlH_6	[$M BH_4$]	{ $M BH_4$ }	$MAIH_4$	M_3AlH_6
<i>Li</i>	194	211	120	333	125	127	51	190
<i>Na</i>	189	169	114	295	120	98	43	174
<i>K</i>	238	206	165	306	140	132	93	181
<i>Rb</i>	243	208	170	315	144	157	99	192
<i>Cs</i>	241	211	177	324	140	162	110	202
<i>Fr</i>	245	214	-	-	142	170	-	-

Изменение термодинамических свойств боро- и алюмогидридов ЩМ в пределах IA группы Периодической системы элементов (рисунок 3.16) показывает, что с увеличением порядкового номера ЩМ происходит симбатное изменение и возрастает термодинамическая стабильность этих соединений [235-238].

Отклонение в свойствах соединений лития и натрия от общей закономерности обусловлено индивидуальными характеристиками атомов и ионов этих металлов, которые наиболее ярко проявляются в гидридных соединениях.

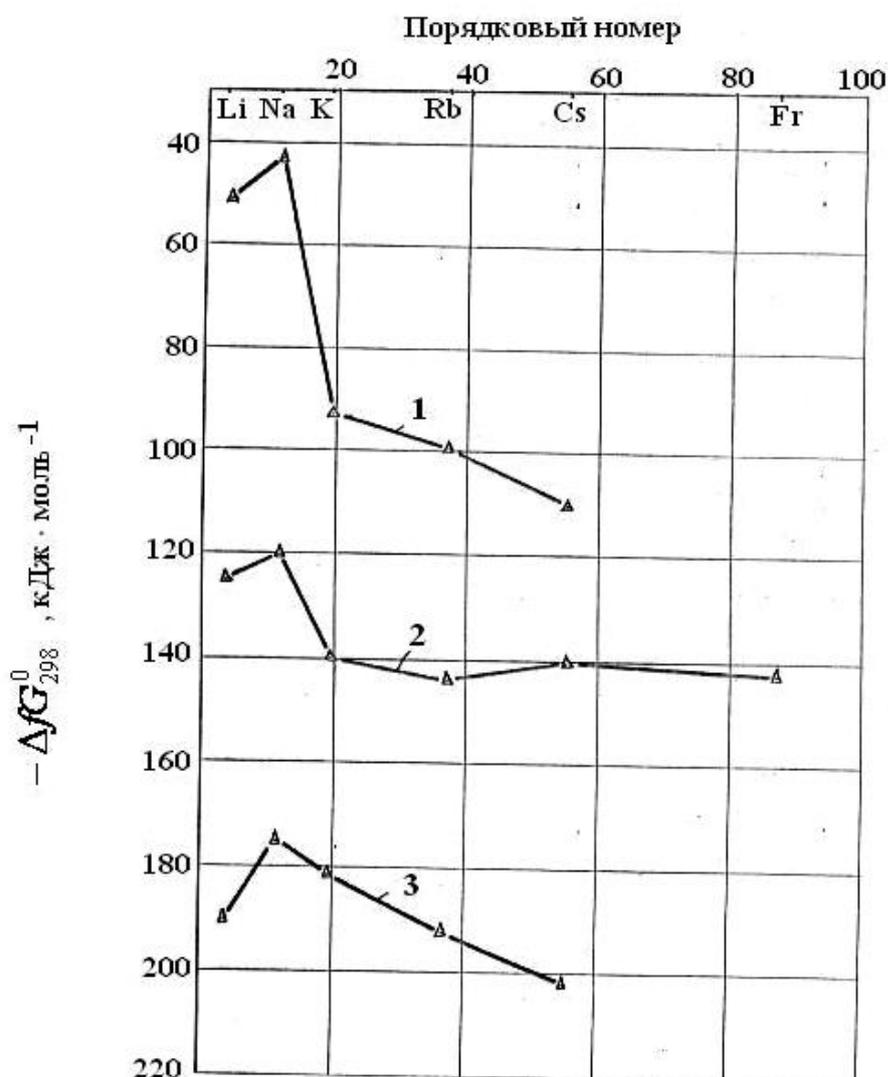


Рисунок 3.16. Зависимость $\Delta_f G^0$ соединений. 1 - MAH_4 , 2 - MBH_4 и 3 - M_2AlH_6 от порядкового номера щелочного металла.

3.2. Исследование процессов десольватации, разложения и термодинамических характеристик борогидридов элементов

IIA подгруппы

Процессы десольватации и термического разложения борогидридов элементов IIA подгруппы Периодической системы элементов изучены статистическим методом с мембранным нуль-манометром. Ранее были проведены серии исследований с различными программами опытов с целью выявления оптимальных условий проведения эксперимента: выбор навески исследуемого вещества и определение объема мембранной камеры, температурный режим протекания процессов, определяющий выбор материала для подготовки и изготовления мембранного нуль-манометра.

Исследования велись в равновесных и неравновесных условиях с конденсацией растворителя и его последующим отделением и без отделения ТГФ. Далее был проведен рентгенофазовый анализ исходных веществ и продуктов пиролиза с целью их идентификации.

3.2.1. Исследование термической устойчивости тетрагидрофуранатов борогидридов элементов IIA подгруппы

Перед изучением процессов десольватации и термического разложения борогидридов магния и щелочноземельных металлов заранее были проведены опыты с испытуемыми веществами в неравновесных условиях. Эти опыты были необходимо провести для выявления механизмов гетерогенных медленно протекающих реакций и выяснения характера изучаемых процессов. В этом случае навеска изучаемого вещества бралась из расчета, чтобы в мембранной камере по окончании всех процессов общее давление было в пределах 1000 мм рт.ст.

Сначала проводились исследования для изучения возможности внутримолекулярного окисления борогидридов щелочноземельных металлов кислородом, который образовался в результате разложения ТГФ. В этих опытах

были использованы мембранные нуль-манометры, изготовленные в классическом виде, без выноса из мембранной камеры десольватированной части ТГФ. Результаты проведенных опытов по выявлению термической устойчивости тетрагидрофуранатов борогидридов кальция и стронция в неравновесных условиях приведены в таблице 3.31 и на рисунке 3.17.

Таблица 3.31

Общий характер барограммы при десольватации и разложении

$Me(BH_4)_2 \cdot 2ТГФ$ в неравновесных условиях

t, °C	T, К	P, мм рт.ст.	t, °C	T, К	P, мм рт.ст.	t, °C	T, К	P, мм рт.ст.
а) $Ca(BH_4)_2 \cdot 2ТГФ$								
38	311	3	103	376	62	216	489	146
45	318	7	120	393	66	262	535	187
56	329	12	132	405	67	280	553	215
70	343	31	142	405	68	289	562	251
78	351	54	160	433	72	303	576	291
83	356	56	167	440	101	316	589	303
96	369	58	174	447	117	331	605	315
			185	468	128	351	624	328
б) $Sr(BH_4)_2 \cdot 2ТГФ$								
27	300	9	117	390	153	222	495	251
43	316	37	125	398	175	235	508	256
78	351	80	136	409	215	257	590	258
83	356	109	153	426	221	285	558	283
91	364	128	165	438	228	303	576	384
103	376	136	181	454	232	315	589	414

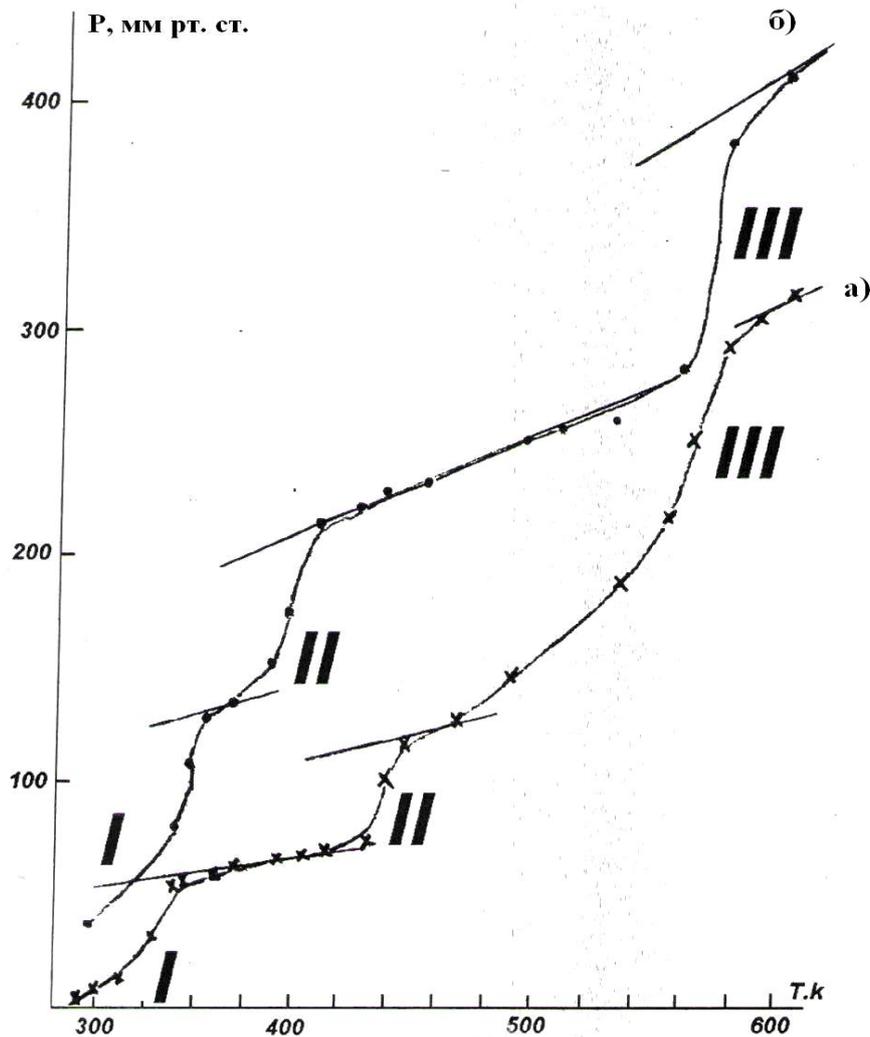


Рисунок 3.17. Барограмма процессов десольватации и разложения $Me(BH_4)_2 \cdot 2TGF$ в неравновесных условиях, а) - $Ca(BH_4)_2 \cdot 2TGF$, б) - $Sr(BH_4)_2 \cdot 2TGF$.

Как видно из рисунка 3.17, барограмма носит ступенчатый характер. Причем первая и вторая ступени относятся к процессу десольватации исходного вещества и третья – к процессу разложения борогидридов кальция и стронция. Наличие участков более пологих площадок на кривых барограмм дает возможность предположить, что ступени десольватации и разложения можно разделить.

Чтобы избежать удаления десольватированного ТГФ, а также внутримолекулярного окисления кислородом ТГФ борогидридов, был использован модифицированный мембранный нуль-манометр. Дополнительно к

мембранной камере припаявался длинный отросток, другим концом выходящий из печи. Десольватированный ТГФ конденсировался на холодном конце этого отростка.

3.2.2. Исследования процессов десольватации и термического разложения тетрагидрофуранатов борогидридов элементов ПА подгруппы в равновесных условиях

Чтобы получить термодинамические характеристики различных химических или фазовых превращений, необходимо знать расчетные данные по давлению в исследуемой системе в равновесных условиях. После получения результатов по температурам переходных состояний в изучаемых системах, далее нами были проведены опыты в изотермических условиях. Также были проведены серии опытов с целью определения для всех исследуемых соединений времени достижения равновесного давления. Для этого в системе через определенный интервал (12-24 часа) времени измеряли давление до установления постоянного значения. Достигнутым считалось равновесие, когда в системе давление не изменялось в течение 8-10 часов при данной температуре. Для процесса десольватации время достижения равновесного давления равно в среднем 75-90 часов, а для процесса разложения в среднем от 100 до 120 часов.

В исследуемых процессах к установлению равновесия мы подходили с двух сторон, как при прямом ходе – увеличении температуры, так и при обратном – снижении температуры. При снижении температуры было отмечено крайне замедленное уменьшение в системе давления газа. При обратном ходе заметное снижение давления водорода отмечалось лишь при двух- и трёхкратном увеличении времени выдержки.

В данных условиях истинного равновесия, то есть полного воспроизводства кривых при обратном и прямом ходе процессов, достичь не представляется возможным.

При обратном ходе достижения равновесия линии кривых зависимости давления водорода от температуры наблюдаются более крутыми, чем линия

газового расширения. На основании кривых зависимости можно сделать вывод, что равновесное давление располагается между этими двумя кривыми.

3.2.3. Исследование процесса десольватации борогидридов элементов

IIA подгруппы

Исследование процесса десольватации исходных веществ состава $Me(BH_4)_2 \cdot 2ТГФ$, где $Me - Mg, Ca, Sr$, в равновесных условиях было проведено в мембранном нуль-манометре, унифицированном отростком, выходящим концом из печи. Навеска испытуемого вещества в количестве от 25 до 40 мг, при объеме мембранной камеры 10-20 см³ подбиралась с таким расчетом, чтобы в условиях эксперимента давление было максимально высоким. Поскольку процессы десольватации и разложения были разделены по температуре отдельных ступеней, это позволило нам по окончании данной ступени удалять из мембранной камеры газообразный продукт и продолжать изучение следующего процесса при одном и том же исходном образце.

Появление на барограмме при нагревании линии газового расширения отмечалось окончанием отдельной стадии исследуемого процесса десольватации. И в этом случае мембрану на 5-10 градусов охлаждали с удалением ТГФ из мембранной камеры. Затем мембрану герметизировали, помещали в печь и повторно нагревали. При этом отсутствие давления в системе до начала следующей ступени процесса десольватации указывает на полное завершение предыдущей стадии.

Экспериментальные данные по зависимости давления газообразного ТГФ от температуры отдельных ступеней процесса десольватации исследованных тетрагидрофуранатов борогидридов элементов IIA группы получены в равновесных условиях, результаты исследований приведены в таблицах 3.32-3.34 и изображены на рисунках 3.18(a) – рис.3.23(a). Из рисунков видно, что характер процессов в равновесных условиях идентичен с процессом в неравновесных условиях.

Таблица 3.33

Зависимость давления ТГФ от температуры отдельных ступеней десольватации $Ca(BH_4)_2 \cdot 2TGF$

t, °C	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	P, мм рт.ст.	lgP	t, °C	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	P, мм рт.ст.	lgP	t, °C	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	P, мм рт.ст.	lgP
а) первая ступень														
опыт №1					опыт №2					опыт №3				
37	310	3,226	10	1,000	63	336	2,976	62	1,792	54	327	3,058	19	1,279
61	334	2,994	21	1,322	92	365	2,740	132	2,121	77	350	2,857	70	1,845
73	346	2,890	82	1,914	107	380	2,632	205	2,312	93	366	2,732	107	2,029
89	362	2,762	138	2,140	115	388	2,577	217	2,337	102	375	2,667	165	2,218
111	384	2,613	156	2,193	139	412	2,427	238	2,377	112	385	2,597	220	2,342
124	397	2,519	165	2,218						136	409	2,445	239	2,378
Опыт №4														
					45	318	3,145	10	1,000					
					82	355	2,817	86	1,935					
					101	374	2,674	182	2,260					
					122	395	2,532	202	2,305					
					139	412	2,427	213	2,328					
б) вторая ступень														
опыт №1					опыт №2					опыт №3				
140	413	2,421	4	0,602						162	435	2,299	3	0,390
153	426	2,347	18	1,255	158	431	2,320	12	1,079	178	451	2,217	79	1,898
170	443	2,257	45	1,653	175	448	2,232	16	1,748	188	461	2,619	182	2,260
180	453	2,208	85	1,929	183	456	2,193	93	1,969	195	468	2,137	256	2,408
192	465	2,151	109	2,037	190	463	2,160	161	2,207	208	481	2,079	285	2,455
215	488	2,045	111	2,045	209	482	2,074	164	2,215	213	486	2,058	292	2,465

Таблица 3.34

Зависимость давления ТГФ от температуры отдельных ступеней десольватации $Sr(BH_4)_2 \cdot 2TGF$

t, °C	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	P, мм рт.ст.	lgP	t, °C	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	P, мм рт.ст.	lgP	t, °C	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	P, мм рт.ст.	lgP
а) первая ступень														
опыт №1					опыт №2					опыт №3				
27	300	3,033	9	0,954	40	313	3,195	22	1,324	42	315	3,175	23	1,362
49	322	3,109	47	0,672	54	327	3,058	72	1,857	57	337	2,967	132	2,121
60	333	3,063	81	1,909	61	334	2,994	98	1,991	75	348	2,874	215	2,332
92	365	2,733	133	2,124	81	354	2,825	200	2,301	83	356	2,809	307	2,487
101	374	2,674	137	2,137	85	358	2,793	220	2,342	97	370	2,703	471	2,673
					100	373	2,681	272	2,435					
					108	381	2,625	281	2,449					
б) вторая ступень														
опыт №1					опыт №2					опыт №3				
108	381	2,6246	2	0,3010	125	398	2,5125	3	0,4771	131	404	2,4752	9	0,9542
117	390	2,5641	13	1,11391	142	415	2,4096	49	1,6902	140	413	2,4213	23	1,5617
126	399	2,5062	34	1,53151	156	429	2,3310	85	1,9294	145	418	2,3923	62	1,7924
136	409	2,4449	58	1,7634	163	436	2,2935	120	2,0792	153	426	2,3479	67	1,8261
155	428	2,3364	66	1,8195	178	451	2,2172	181	2,2577					
165	438	2,2831	78	1,8921	189	462	2,1645	266	2,4249					

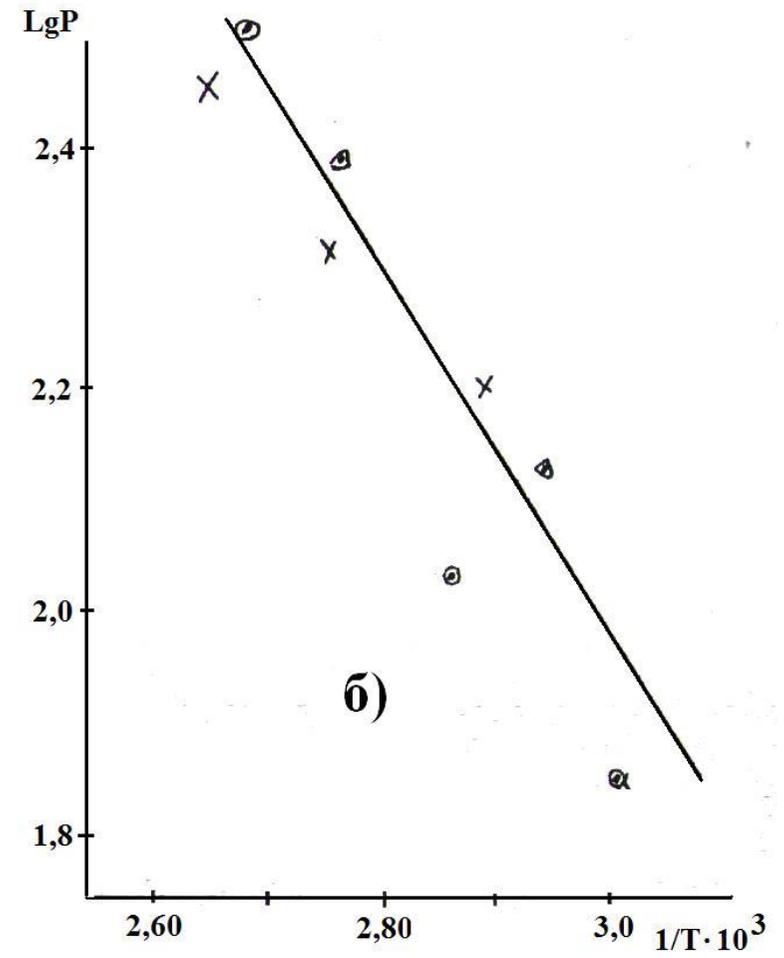
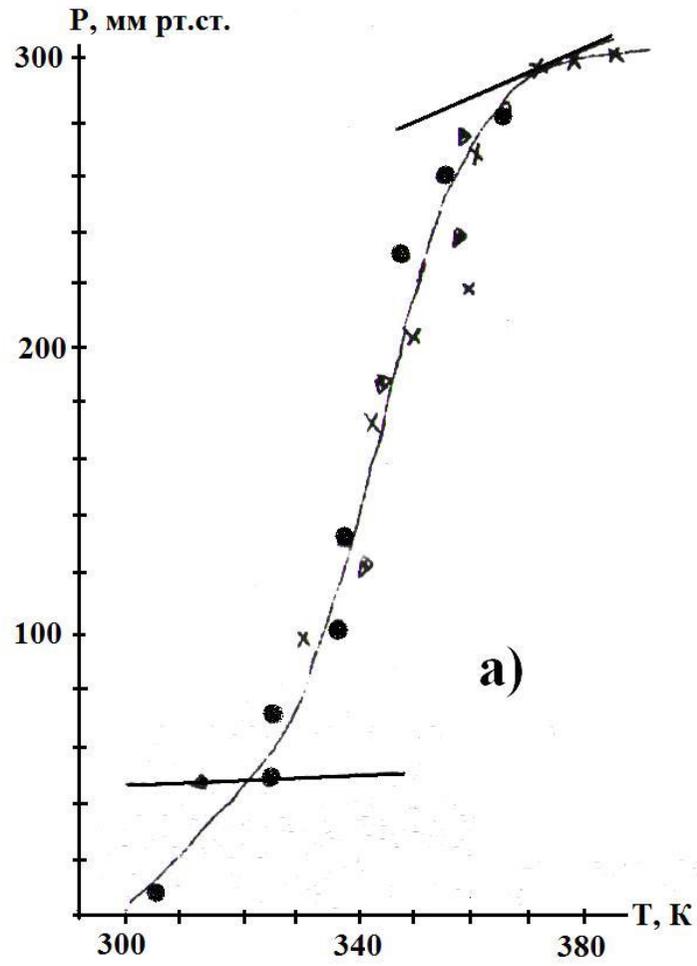


Рисунок 3.18. Барограмма первой ступени десольватации $Mg(BH_4)_2 \cdot 2THF$ (а) и ее зависимость в виде $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (б).

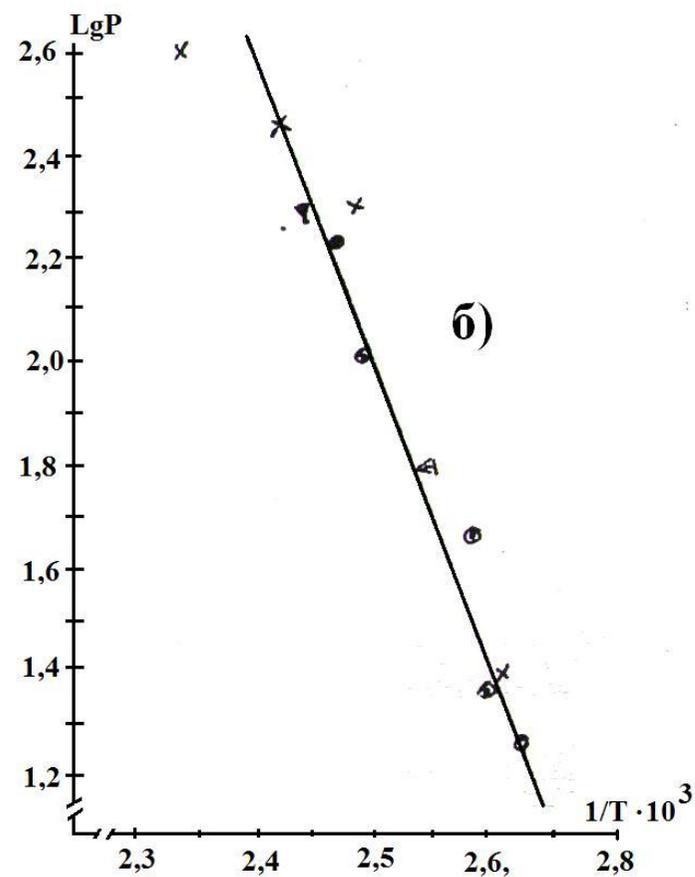
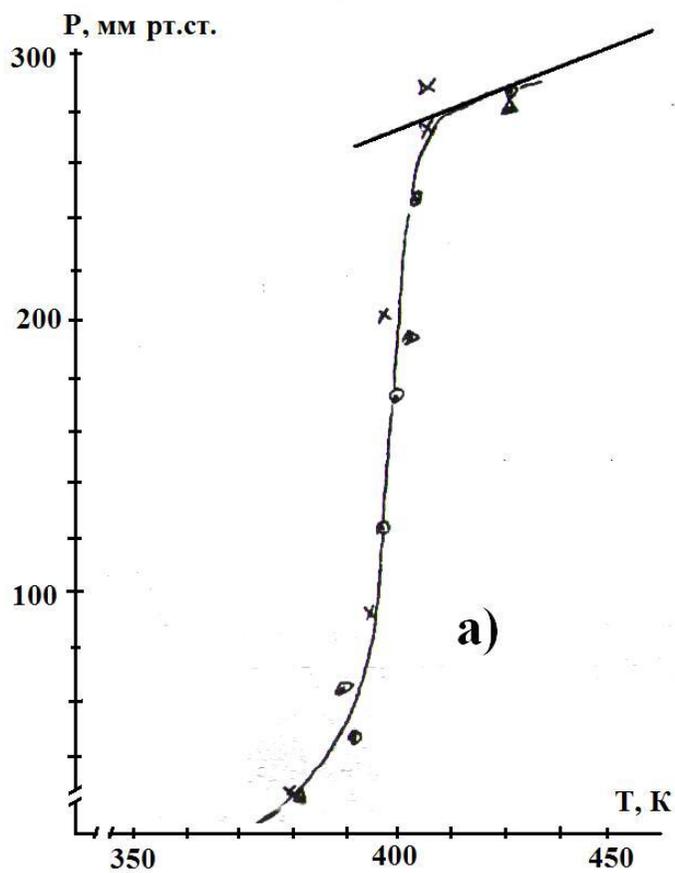


Рисунок 3.19. Барограмма второй ступени десольватации $Mg(BH_4)_2 \cdot 2TGF$ (а) и ее зависимость в виде $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (б).

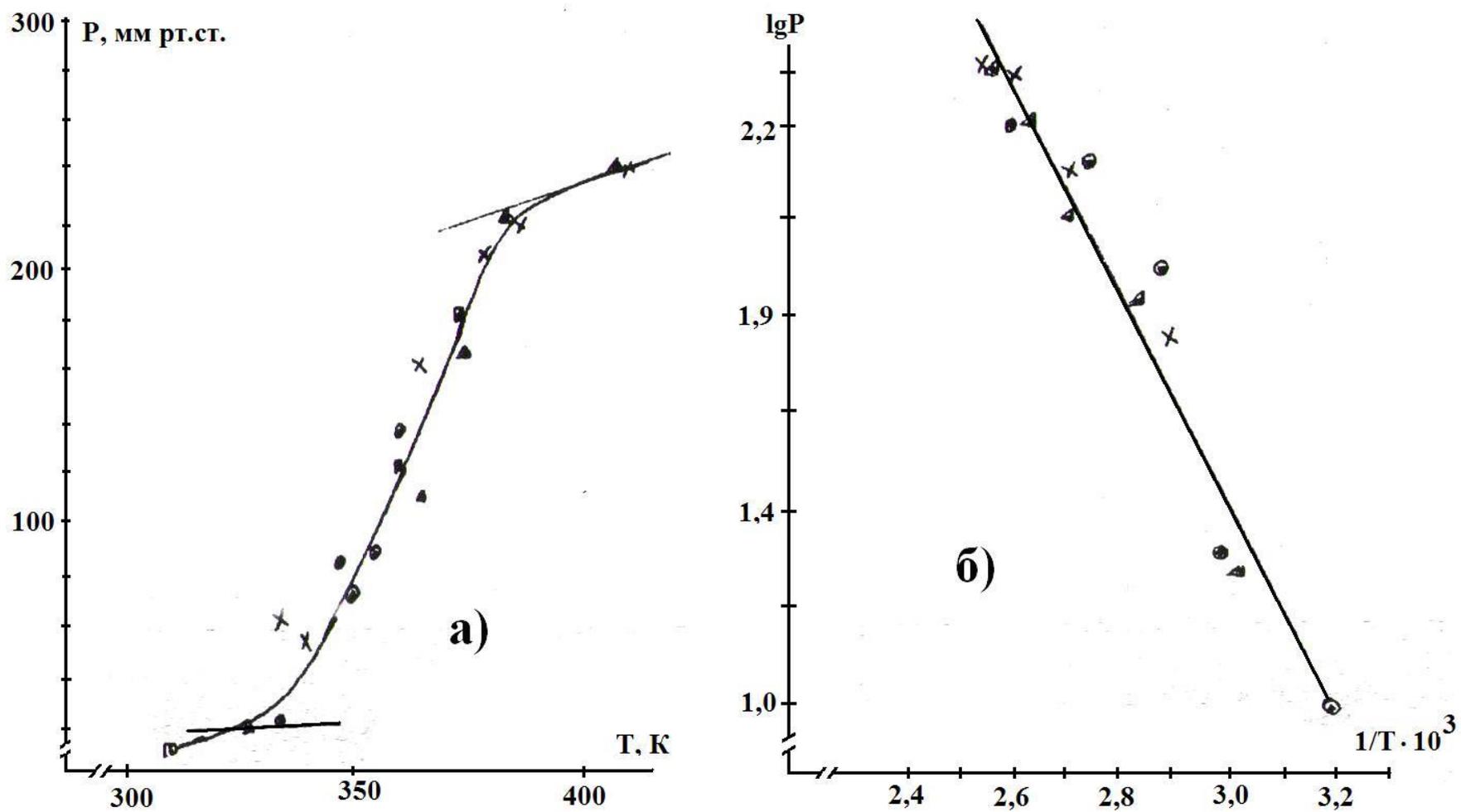


Рисунок 3.20. Барограмма первой ступени десольватации $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{THF}$ (а) и ее зависимость в виде $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (б).

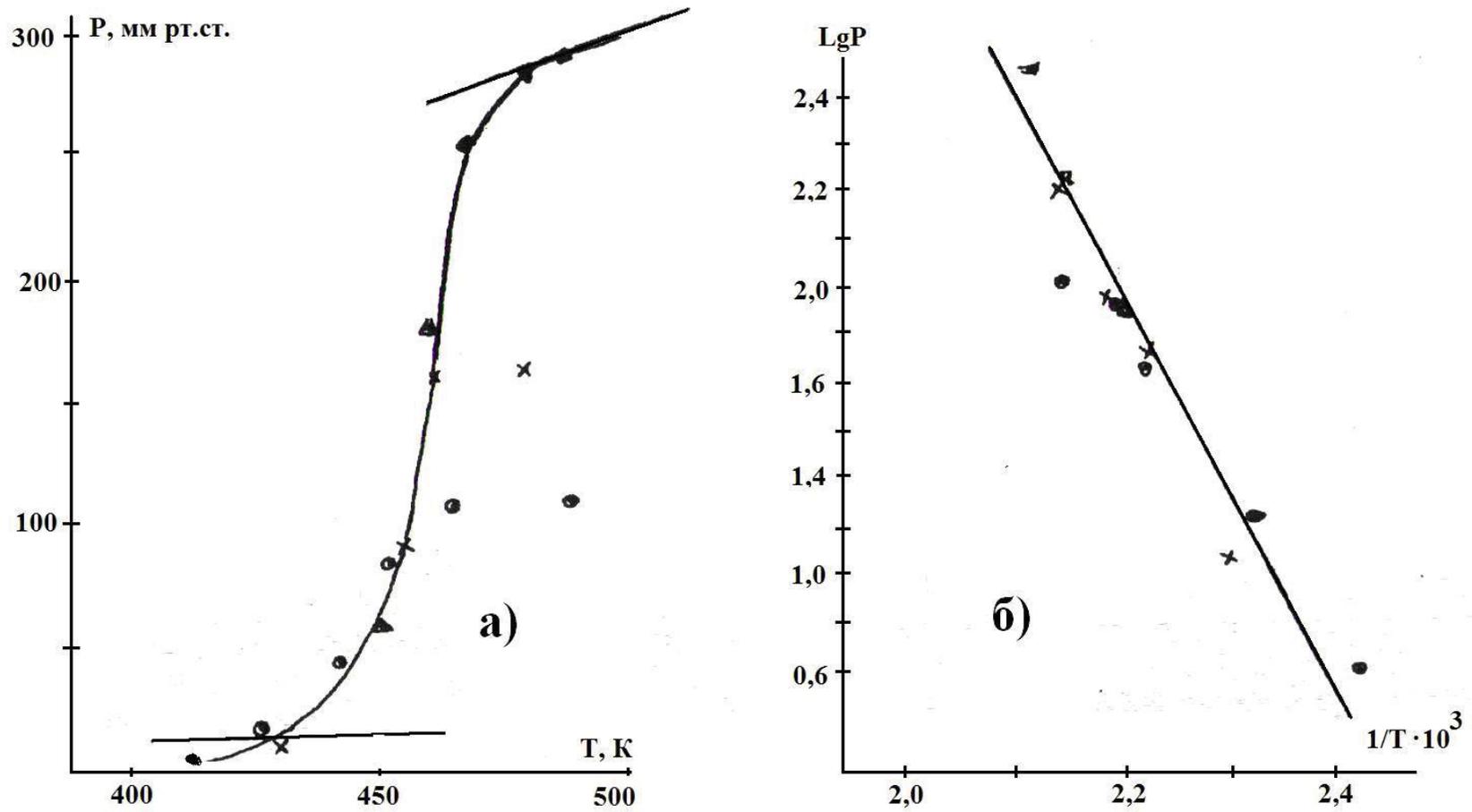


Рисунок 3.21. Барограмма второй ступени десольватации $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{THF}$ (а) и ее зависимость в виде $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (б).

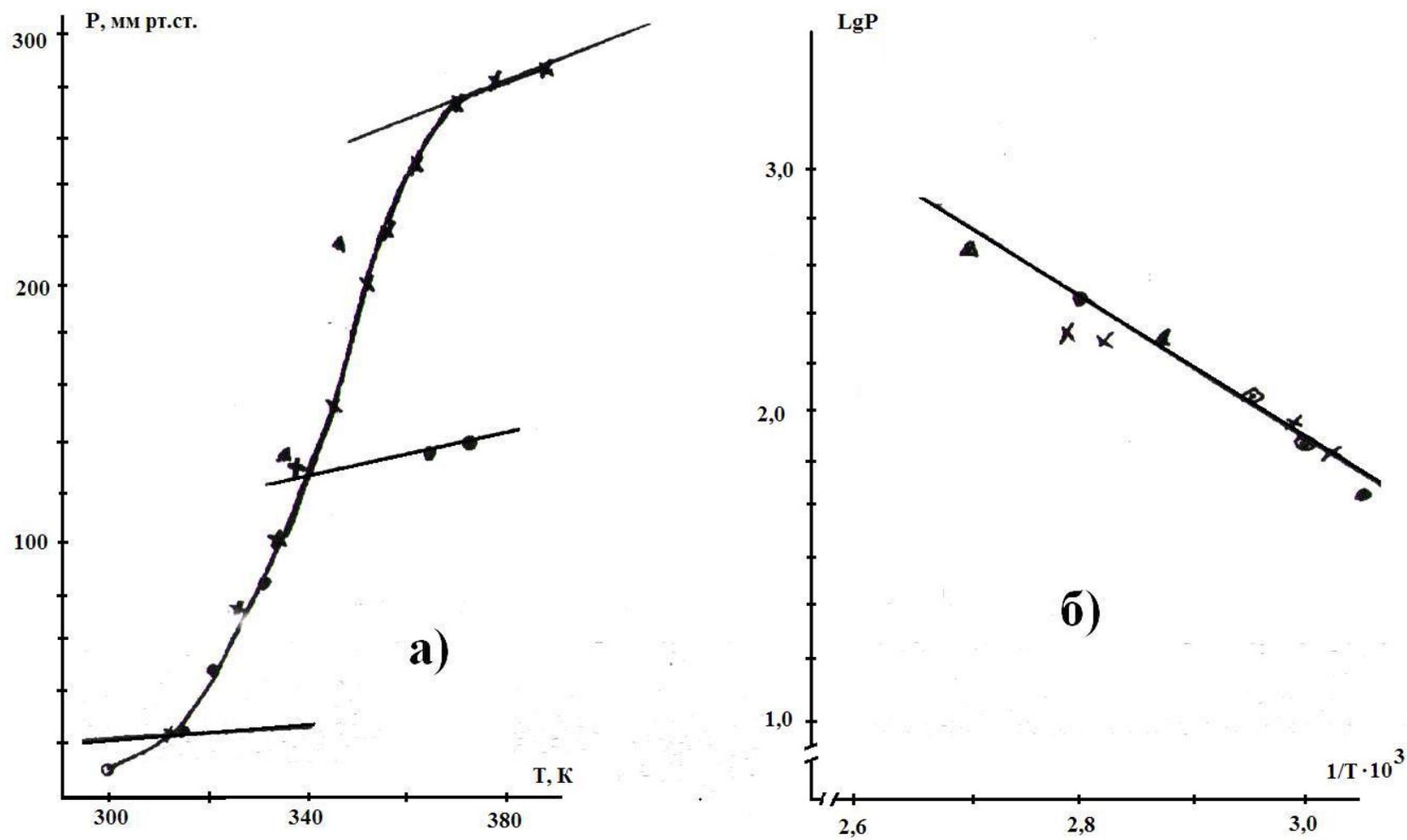


Рисунок 3.22. Барограмма первой ступени десольватации $Sr(BH_4)_2 \cdot 2THF$ (а) и ее зависимость в виде $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (б).

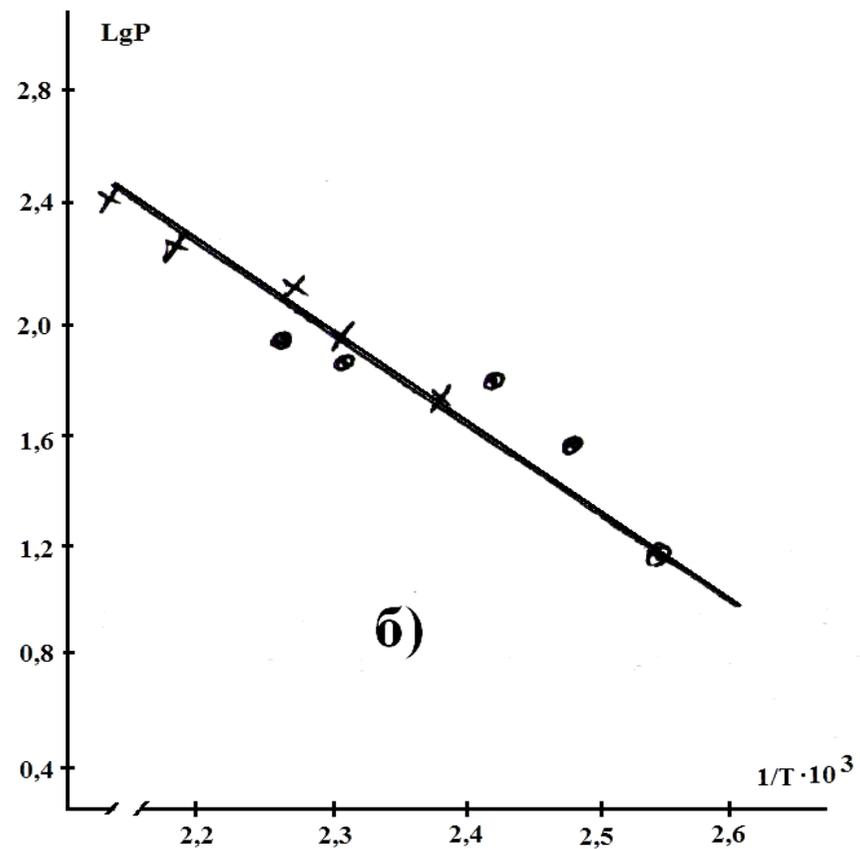
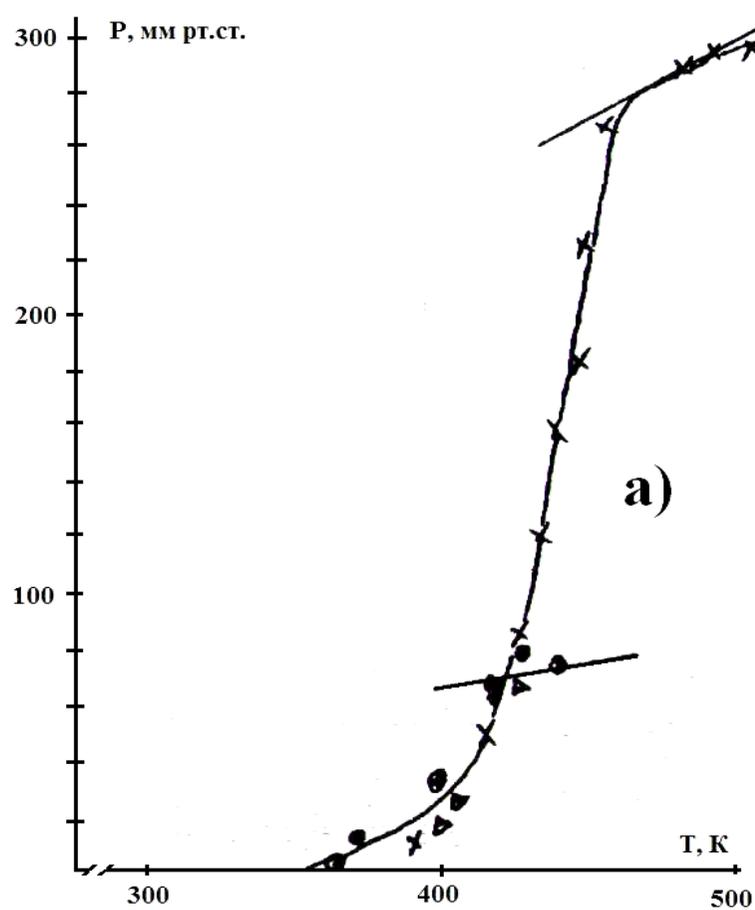


Рисунок 3.23. Барограмма второй ступени десольватации $Sr(BH_4)_2 \cdot 2TTF$ (а) и ее зависимость в виде $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (б).

Однако по сравнению с неравновесными условиями наблюдается некоторое смещение начала ступней десольватации в область более низких температур.

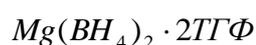
Экспериментальные данные для дальнейших расчетов приводятся в виде зависимости $\lg P = 1\left(\frac{1}{T} \cdot 10^3\right)$ (рисунки 3.18(б) - 3.23(б)). С целью получения уравнения линии регрессии обработка данных проводилась по МНК с в виде

$$\lg P_{(ТГФ)} = B - \frac{1}{T} \cdot 10^3,$$

используя значения t - распределения коэффициента Стьюдента при 95%-ном доверительном уровне [227]. Значения коэффициентов А и В для обеих ступней процесса десольватации исследованных тетрагидрофуранатов борогидридов элементов ПА подгруппы приведены в таблице 3.35.

Таблица 3.35

Значения коэффициентов уравнения барограммы процесса десольватации



Соединение	$\lg P, \text{ мм рт.ст. (ТГФ)} = B - \frac{A}{T} \cdot 10^3$		
	А	В	Интервал температур, К
Первая ступень			
$Mg(BH_4)_2 \cdot 2ТГФ$	1,5±0,03	3,69±0,08	300-360
$Ca(BH_4)_2 \cdot 2ТГФ$	2,18±0,03	4,50±0,07	310-380
$Sr(BH_4)_2 \cdot 2ТГФ$	1,98±0,03	5,05±0,08	300-380
Вторая ступень			
$Mg(BH_4)_2 \cdot 2ТГФ$	1,070±0,03	3,57±0,08	380-430
$Ca(BH_4)_2 \cdot 2ТГФ$	2,27±0,03	4,65±0,08	420-460
$Sr(BH_4)_2 \cdot 2ТГФ$	2,67±0,03	6,58±0,08	390-430

Исследование позволило получить сведения о возможности и условиях полной десольватации тетрагидрофуранатов элементов ПА подгруппы. Установлен интервал температур окончания процесса десольватации исследованных соединений, что позволяет получить несольватированные

борогидриды элементов ПА подгруппы и изучать их физико-химические свойства.

3.2.4. Исследование процесса термического разложения борогидридов элементов ПА подгруппы

Несольватированные борогидриды элементов ПА подгруппы были получены либо в специальной ампуле, либо непосредственно в мембранной камере. Для получения непосредственно в мембранной камере несольватированных образцов борогидридов ЩЗМ, в мембранную камеру помещали большую навеску исходного вещества и медленно повышали температуру в печи до необходимой температуры при периодической откачке мембраны. По результатам исследования процесса десольватации соответствующего исходного образца борогидрида определялась нужная температура (см. таблицу 3.35). Когда нужная температура была достигнута, изотермическая точка в течение 90-100 часов поддерживалась постоянной до полного окончания процесса десольватации. О завершении процесса судили по отсутствию в системе давления в температурном интервале протекания и окончания проводимого процесса.

Для получения несольватированных борогидридов в специальной ампуле, ее также заправляли большой навеской сольватированного образца и устанавливали в специальную трубчатую печь. Несольватированные образцы борогидридов элементов ПА подгруппы получали по вышеописанной методике.

Термическое разложение $Mg(BH_4)_2$. Из мембранной камеры при температурах 430-440 К удалялся конденсат ТГФ. Затем проводился повторный нагрев мембраны до 450 К до полного отсутствия давления в системе с получением несольватированного $Mg(BH_4)_2$. Исследованиями показано, что процесс термического разложения $Mg(BH_4)_2$ начинается при 460 К, о чем свидетельствовало повышение температуры и постепенное увеличение давления газообразного продукта (водорода). Результаты исследования представлены в

таблице 3.36 и на рисунке 3.24а.

Экспериментальные значения, представленные в виде зависимости $\lg P = f \frac{1}{T}$ (рисунок 3.24б) хорошо укладываются на прямую линию регрессии, которая выражена уравнением

$$\lg P_{H_2}, \text{ атм.} = (5,05 \pm 0,09) - \frac{(2,86 \pm 0,05)}{T} - 10^3$$

в интервале температур 460-560 К.

Термическое разложение $Ca(BH_4)_2$. По окончании процесса десольватации исходного вещества $Ca(BH_4)_2 \cdot 2ТГФ$ из мембранной камеры был откачан ТГФ. Повторный нагрев до температуры 475 К мембраны с десольватированным $Ca(BH_4)_2$ показал, что давление в системе отсутствует. При повышении температуры выше 480 К наблюдается постепенное увеличение в системе давления в результате разложения тетрагидридобората кальция. Результаты изучения процесса термического разложения $Ca(BH_4)_2$ в равновесных условиях представлены в таблице 3.37 и изображены на рисунке 3.25а.

Приведенные в виде $\lg P = f \frac{1}{T}$ экспериментальные данные (рисунок 3.25б) хорошо укладываются на прямую линию регрессии, которая выражена уравнением

$$\lg P_{H_2}, \text{ атм.} = (4,62 \pm 0,09) - \frac{(3,02 \pm 0,05)}{T} - 10^3$$

в интервале температур 480-620 К.

Термическое разложение $Sr(BH_4)_2$. По окончании процесса десольватации $Sr(BH_4)_2 \cdot 2ТГФ$ из системы был удален ТГФ при температуре 430 К. Полученный непосредственно в мембранной камере несольватированный $Sr(BH_4)_2$ далее был подвергнут исследованиям. При повторном нагреве мембраны с полученным $Sr(BH_4)_2$ начался процесс его термического разложения при температурах выше 520 К. Результаты исследования, проведенного в равновесных условиях, представлены в таблице 3.38 и на рисунке 3.26а.

Приведенные в виде $\lg P = f \frac{1}{T}$ экспериментальные данные (рисунок 3.26б) хорошо укладываются на прямую линию регрессии, которая выражена уравнением

$$\lg P_{H_2, атм.} = (5,84 \pm 0,09) - \frac{(3,46 \pm 0,05)}{T} - 10^3$$

в интервале температур 520-620 К.

Таблица 3.36

Зависимость давления водорода от температуры при термическом разложении $Mg(BH_4)_2$ в равновесных условиях

t, °C	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	P, мм рт.ст.	lgP	t, °C	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	P, мм рт.ст.	lgP	t, °C	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	P, мм рт.ст.	lgP
Опыт №1														
181	454	2,20	18	1,255	235	508	1,96	178	2,250	278	551	1,81	347	2,540
197	470	2,12	40	1,602	247	520	1,92	297	2,473	289	561	1,77	354	2,549
211	484	2,06	84	1,924	260	533	1,87	328	2,516	301	574	1,74	361	2,558
222	495	2,02	106	2,025	271	544	1,83	338	2,529					
Опыт №2														
192	465	2,15	21	1,322	230	503	1,98	196	2,292	268	541	1,89	473	2,675
209	482	2,07	107	2,029	248	521	1,91	346	2,539	284	557	1,79	540	2,732
220	493	2,021	152	2,182	262	525	1,86	438	2,642	294	567	1,76	562	2,800
Опыт №3														
179	452	2,21	4	0,6121	203	476	2,10	96	1,9823	221	494	2,02	165	2,2175
195	468	2,13	52	1,7160	214	487	2,05	147	2,1673	231	504	1,98	218	2,3385

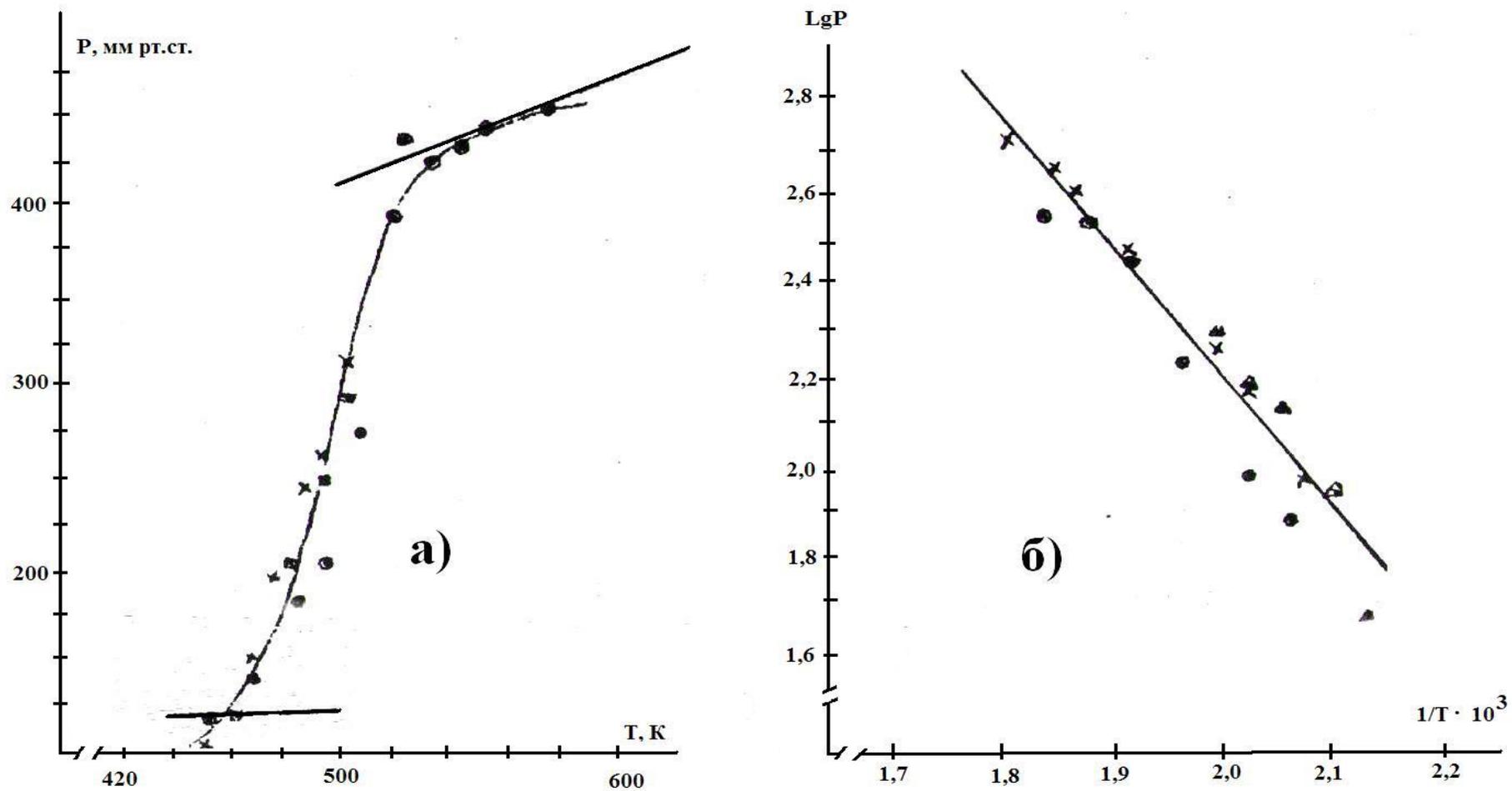


Рисунок 3.24. Барограмма процесса разложения $Mg(BH_4)_2$ (а) и ее зависимость в виде $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (б).

Таблица 3.37

Зависимость давления водорода от температуры при разложении $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ в равновесных условиях

t, °C	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	P, мм рт.ст.	lgP	t, °C	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	P, мм рт.ст.	lgP	t, °C	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	P, мм рт.ст.	lgP
Опыт №1														
231	504	1,984	3	0,477	294	567	1,764	148	2,170	353	626	1,598	300	2,477
242	515	1,942	18	1,255	303	576	1,736	169	2,228	369	642	1,558	312	2,494
268	541	1,848	62	1,792	316	589	1,698	189	2,277	387	660	1,515	319	2,504
					333	606	1,650	276	2,546	402	675	1,484	334	2,524
Опыт №2														
214	487	2,053	15	1,176	304	577	1,733	132	2,121	385	658	1,520	158	2,199
249	522	1,916	33	1,519	317	590	1,695	138	2,143	405	678	1,475	165	2,218
280	553	1,808	63	1,799	331	604	1,656	148	2,170	429	702	1,425	172	2,236
289	562	1,779	96	1,982	352	625	1,600	155	2,190					
Опыт №3														
203	476	2,1008	4	0,6021	269	542	1,845	101	2,0043	330	603	1,6583	284	2,4533
240	513	1,9493	38	1,5798	280	553	1,8083	151	2,1790	360	633	1,5797	340	2,5315
256	529	1,8903	80	1,9031	303	576	1,7361	194	2,2878					

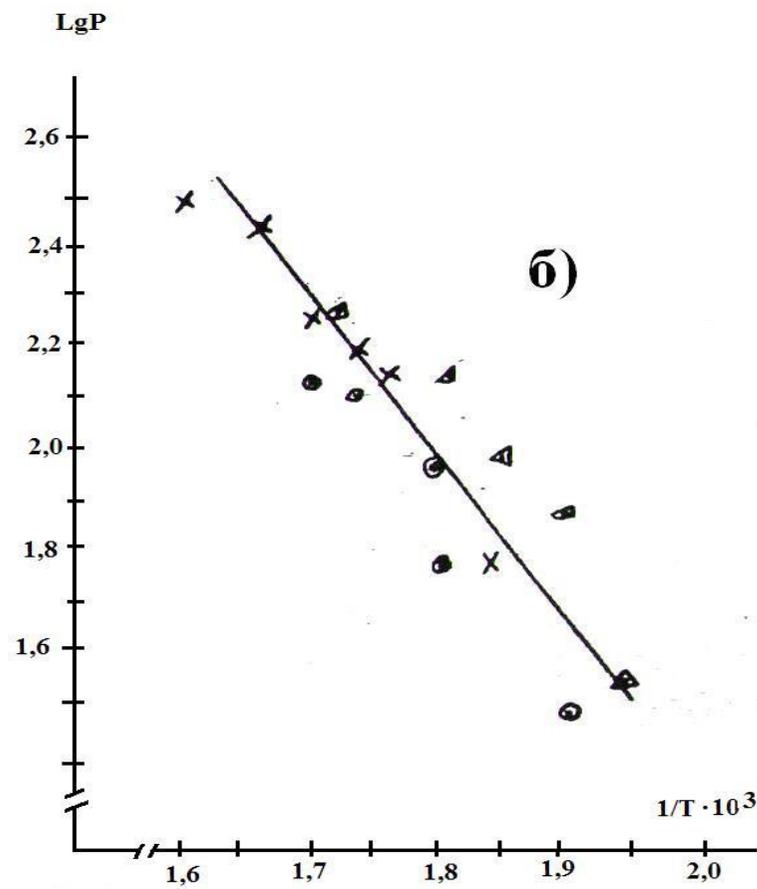
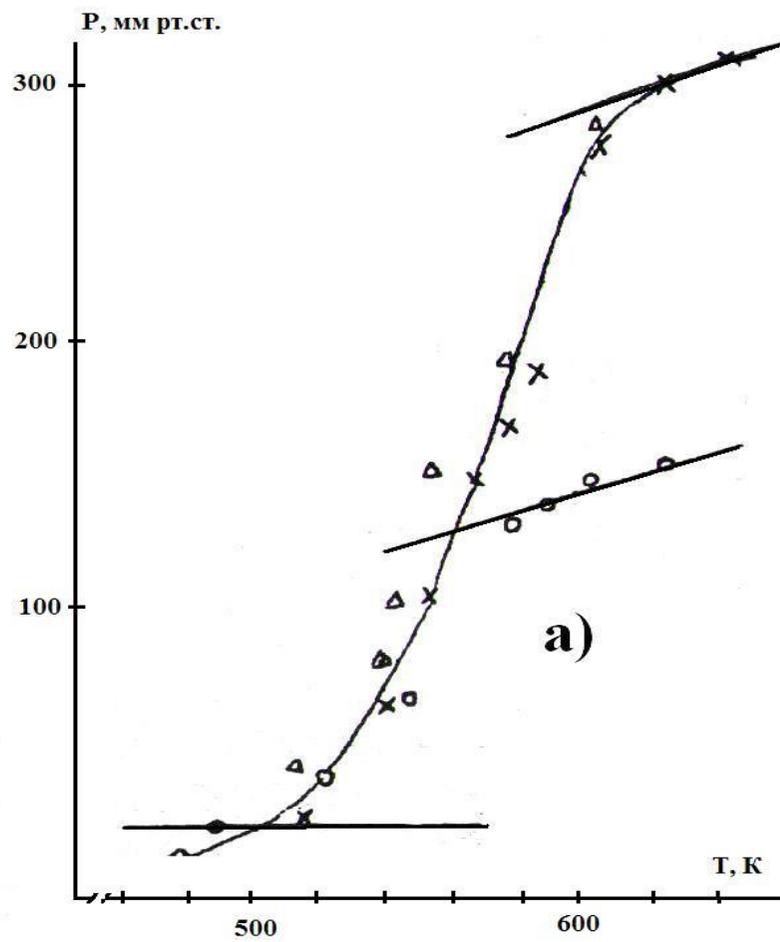


Рисунок 3.25. Барограмма процесса разложения $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ (а) и ее зависимость в виде $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (б).

Таблица 3.38

Зависимость давления водорода от температуры при термическом разложении $Sr(BH_4)_2$

t, °C	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	P, мм рт.ст.	lgP	t, °C	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	P, мм рт.ст.	lgP	t, °C	T, К	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	P, мм рт.ст.	lgP
Опыт №1														
295	554	1,805	50	1,6990	330	603	1,6583	233	2,3674	405	678	1,4779	278	2,4440
303	562	1,7793	102	2,0086	342	615	1,6260	256	2,4082	431	704	1,4204	285	2,4548
					362	635	1,5748	267	2,4265	467	740	1,3513	291	2,4639
Опыт №2														
278	551	1,8148	91	1,9590	296	569	1,7574	150	2,1761	306	579	1,7271	197	2,2945
287	560	1,7857	134	2,1271	301	574	1,7421	180	2,2553	325	598	1,6722	260	2,4150

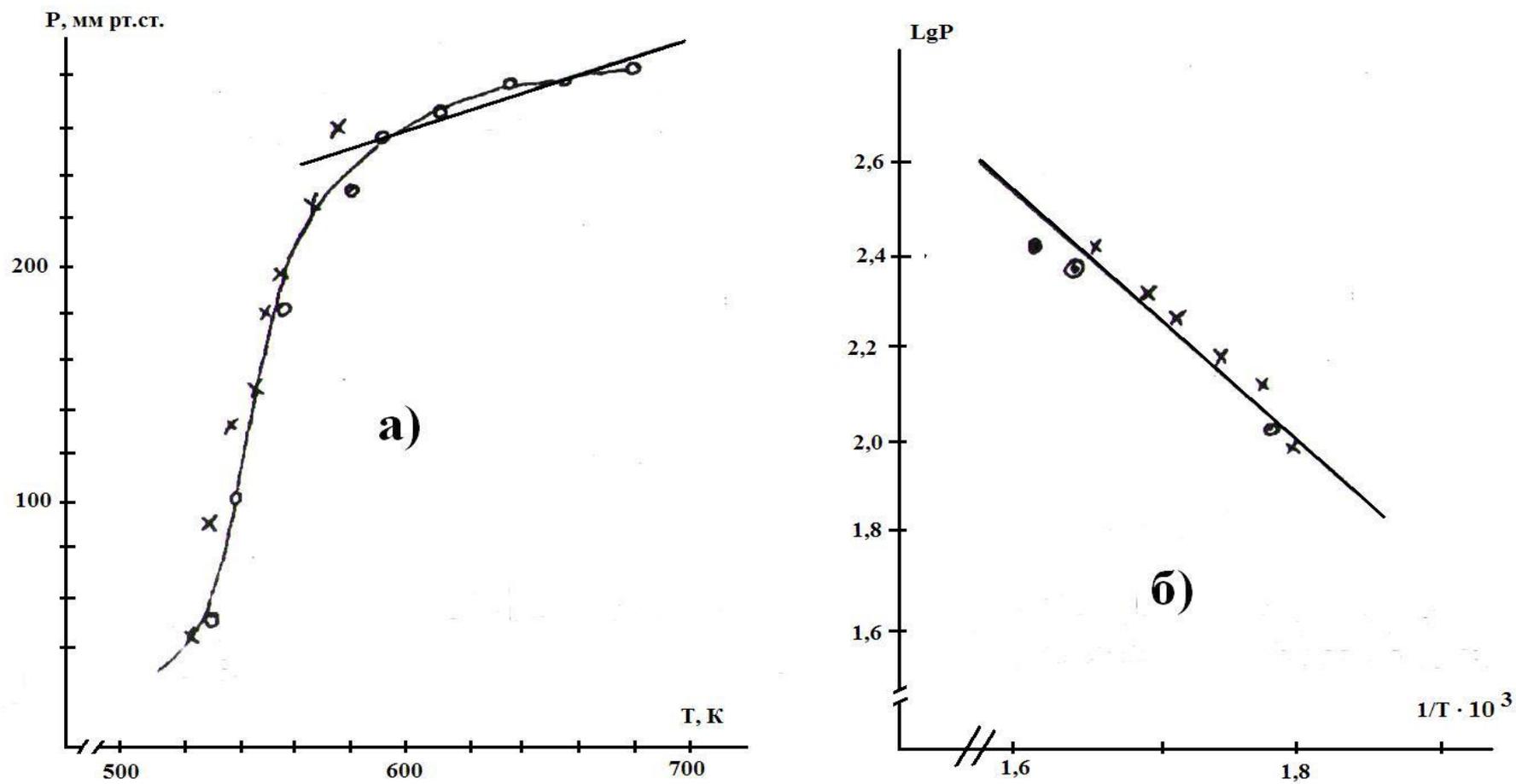
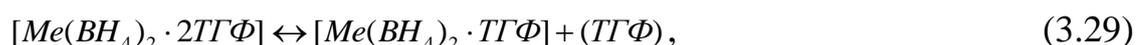


Рисунок 3.26. Барограмма процесса разложения $Sr(BH_4)_2$ (а) и ее зависимость в виде $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (б).

3.2.5. Определение схемы и термодинамические характеристики процесса десольватации тетрагидрофуранатов борогидридов элементов ПА подгруппы

Определение схемы процесса десольватации дитетрагидрофуранатов борогидридов элементов ПА подгруппы производилось путем количественных тензиметрических опытов. Для этого масса исследуемого вещества взвешивалась с точностью до $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г и помещалась в мембранную камеру с объемом, измеренным с точностью $\pm 0,05$ см³.

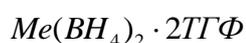
Используя данные по температурам отдельных ступеней процесса десольватации в равновесных условиях (см. таблицу 3.35), по окончании первой ступени процесса был проведен количественный расчет выделившегося газообразного ТГФ. Имея значения исходных данных и давления газообразного ТГФ, полученного и приведенного к нормальным условиям, можно вычислить количественное значение ТГФ, выделившегося в процессе десольватации на первой стадии. Результаты количественных измерений некоторых веществ на первой ступени десольватации приведены в таблице 3.39, из которой видно, что на первой ступени десольватруется 50% от исходного количества ТГФ, то есть 1 моль. Основываясь на этом, предложена следующая схема первой ступени десольватации тетрагидрофуранатов борогидридов исследованных соединений:



где *Me* – *Mg*, *Ca* и *Sr*.

Таблица 3.39

Результаты количественных измерений первой ступени десольватации



Соединение	Условия опыта		Давление газообразного ТГФ в нормальных условиях, мм рт.ст	% массы от исходного содержания ТГФ	Число молей десольватированного ТГФ
	объем мембранной камеры, см ³	масса исходного вещества, г			
$Mg(BH_4)_2 \cdot 2ТГФ$	11,2	0,606	280	48	0,97
$Ca(BH_4)_2 \cdot 2ТГФ$	28,3	0,02420	155	49	0,99

Проведение методом тензиметрии количественных измерений второй ступени процесса десольватации не представляется возможным, так как десольватированный ТГФ конденсируется. Измерение без конденсации и отделения ТГФ осложняется возможностью внутримолекулярного окисления борогидридов элементов ПА подгруппы кислородом ТГФ в условиях эксперимента.

Проведение специальных количественных опытов с малыми навесками исходных веществ без конденсации десольватированной части ТГФ позволили качественно установить, что давление газообразного ТГФ, полученного при второй ступени десольватации, равно давлению ТГФ, образующегося при первой ступени. После завершения второй ступени десольватации и удаления ТГФ повторный нагрев мембраны в изученном интервале температур показывает полное отсутствие давления в мембранной камере, что свидетельствует о полной десольватации исследуемых тетрагидрофуранатов борогидридов элементов ПА подгруппы.

Вышеприведенные сведения свидетельствуют, что оставшаяся часть ТГФ, около 1 моля, десольватировается при второй ступени по схеме:



На основании схем (3.29) и (3.30) и по уравнениям барограмм отдельных ступеней десольватации рассчитаны термодинамические характеристики ступеней десольватации изученных соединений, значения которых представлены в таблице 3.40.

Из таблицы 3.40 видно, что первая ступень десольватации изученных соединений начинается при близких температурах (300-310 К), а вторая ступень становится термически более стабильной с возрастанием атомного номера элемента ПА группы. Как и следует ожидать, исходя из размера катионов и их строения, термодинамические характеристики обеих ступеней десольватации $Mg(BH_4)_2 + TGF$ по своим значениям существенно отличаются от аналогичных соединений кальция и стронция.

Термодинамические характеристики процесса десольватации $Me(BH_4)_2 \cdot 2TGF$

Соединение	Первая ступень			Вторая ступень		
	интервал температур, К	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/моль	интервал температур, К	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/моль
$Mg(BH_4)_2 \cdot 2TGF$	300-360	28,8±2	70,9±6	380-430	32,6±2	68,5±6
$Ca(BH_4)_2 \cdot 2TGF$	310-380	41,8±2	86,2±6	420-460	43,5±2	87,1±6
$Sr(BH_4)_2 \cdot 2TGF$	300-380	37,9±2	96,7±6	390-430	51,2±2	126,0±6

3.2.6. Рентгенографическое исследование борогидридов, продуктов их пиролиза и определение схемы процесса термического разложения этих соединений

Одним из основных методов индицирования исходных веществ тетрагидрофуранатов борогидридов магния, кальция и стронция и продуктов их термического разложения, примененных в настоящей работе, является рентгенофазовый анализ. Результаты индицирования рефлексов рентгенограммы исходных соединений приведены в таблицах 3.41-3.43.

Таблица 3.41

Рентгенограмма $Mg(BH_4)_2 \cdot 2THF$

№	J	d, Å	№	J	d, Å
1	ср.	4,71	13	сл.	1,66
2	сл.	3,49	14	сл.	1,61
3	сл.	2,70	15	о.сл.	1,59
4	о.с.	2,38	16	сл.	1,57
5	ср.	2,07	17	сл.	1,56
6	с.	1,95	18	сл.	1,50
7	ср.	1,93	19	сл.	1,49
8	сл.	1,92	20	ср.	1,47
9	ср.	1,89	21	сл.	1,46
10	сл.	1,87	22	сл.	1,44
11	о.сл.	1,83	23	с.	1,43
12	сл.	1,69	24	сл.	1,40

Таблица 3.42

Рентгенограмма $Ca(BH_4)_2 \cdot 2THF$

№	J	d, Å	№	J	d, Å	№	J	d, Å
1	ср.	4,62	9	сл.	2,54	17	сл.	1,79
2	сл.	4,52	10	сл.	2,49	18	сл.	1,68
3	сл.	3,67	11	о.с.	1,41	19	сл.	1,65
4	сл.	3,61	12	ср.	2,24	20	о.сл.	1,61
5	ср.	3,25	13	о.сл.	2,04	21	ср.	1,59
6	ср.	3,11	14	сл.	2,02	22	сл.	1,53
7	сл.	3,00	15	с.	1,86	23	сл.	1,50
8	сл.	2,59	16	сл.	1,82	24	сл.	1,46
						25	ср.	1,44

Рентгенограмма $Sr(BH_4)_2 \cdot 2TГФ$

№	J	d, Å	№	J	d, Å	№	J	d, Å
1	сл.	5,60	9	о.сл.	2,19	17	сл.	1,60
2	о.сл.	3,92	10	сл.	2,13	18	с.	1,56
3	сл.	3,59	11	сл.	2,10	19	сл.	1,52
4	сл.	3,47	12	о.сл.	1,95	20	сл.	1,46
5	о.сл.	3,06	13	сл.	1,78	21	ср.	1,46
6	ср.	2,81	14	сл.	1,75	22	сл.	1,44
7	ср.	2,59	15	о.сл.	1,69	23	ср.	1,43
8	о.с.	2,37	16	ср.	1,64			

Продукты термического разложения исследованных соединений, полученные непосредственно в мембранной камере в равновесных условиях, были подвергнуты РФА, результаты которого приведены в таблицах 3.44-3.46.

Как видно из таблиц 3.44-3.46, твердые продукты термического разложения изученных борогидридов представляют собой, по результатам РФА, смесь гидрида элемента ПА подгруппы и кристаллического бора.

Таблица 3.44

Рентгенограмма $Mg(BH_4)_2$

№	J	d, Å	Фазы	№	J	d, Å	Фазы
1	сл.	4,23	<i>B</i>	7	сл.	2,14	<i>B</i>
2	сл.	3,19	<i>MgH₂</i>	8	ср.	2,01	<i>B</i>
3	ср.	2,87	<i>B</i>	9	сл.	1,69	<i>MgH₂</i>
4	сл.	2,66	<i>B</i>	10	сл.	1,67	<i>B</i>
5	сл.	2,52	<i>MgH₂</i>	11	о.сл.	1,60	<i>B</i>
6	о.с.	2,33	<i>B</i>	12	ср.	1,42	<i>B</i>

Рентгенограмма $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$

№	J	d, Å	Фазы	№	J	d, Å	Фазы
1	сл.	3,93	<i>B</i>	8	ср.	2,26	<i>B</i>
2	сл.	3,18	CaH_2	9	сл.	1,68	<i>B</i>
3	ср.	2,97	CaH_2	10	ср.	1,60	<i>B</i>
4	о.сл.	2,87	<i>B</i>	11	о.сл.	1,49	<i>B</i>
5	сл.	2,81	CaH_2	12	о.сл.	1,38	<i>B</i>
6	сл.	2,78	<i>B</i>	13	ср.	1,30	<i>B</i>
7	сл.	2,67	<i>B</i>				

Таблица 3.46

Рентгенограмма $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$

№	J	d, Å	Фазы	№	J	d, Å	Фазы
1	о.сл.	5,53	<i>B</i>	9	сл.	2,57	<i>B</i>
2	сл.	4,71	<i>B</i>	10	сл.	2,46	<i>B</i>
3	ср.	4,01	<i>B</i>	11	о.сл.	2,30	<i>B</i>
4	сл.	3,86	<i>B</i>	12	сл.	1,85	SrH_2
5	ср.	3,52	SrH_2	13	сл.	1,65	<i>B</i>
6	сл.	3,30	SrH_2	14	сл.	1,408	<i>B</i>
7	сл.	3,18	<i>B</i>	15	о.сл.	1,37	<i>B</i>
8	сл.	2,87	<i>B</i>				

С целью определения числа молей газообразного продукта, выделяющегося при распаде борогидридов, были проведены также количественные тензиметрические опыты. Условия опытов и их результаты приведены в таблице 3.47.

Результаты измерения молей газообразного продукта пиролиза $Me(BH_4)_2$

Соединение	Условия опыта		Давление водорода при н.у., мм рт.ст.	Число молей	
	объем мембранной камеры, см ³	масса образца, г		экспери- менталь- ные	теорети- ческие
$Sr(BH_4)_2$	30,7±0,1	0,0276	183	3,4	3
$Mg(BH_4)_2$	20,6±0,1	0,0175	174	2,8	3

Результаты проведенных исследований подтверждают предложенную в литературе схему термического разложения борогидридов элементов ПА подгруппы:



3.2.7. Термодинамические характеристики процесса термического разложения и индивидуальных борогидридов элементов ПА подгруппы

При протекании процесса термического разложения борогидридов элементов ПА подгруппы по схеме (3.31) водород является единственным газообразным продуктом. Поэтому для расчета термодинамических характеристик процесса разложения индивидуальных борогидридов элементов ПА подгруппы достаточно определить уравнения зависимости равновесного давления водорода от температуры. В таблице 3.48 представлены результаты термодинамических характеристик процесса разложения борогидридов в условиях эксперимента, рассчитанных по этим уравнениям.

Полученные в ходе исследования результаты дают возможность рассчитать термодинамические характеристики индивидуальных соединений – борогидридов элементов ПА подгруппы с привлечением аналогичных характеристик остальных компонентов системы.

Термодинамические характеристики процесса разложения $Me(BH_4)_2$

Соединение	Схема разложения $[Me(BH_4)_2] = [MeH_2] + [B] + 3(H_2)$		
	Температурный интервал протекания, К	ΔH_T^o , кДж·моль ⁻¹	ΔS_T^o , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$Mg(BH_4)_2$	460-560	164,3±4	289,9±6
$Ca(BH_4)_2$	480-620	171,3±4	260,8±6
$Sr(BH_4)_2$	520-620	202,5±4	342,0±6

Определение стандартных термодинамических характеристик процессов возможно в том случае, если имеются значения теплоемкости компонентов термодинамической системы и ее изменения в ходе протекания процесса.

В справочной литературе отсутствуют сведения о теплоемкости борогидридов элементов ПА подгруппы. В продолжение серии работ по изучению термодинамических свойств гидридных соединений нами произведена оценка значений теплоемкости борогидридов элементов ПА подгруппы с использованием метода сравнительного расчета соединений, учитывая принцип одинаковых анионов и катионов [230, 239].

Для сравнения рядов похожих соединений нами были выбраны $M^I Hal - M^{II} Hal_2$, $M^I BH_4 - M^{II} (BH_4)_2$, $M^{II} Hal_2 - M^{II} (BH_4)_2$ и $M^I Hal - M^I BH_4$, где M^I и M^{II} – элементы IA и ПА подгрупп. Значение теплоемкости для $M^2 Hal$ и $M^{II} Hal_2$ взяты нами из справочников [232, 240], а для борогидридов ЦМ - из наших данных и приведены в таблице 3.49.

Значение теплоемкостей соединений C_p^0 , Дж·моль⁻¹·К⁻¹

M ^I	Хлорид	Бромид	Борогидрид	M ^{II}	Хлорид	Бромид
<i>Li</i>	48,0	49,8	84	<i>Be</i>	64,9	69,5
<i>Na</i>	50,5	51,4	86,9	<i>Mg</i>	71,4	69,9
<i>K</i>	51,3	52,5	87,7	<i>Ca</i>	72,6	75,3
<i>Rb</i>	52,3	52,7	88,7	<i>Sr</i>	75,6	76,6
<i>Cs</i>	52,5	52,9	88,9	<i>Ba</i>	75,1	75,9

Анализируя имеющиеся данные видно, что из следующих рядов сходных соединений получены взаимосогласованные результаты $M^I Br - M^{II} Br_2$, $M^I Br - M^I BH_4$. В сравниваемых рядах соединений разность значений теплоемкости (ΔC_p) близка по своим значениям и имеет тенденцию к незначительному повышению в пределах отдельного ряда (таблица 3.50). Теплоемкость борогидридов элементов ПА подгруппы $M^{II} (BH_4)_2$ рассчитана по уравнениям:

$$C_p^0, M^{II} (BH_4)_2 = C_p^0, M^I BH_4 + \Delta C_p^*, \quad (3.32)$$

$$C_p^0, M^{II} (BH_4)_2 = C_p^0, M^{II} Hal_2 + \Delta C_p^{**}. \quad (3.33)$$

Результаты расчета приведены в табл.3.50.

Оценочные значения теплоемкости $M^{II} (BH_4)_2$ приведены в таблице 3.51.

Разность теплоемкости сравниваемых рядов соединений

$M^I Br - M^{II} Br_2$	C_p^0	$M^I Br - M^{II} BH_4$	ΔC_p^{**}
<i>LiBr - BeBr₂</i>	19,6	<i>LiBr - LiBH₄</i>	34,2
<i>NaBr - MgBr₂</i>	18,5	<i>NaBr - NaBH₄</i>	35,5
<i>KBr - CaBr₂</i>	23,2	<i>KBr - KBH₄</i>	35,2
<i>RbBr - SrBr₂</i>	23,5	<i>RbBr - RbBH₄</i>	36,0
<i>CsBr - BaBr₂</i>	23,0	<i>CsBr - CsBH₄</i>	36,0

Оценочное значение теплоемкости $M''(BH_4)_2$

$M''(BH_4)_2$	$C_p^o, \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	
	по уравнению (3.32)	по уравнению (3.33)
$Be(BH_4)_2$	103,7	104,6
$Mg(BH_4)_2$	105,4	105,4
$Ca(BH_4)_2$	110,5	110,5
$Sr(BH_4)_2$	112,6	111,6
$Ba(BH_4)_2$	112,6	110,9

Как видно из данных таблицы 3.51, рассчитанные значения теплоемкости борогидридов элементов IIА подгруппы по уравнениям (3.32) и (3.33) достаточно хорошо согласованы друг с другом, что можно считать свидетельством правильного выбора метода расчета и ряда сходных соединений.

Рассчитанные величины C_p^o для борогидридов элементов IIА подгруппы и справочные значения этой величины для продуктов разложения этих соединений (схема 3.31) позволили рассчитать изменение теплоемкости (C_p^o) при протекании процесса разложения всего ряда борогидридов (таблица 3.52).

Таблица 3.52

Изменение теплоемкости при процессе разложения $Me(BH_4)_2$

$[Me(BH_4)_2] \leftrightarrow [MeH_2] + 2[B] + 3[H_2]$	$\sum C_p^o = \sum C_p^o \text{продуктов} - \sum C_p^o \text{исх.реагентов}$
$Be(BH_4)_2$	34,9
$Mg(BH_4)_2$	38,7
$Ca(BH_4)_2$	39,0
$Sr(BH_4)_2$	40,1
$Ba(BH_4)_2$	42,4

Полученные данные позволили рассчитать стандартные термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов магния, кальция и стронция, которые приведены в таблице 3.53.

Таблица 3.53

Стандартные термодинамические характеристики процесса разложения $Me(BH_4)_2$

Соединение	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹
$Mg(BH_4)_2$	154,1±4	264,4±6	75,3±4
$Ca(BH_4)_2$	158,7±4	232,3±6	89,5±4
$Sr(BH_4)_2$	189,6±4	313,8±6	96,1±4

Полученные экспериментальные и литературные [241] для $Be(BH_4)_2$ величины дают возможность для расчёта стандартных термодинамических характеристик борогидридов всех элементов IIА подгруппы. Расчет произведен методом сравнительного расчета. В качестве сравниваемых рядов сходных соединений взяты $M(ClO_4)_2 - M(BH_4)_2$, $MBr_2 - M(BH_4)_2$, $MCl_2 - M(BH_4)_2$, $MH_2 - M(BH_4)_2$ и $M^I BH_4 - M(BH_4)_2$, где M : Ca , Sr , Ba и M^I - щелочные металлы. Выбор указанных ЦЗМ основан на идентичности электронного строения, физико-химических и термодинамических свойств ЦЗМ и заметном отличии этих свойств у бериллия и магния. Взаимозависимость свойств сходных соединений выражается уравнениями:

$$\Delta_f H^0 M(BH_4)_2 = 0,906 \cdot \Delta_f H^0 MCl_2 + 385,6; \quad (3.34)$$

$$\Delta_f H^0 M(BH_4)_2 = 1,059 \cdot \Delta_f H^0 MBr_2 + 390,0; \quad (3.35)$$

$$\Delta_f H^0 M(BH_4)_2 = 1,046 \cdot \Delta_f H^0 M(ClO_4)_2 + 422,3; \quad (3.36)$$

$$\Delta_f H^0 M(BH_4)_2 = 7,71 \cdot \Delta_f H^0 MBH_4 + 1502; \quad (3.37)$$

$$\Delta_f G^0 M(BH_4)_2 = 0,239 \cdot \Delta_f G^0 MCl_2 - 49,6; \quad (3.38)$$

$$\Delta_f G^0 M(BH_4)_2 = 0,277 \cdot \Delta_f G^0 MBr_2 - 42,5; \quad (3.39)$$

$$S_{298}^0, M(BH_4)_2 = 2,33 \cdot S_{298}^0, MCl_2 - 30,1; \quad (3.40)$$

$$S_{298}^0, M(BH_4)_2 = 3,23 \cdot S_{298}^0, MH_2 - 208. \quad (3.41)$$

Полученные результаты приведены в таблице 3.54. Как видно из таблицы 3.54, полученные нами расчетные и экспериментальные данные хорошо согласуются между собой, за исключением значения энтальпии образования для борогидридов бериллия и магния. По-видимому, в опорных соединениях, использованных в расчетах, нивелируются отмеченные особенности и отличия атомов бериллия и магния. Поэтому расчетные и экспериментальные значения $\Delta_f H^\circ$ отличаются между собой. Наблюдается явное отличие между литературными и нашими данными, особенно для борогидрида бария. Это связано с использованием недостоверных данных для опорных соединений – перхлоратов в прежних работах. По полученному значению энергии Гиббса можно утверждать о термодинамической неустойчивости борогидрида бериллия при стандартных условиях. Устойчивость этого соединения обусловлена, по-видимому, кинетическими факторами.

В целом, полученные термодинамические характеристики борогидридов элементов ПА подгруппы говорят о резком увеличении устойчивости этих соединений от $Be \rightarrow Mg \rightarrow Ca$ и далее монотонное, незначительное – среди щелочноземельных металлов [242-246].

Таблица 3.54

Термодинамические характеристики борогидридов элементов ПА группы

Соединение	$\Delta_f H_{298}^O$, кДж·моль ⁻¹						S_{298}^O , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			$-\Delta_f G_{298}^O$, кДж·моль ⁻¹			
	литературные [2,179,171]	эксперимент	расчетные				эксперимент	расчет		литературные [2, 170, 171]	эксперимент	расчет	
			урав. (3.34)	урав. (3.35)	урав. (3.36)	урав. (3.37)		урав. (3.40)	урав. (3.41)			урав. (3.38)	урав. (3.39)
<i>Be</i> (BH ₄) ₂	107,8*	-	64,0	-	-	-	-	154	141	-	-12** оцен.	-8	-5
<i>Mg</i> (BH ₄) ₂	211,7	229,8	198,1	-	163,0	-	170	170	170	86,2	111,2	108	112
<i>Ca</i> (BH ₄) ₂	351,0	335,7	335,7	335,4	335,2	335,7	212	212	212	226	227,5	228	227
<i>Sr</i> (BH ₄) ₂	364,0	369,5	369,6	369,3	359,4	369,1	142	226	254	238	236,4	236	236
<i>Ba</i> (BH ₄) ₂	481,0	-	379,8	411,7	387,3	353,7	-	246	276	356	-	239	247
(BH ₄) ₂	-	-	401,7	438,1	414,1	384,5	-	269	293	-	-	245	254

Примечание: * - источник [241]; ** - оценено по методу разностей [230].

3.2.8. Сравнительная оценка термической устойчивости боро- и алюмогидридов IA и IIA подгрупп

Имеющиеся наиболее полные сведения о термических и термодинамических свойствах борогидридов щелочных металлов и элементов IIA подгруппы, приведенные в данной работе, дают возможность проводить сравнительный анализ свойств этих соединений, как в рамках их естественного ряда, так и между рядами сравниваемых соединений. В качестве сравниваемых соединений взяты алюмогидриды щелочных металлов. Приведенные в таблице 3.55 данные по процессу термического разложения алюмо- и борогидридов некоторых элементов IA подгруппы и борогидридов элементов IIA подгруппы показывают, что борогидриды щелочных металлов термически более стабильны, чем алюмогидриды щелочных металлов и температуры начала процесса термического разложения у них на 110-120 К выше, чем у соответствующих алюмогидридов щелочных металлов.

Таблица 3.55

Некоторые свойства процесса разложения боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA подгрупп

Соединения	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔG_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	Интервал температур разложения, К
<i>LiBH₄</i>	133,2±10	64,1±10	450-513
<i>NaBH₄</i>	242,5±5	139,7±5	530-702
<i>KBH₄</i>	296,4±5	181,7±5	610-757
<i>LiAlH₄</i>	40,4±1	-5,6±3	340-400
<i>NaAlH₄</i>	50,0±3	-0,1±3	413-445
<i>KAlH₄</i>	63,0±4	28,6±4	483-560
<i>Mg(BH₄)₂</i>	154,1±4	75,3±4	460-560
<i>Ca(BH₄)₂</i>	158,7±4	89,5±4	480-600

Отрицательное значение энергии Гиббса $\Delta G_{298}^o < 0$ процесса разложения алюмогидридов лития и натрия указывает на возможность самопроизвольного протекания процесса при стандартных условиях. Действительно, процесс разложения этих соединений начинается при 340 и 413 К соответственно, что обусловлено кинетическими факторами.

При сравнении свойств борогидридов элементов IA и IIA подгрупп видно, что борогидриды элементов IA подгруппы термически более стабильны, чем аналогичные соединения элементов IIA подгруппы.

В таблице 3.56 приведены значения термодинамических характеристик боро- и алюмогидридов IA подгруппы и борогидридов элементов IIA подгруппы.

Таблица 3.56

Термодинамические характеристики
комплексных гидридных соединений элементов IA и IIA подгрупп

$-\Delta H_{298}^o$, кДж·моль ⁻¹					$-\Delta G_{298}^o$, кДж·моль ⁻¹				
элементы IA подгруппы			элементы IIA подгруппы		элементы IA подгруппы			элементы IIA подгруппы	
<i>M</i>	<i>MBH₄</i>	<i>MAIH₄</i>	<i>Me</i>	<i>Me(BH₄)₂</i>	<i>M</i>	<i>MBH₄</i>	<i>MAIH₄</i>	<i>Me</i>	<i>Me(BH₄)₂</i>
<i>Li</i>	193,8	120,4	<i>Be</i>	107,8	<i>Li</i>	124,8	50,9	<i>Be</i>	-8,0
<i>Na</i>	189,0	114,4	<i>Mg</i>	229,8	<i>Na</i>	119,7	43,3	<i>Mg</i>	111,2
<i>K</i>	238,6	164,5	<i>Ca</i>	335,7	<i>K</i>	140,0	92,8	<i>Ca</i>	227,5
<i>Rb</i>	243,0	170,0	<i>Sr</i>	369,5	<i>Rb</i>	144,0	99,0	<i>Sr</i>	236,1
<i>Cs</i>	241,0	177,4	<i>Ba</i>	379,8	<i>Cs</i>	140,0	110,0	<i>Ba</i>	239,0

Из данных таблицы 3.56 видно, что в пределах естественного ряда происходит возрастание устойчивости сходных гидридных соединений с увеличением порядкового номера элементов IA и IIA подгрупп. Возрастание устойчивости комплексных соединений полидентатными лигандами элементов IA и IIA подгрупп обусловлено электронным строением катионов, участием виртуальных орбиталей в образовании связи, возрастанием контрполяризующей

способности катионов, которые приводят к упрочнению связи в комплексе. На рисунке 3.27 приведена зависимость изменения энтальпии образования боро- и алюмогидридов от порядкового номера металла. Как видно из рисунка 3.27, с возрастанием порядкового номера катиона происходит симбатное увеличение устойчивости борогидридных соединений в пределах группы периодической системы элементов.

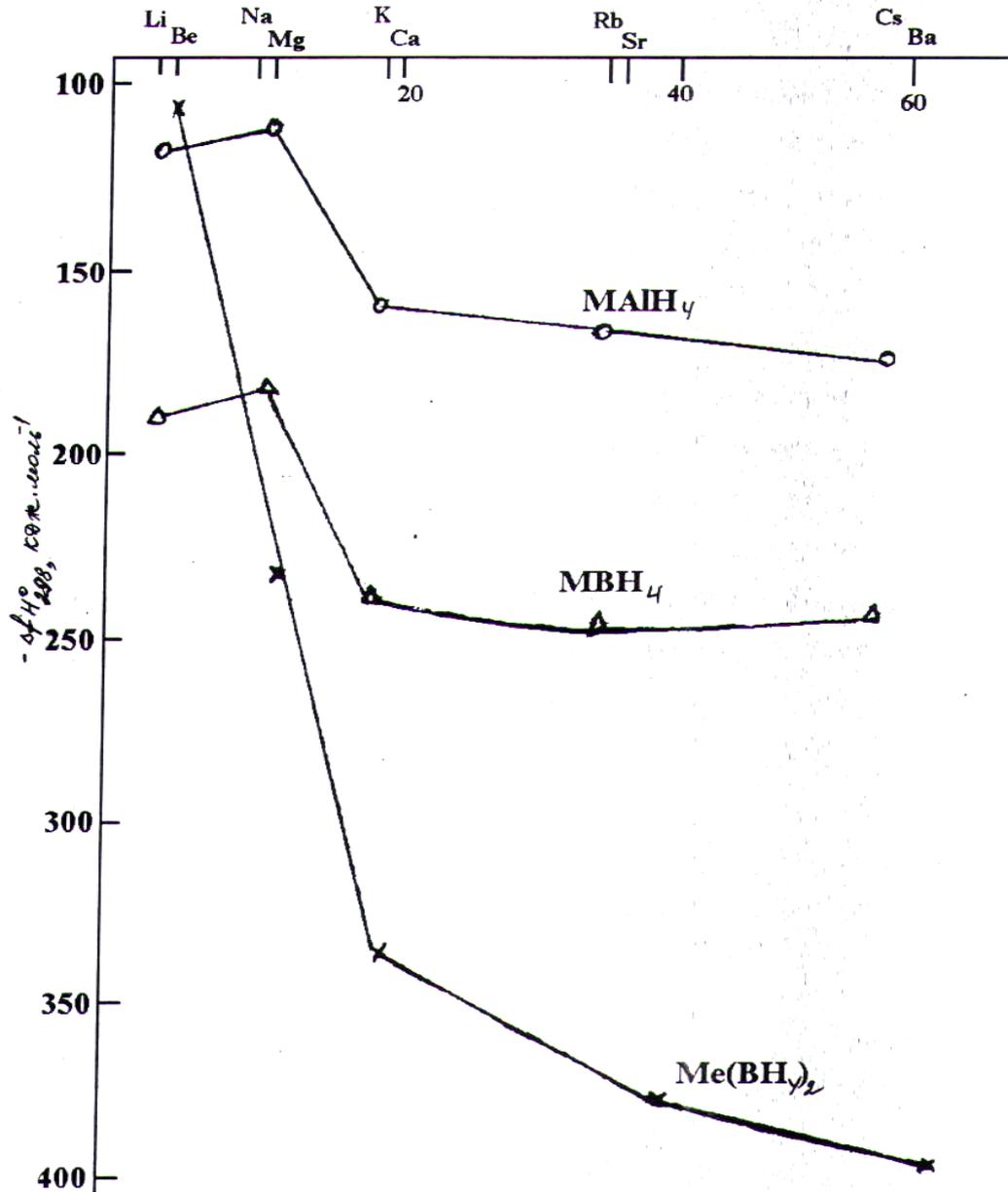
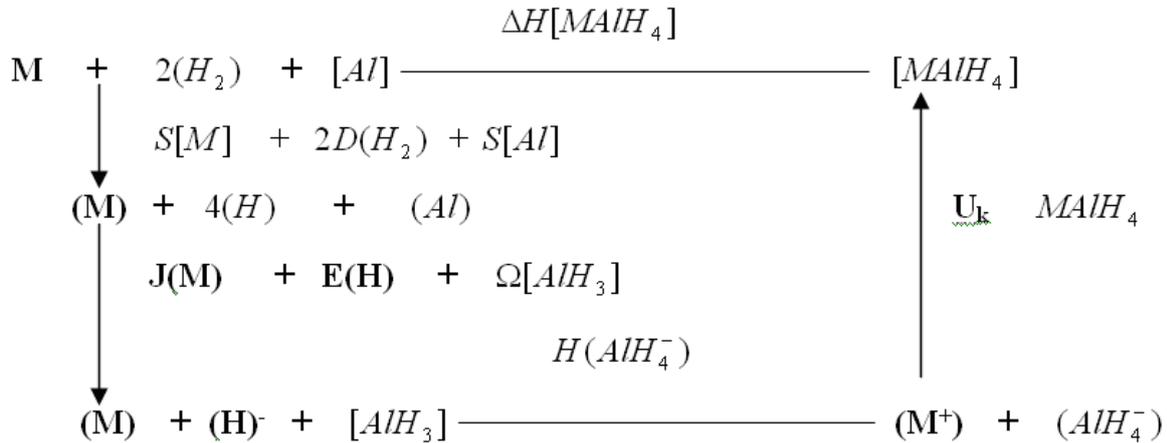


Рисунок 3.27. Изменение энтальпии образования боро- и алюмогидридов в зависимости от порядкового номера металла.

В этой связи определенный интерес представляет рассмотрение энергетики образования комплексных боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA подгрупп. Рассмотрение производится исходя из цикла Борна-Габера.

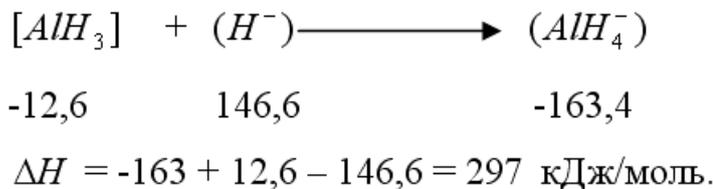
Энергетический баланс образования алюмогидрида щелочного металла из элементов может быть выражен в виде цикла:



Откуда:

$$\begin{aligned}
 U_k[\text{MAIH}_4] &= -\Delta H[\text{MAIH}_4] + S[\text{M}] + 2D(\text{H}_2) + S[\text{Al}] + J[\text{M}] + E(\text{H}), \\
 [\text{AlH}_3] &= -\Delta H[\text{MAIH}_4] + \{S[\text{M}] + J(\text{M})\} + \{D/2(\text{H}_2) + E(\text{H})\} + \\
 + S[\text{Al}] - \Omega[\text{AlH}_3] &= -H[\text{MAIH}_4] + \Delta H(\text{M}^+) + \Delta(\text{H}^-) - \Omega[\text{AlH}_3] = \\
 &= -\Delta[\text{MAIH}_4] + \Delta H(\text{M}^+) + \Delta H(\text{AlH}_4^-).
 \end{aligned}$$

Наличие стандартной энтальпии образования гидрида алюминия $\Delta H[\text{AlH}_3] = -12,6$ кДж/моль и энтальпии образования газообразного комплексного алюмогидрид-иона $\Delta H_{298}^0(\text{AlH}_4^-) = -163,4$ кДж/моль позволяет оценить и энергетику ступени образования газообразного (AlH_4^-) по реакции:



Энтальпия аналогичной реакции образования борогидрид-иона $(BH_3) + (H^-) \rightarrow (BH_4^-)$ – по литературным данным составляет -314,25 кДж/моль, а по реакции $\frac{1}{2}B_2H_6 + (H^-) \rightarrow (BH_4^-)$ - 255,6 кДж/моль.

В таблице 3.57 сопоставлены вычисленные [24, 174] значения энтальпии образования алюмо- и борогидрид-ионов в газообразном состоянии для реакций, предполагающих ионную и атомную модели. Полученные величины представляют интерес с точки зрения устойчивости рассматриваемых комплексных ионов. Обращает на себя внимание различие энтальпии сходных реакций. Абсолютное значение энтальпии реакций 6-7, 8-9 (таблица 3.57) уменьшается от бора к алюминию, чего и следует ожидать для ионной и атомной моделей, принимая во внимание различие радиусов атомов и трехзарядных ионов бора и алюминия: $\frac{r_{атома}}{r_{иона}} = 0,88/0,2; 1,43/0,50$, соответственно.

Таблица 3.57

Энергетика образования комплексных алюмо- и борогидрид-ионов

№ реакции	Реакция	ΔH , кДж/моль
1	$[B] + 2(H_2) + e \rightarrow (BH_4^-)$	96,4
2	$[Al] + 2(H_2) + e \rightarrow (AlH_4^-)$	163,4
3	$\frac{1}{2}B_2H_6 + (H^-) \rightarrow (BH_4^-)$	255,6
4	$(BH_3) + (H^-) \rightarrow (BH_4^-)$	314,2
5	$[AlH_3] + (H^-) \rightarrow (AlH_4^-)$	297,5
6	$(B^{3+}) + 4(H^-) \rightarrow (BH_4^-)$	8028,0
7	$(Al^{3+}) + 4(H^-) \rightarrow (AlH_4^-)$	6213,8
8	$(B) + 4H + e \rightarrow (BH_4^-)$	1487,5
9	$(Al) + 4H + e \rightarrow (AlH_4^-)$	1278,0

Энтальпия образования ΔH_4^- ($\Delta = B, Al$) из простых веществ (таблица 3.57, реакции 1, 2), наоборот - от бора к алюминию возрастает.

Реакция 1 и 2 отличаются агрегатным состоянием исходных соединений бора и алюминия. Энтальпия сублимации кристаллического AlH_3 неизвестна, но она заведомо положительна, следовательно, энтальпия присоединения гидрид-иона (H^-) к газообразному (AlH_3) также должна быть больше, чем для случая взаимодействия (BH_3) и (H^-).

Различие $\Delta H_{298}^0(BH_4^-)$ и $\Delta H_{298}^0(AlH_4^-)$ является примером, когда комплексный ион, образованный более крупным по размерам атомом алюминия, оказывается более устойчивым по отношению к распаду на элементы, чем аналогичный ион, образованный меньшим атомом бора. Это становится очевидным из их энергетической разности, выраженной через энергию кристаллической решетки:

$$\Delta = \Delta H(BH_4^-) - \Delta H(AlH_4^-) = U_k[MBH_4] - U_k[MAIH_4] + \Delta H[MBH_4] - \Delta H[MAIH_4].$$

Для одного и того же катиона M всегда будет больше нуля, а это означает, что $\Delta H(AlH_4^-)$ по абсолютному значению превосходит $\Delta H(BH_4^-)$.

Наблюдаемые отношения не находятся в противоречии с тем, что борогидриды по своей прочности существенно превосходят алюмогидриды. Соответствующая энергетическая разность выражается:

$$\Delta' = \{\Delta H(BH_4^-) - \Delta H(AlH_4^-)\} = -U_k[MBH_4] + U_k[MAIH_4] + \Delta H(BH_4^-) - \Delta H(AlH_4^-).$$

Легко видеть, что для одного и того же катиона значение Δ' будет <0 , поскольку оно определяется суммой первых двух членов уравнения, в котором $U_k MBH_4$ всегда превосходит $U_k MAIH_4$. Значение $\Delta H(M^+)$ исключено, а разность $-\Delta H(BH_4^-) - \Delta H(AlH_4^-) = -96,4 + 163,4 = 67$ кДж/моль - слишком мала, чтобы изменить знак.

Представление об одном только упрочнении связи за счет поляризации взаимодействующих частиц является односторонним; в результате поляризации возможно образование ряда энергетических состояний с минимумом, отвечающим максимальной прочности связи, за которым следует состояние увеличивающейся энергии вплоть до максимума, которое связано с потерей анионами своих зарядов и предельной деформацией электронных оболочек.

Представляется, что в случае рассматриваемых (BH_3) , B_2H_6 и (BH_4^-) одностороннее поляризирующее действие малого атома бора вызывает деформацию орбиталей водорода, перекрывающую состояние с минимальной энергией. В итоге, хотя при соединении атомов в (BH_3) , B_2H_6 выделяется значительная энергия, ее недостаточно для покрытия энергетических расходов, а образование (BH_4^-) из элементов сопровождается меньшим выделением энергии, чем это наблюдается для (AlH_4^-) . При образовании рассматриваемых соединений алюминия общее количество выделяющейся энергии меньше, но и энергетический расход значительно меньше.

Энергия кристаллической решетки оказывает главенствующее влияние на образование боро- и алюмогидридов $MЭH_4$ (где $Э=B, Al$). Контрполяризация внешнесферным катионом упрочняет связь, но для MBH_4 в большей степени, чем в случае $MAIH_4$.

3.3. Термическое разложение и термодинамические характеристики процесса разложения индивидуальных борогидридов лантаноидов

В настоящее время разработаны оригинальные методы синтеза борогидридов лантаноидов [81-91], позволяющие получать борогидриды с высокой степенью чистоты в несольватированном виде и в виде сольватов [247, 248, 249], что позволяет изучать их физико-химические свойства и устанавливать более точные сведения о процессе синтеза.

Методами ЯМР-, ИК-спектрометрии и другими методами [103, 104] установлен ди- и тридентатный характер связи BH_4^- -группы с атомом металла-комплексообразователя [9, 10], что является крупным вкладом в исследование структуры борогидридных комплексов лантаноидов.

В настоящей работе исследовано термическое разложение несольватированных борогидридов лантаноидов, которые были получены двумя методами:

1) классическим методом, после полной десольватации сольватированных борогидридов состава $Ln(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ ($Ln - La, Nd, Sm$), установленной тензиметрическим методом при равновесных условиях;

2) механохимическим методом, после полного удаления растворителя – бензола.

Изучение процесса термического разложения борогидридов лантаноидов цериевой подгруппы было проведено тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром и показало, независимо от способа получения несольватированных борогидридов [249], идентичный характер процесса разложения.

Для вычисления термодинамических характеристик различных превращений, как химических, так и фазовых, необходимо располагать данными по давлению в исследуемой системе в равновесных условиях. Имея данные по температурам переходных состояний в исследуемых системах, опыты проводились в изотермических условиях. Для всех исследуемых соединений с целью определения времени достижения равновесного давления были проведены серии исследований. Для этого через определенный интервал (12-23 часа) времени в системе измеряли давление до достижения постоянного значения. Равновесие считалось достигнутым в том случае, когда давление в системе при данной температуре не изменялось в течение 8-10 часов. Опытным путем обнаружено время достижения равновесного значения H_2 для процесса разложения борогидридов лантаноидов, которое в среднем составило от 160 до 180 часов.

Равновесие в исследуемых процессах достигалось нами в двухстороннем порядке: при прямом ходе – с повышением температуры, и при обратном – понижении температуры. При понижении температуры отмечалось крайне замедленное уменьшение в системе давления газа. Тогда как при обратном ходе заметное снижение давления водорода наблюдалось лишь при двух- и трёхкратном увеличении времени выдержки. Достичь полного воспроизводства кривых при обратном и прямом ходе процессов, то есть истинного равновесия в

данных условиях не представляется возможным.

При обратном ходе достижения равновесия кривые зависимости давления водорода от температуры проходят более круче, чем линия газового расширения. Этот факт можно объяснить тем, что равновесное давление располагается между этими двумя кривыми.

Несольватированные борогидриды лантаноидов были синтезированы в специальной ампуле, либо непосредственно в мембранной камере. Для получения несольватированных образцов борогидридов лантаноидов непосредственно в мембранной камере, в неё помещали большую навеску исходного вещества и медленно повышали температуру в печи до необходимой температуры при периодической откачке мембраны. Достижение необходимой температуры фиксировалось по результатам исследования процессов десольватации соответствующего исходного образца борогидрида лантаноидов. Когда нужная температуры была достигнута, изотермическая точка выдерживалась в течение 90-100 часов до полного окончания процесса десольватации. Отсутствие давления в системе в температурном интервале протекания свидетельствовало об окончании данного процесса.

Несольватированные борогидриды лантаноидов синтезировали в специальной ампуле, которую также заправляли большой навеской сольватированного образца и помещали в трубчатую специальную печь. Несольватированные образцы борогидридов лантаноидов были получены по вышеописанной методике.

Ниже рассмотрим термический распад некоторых несольватированных $M(BH_4)_3$.

Термическое разложение $Nd(BH_4)_3$. Термическое разложение $Nd(BH_4)_3$ начинает происходить при 420 К с постепенным повышением давления выделяющегося водорода с возрастанием температуры. Результаты опытов представлены в таблице 3.58 и на рисунке 3.28.

Экспериментальные данные представлены в виде зависимости давления

водорода от температуры и хорошо укладываются на прямую линию регрессии, которая выражена следующим уравнением:

$$\lg P_{H_2, атм} = (9,1 \pm 0,5) - \frac{(4,3 \pm 0,1)}{T} \cdot 10^3$$

в интервале температур 420-500 К.

Таблица 3.58

Процесс термического разложения $Nd(BH_4)_3$

t, °С	T, К	P, мм рт. ст.	t, °С	T, К	P, мм рт. ст.
<u>1 ОПЫТ</u>			<u>2 ОПЫТ</u>		
167	440	190	148	421	40
179	452	416	154	427	93
187	460	507	162	435	189
194	467	581	175	448	315
200	473	820	188	461	412
			191	464	517

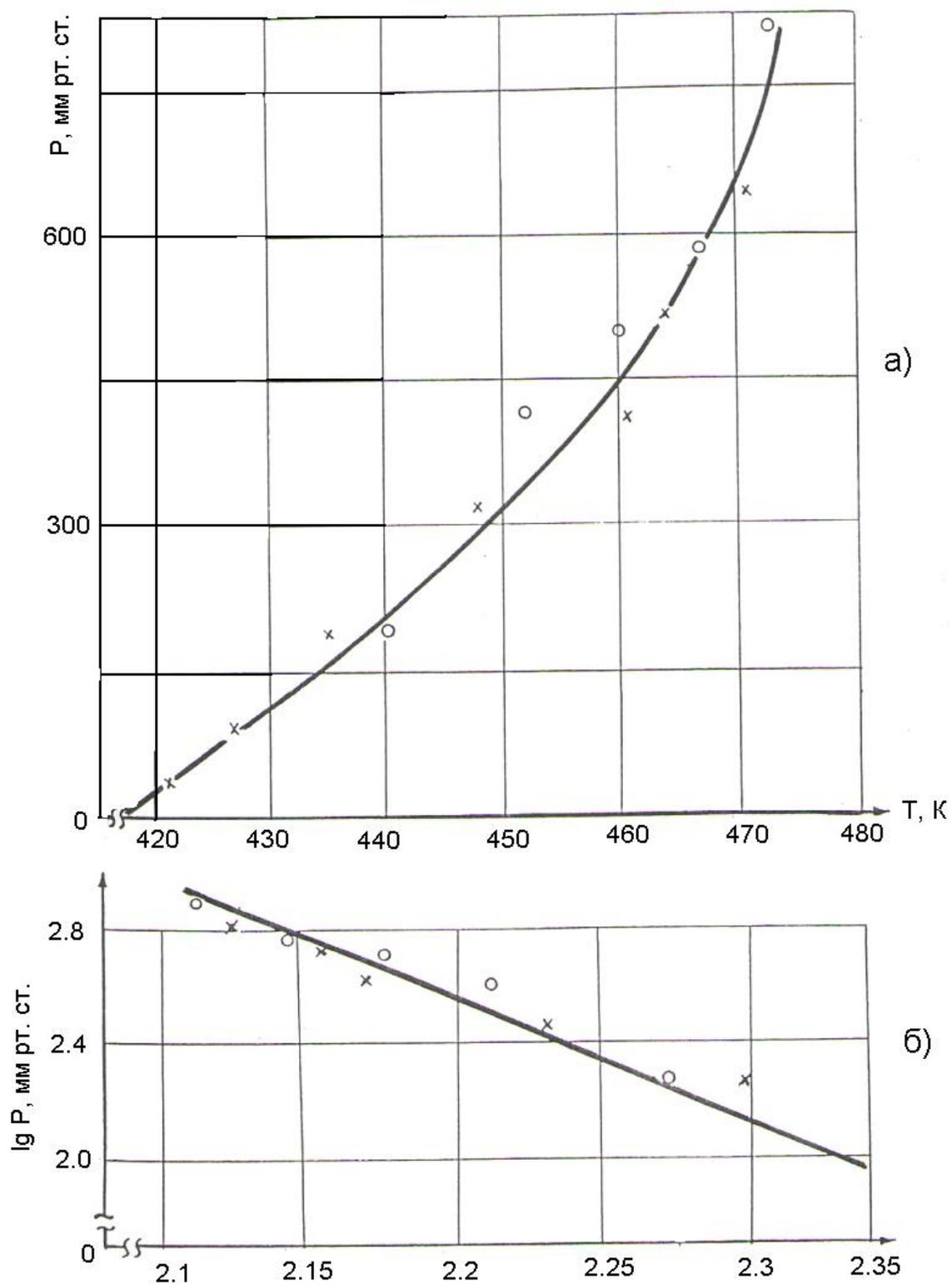


Рисунок 3.28. Барограмма (а) и зависимости $\lg P_{T\Phi} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (б) процесса разложения $Nd(BH_4)_3$.

Термическое разложение несольватированного $Sm(BH_4)_3$. В результате проведенных исследований был получен несольватированный борогидрид самария $Sm(BH_4)_3$, который был подвергнут дальнейшему исследованию. В мембранной камере при нагревании свыше температуры 450 К отмечается плавное появление давления пара, которое обусловлено термическим разложением борогидрида самария. В таблице 3.59 и на рисунке 3.29а представлены результаты исследования процесса термического разложения $Sm(BH_4)_3$ в равновесных условиях.

Приведенные в виде зависимости $\lg P_{H_2}$ от обратной температуры (рисунок 3.29б) экспериментальные данные достаточно хорошо ложатся на прямую линию регрессии, выраженную уравнением:

$$\lg P_{H_2, атм} = (8,2 \pm 0,4) - \frac{(4,5 \pm 0,1)}{T} \cdot 10^3$$

в интервале температур 450-530 К.

Таблица 3.59

Данные процесса термического разложения $Sm(BH_4)_3$

t, °C	T, К	P, мм рт. ст.	t, °C	T, К	P, мм рт. ст.	t, °C	T, К	P, мм рт. ст.
<u>I опыт</u>			<u>II опыт</u>			<u>III опыт</u>		
205	478	46	180	453	41	178	451	11
217	490	60	259	532	568	191	464	26
220	493	68	276	549	592	198	471	34
229	502	95	304	577	611	212	485	76
238	511	120	315	588	621	228	501	112
247	520	311				271	544	405
						290	563	424
						307	580	441
						334	607	477
						346	621	492

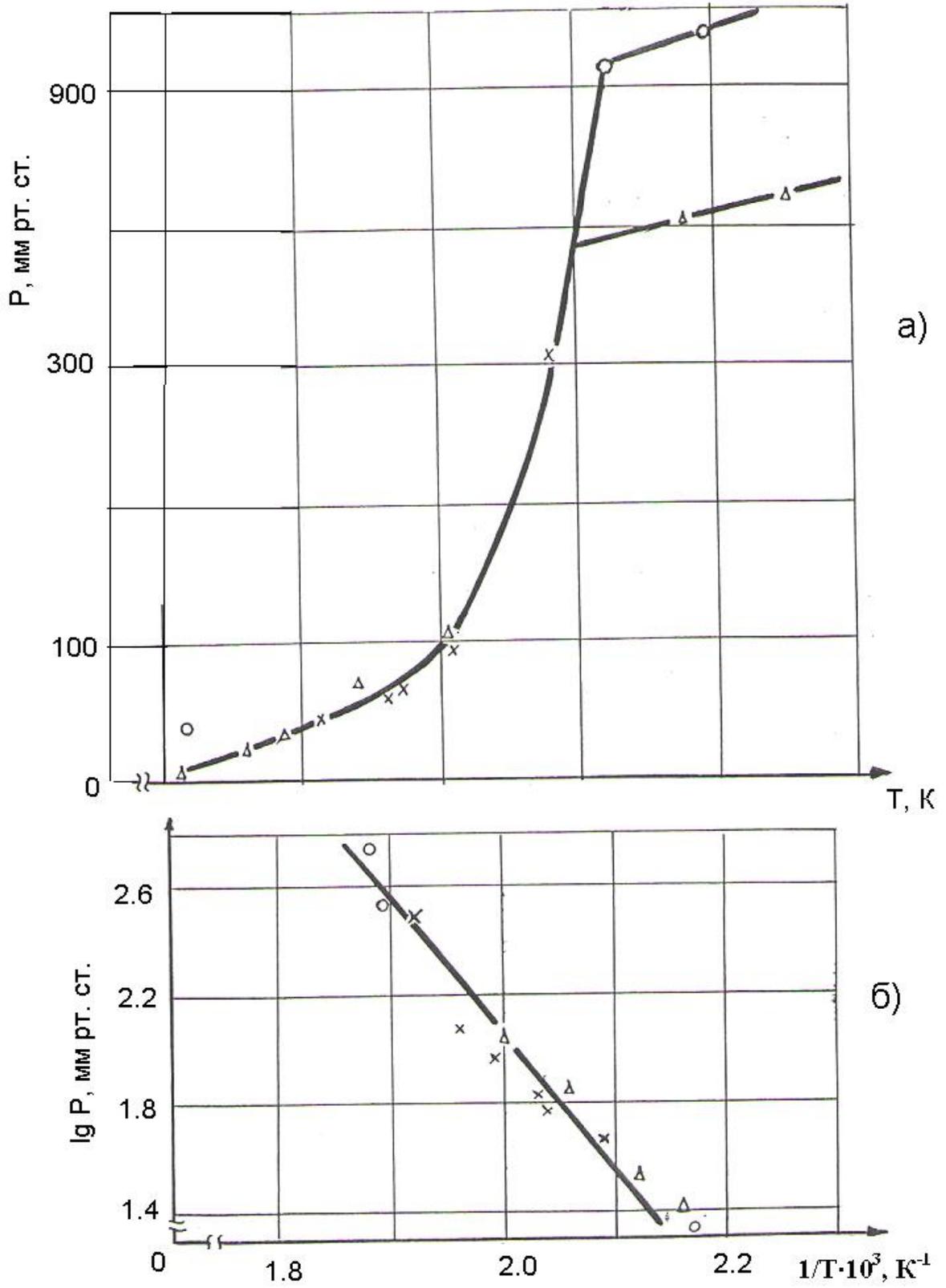


Рисунок 3.29. Барограмма (а) и зависимости $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (б) процесса разложения $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3$.

Термическое разложение $Gd(BH_4)_3$.

По завершении процесса десольватации исследуемого образца $Gd(BH_4)_3 \cdot 2,5TГФ$ при температуре 435 К откачивали десольватированный ТГФ из системы. Полученный непосредственно в мембранной камере несольватированный борогидрид гадолиния $Gd(BH_4)_3$ подвергался дальнейшему нагреву. Повторный нагрев мембраны с $Gd(BH_4)_3$ показал начало процесса его термического разложения по появлению давления водорода в мембранной камере при температуре выше 440 К. Результаты исследования процесса термического разложения $Gd(BH_4)_3$ в равновесных условиях приведены в таблице 3.60 и на рисунке 3.30а.

Таблица 3.60

Процесс термического разложения $Gd(BH_4)_3$

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$P,$ мм рт. ст.	$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$P,$ мм рт. ст.
I опыт			II опыт		
183	453	43	169	442	20
194	467	69	248	521	452
198	471	101	400	673	644
231	504	334			
251	524	531			
271	544	640			
291	564	757			
318	591	879			
372	645	1025			
403	676	1085			

Экспериментальные данные, приведённые в виде $\lg P_{H_2}$ от обратной температуры (рисунок 3.30б), хорошо ложатся на прямую регрессии, выражаемую уравнением:

$$\lg P_{H_2, атм} = (6,8 \pm 0,3) - \frac{(3,7 \pm 0,1)}{T}$$

в интервале температур 440-550 К.

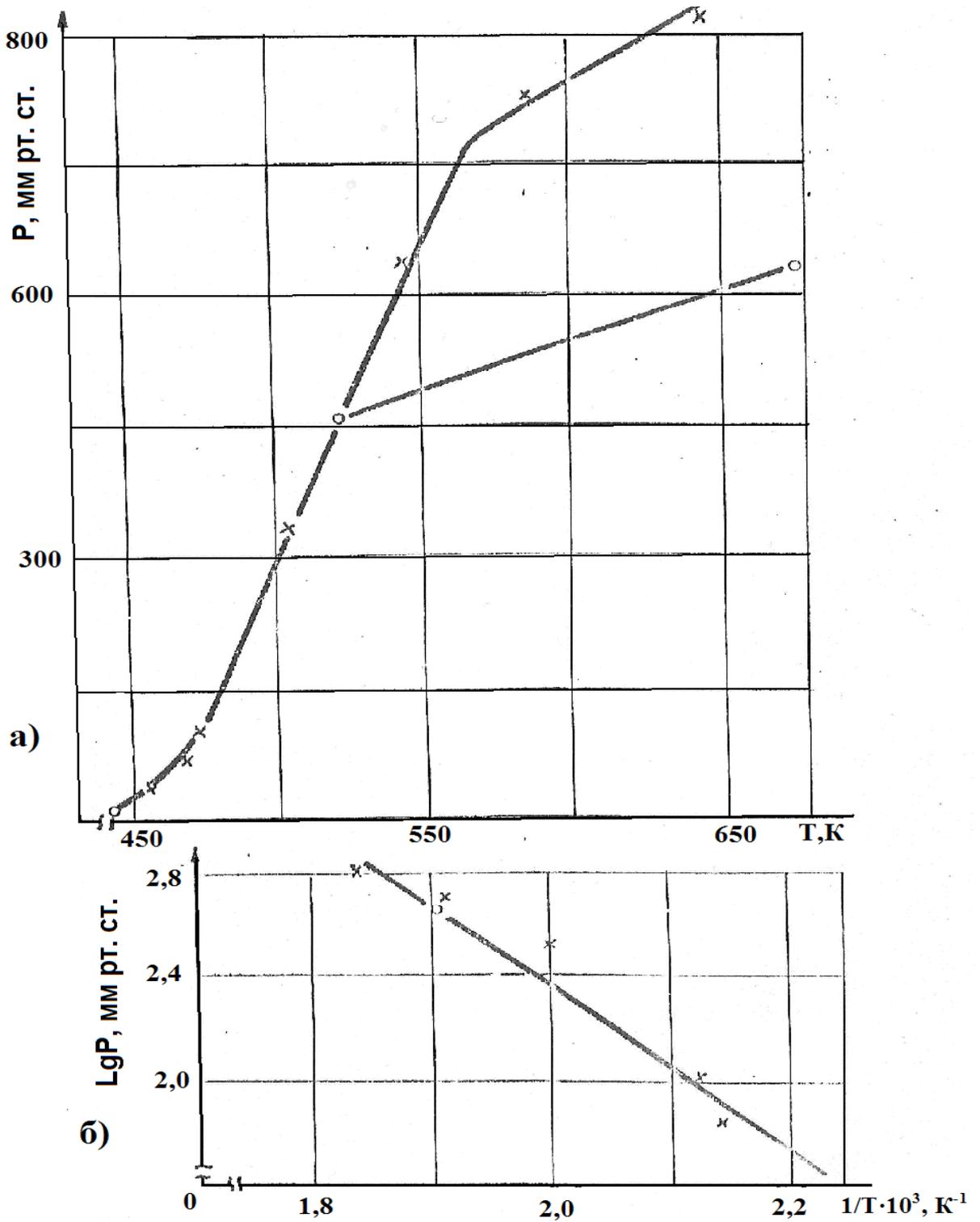


Рисунок 3.30. Барограмма и зависимость $\lg P_{H_2}$ от обратной температуры процесса разложения $Gd(BH_4)_3$.

3.3.1. Исследование схемы процесса термического разложения борогидридов лантаноидов

Для выявления схемы исследуемого процесса термического разложения борогидридов лантаноидов были проведены серии количественных тензиметрических опытов для некоторых соединений $Ln(BH_4)_3$.

Для этого в мембранную камеру с известным объемом (точность $\pm 0,050$ см³) помещалась масса исследуемого вещества, взвешенного с точностью до $1,0 \cdot 10^{-5}$ г.

С целью установления схемы процесса термического разложения борогидридов лантаноидов был проведён рентгенофазовый анализ продуктов пиролиза борогидридов лантаноидов, которые были получены непосредственно в мембранной камере по окончании процесса разложения. Из таблицы 3.61 видно, что рентгенограмма продукта пиролиза борогидрида самария характеризуется одинаковыми интенсивностями рефлексов и их расположением, которая сходна с рентгенограммой низкотемпературной модификацией металлического самария, а другие рефлексы проиндексированы как кубическая ячейка (пр.гр.о_h P_m3_m) со структурой CaB_6 , относящейся к гексабориду самария (SmB_6). Сходные результаты были отмечены и на рентгенограммах продуктов пиролиза борогидридов иттрия, эрбия и гадолиния, что хорошо согласуется с данными авторов по исследованию продуктов пиролиза лютеция и лантана. В таблице 3.62 представлены параметры элементарных гексаборидов лантаноидов.

Были проведены также количественные тензиметрические опыты для определения числа молей газообразного продукта, который выделяется при герметическом разложении несольватированных борогидридов лантаноидов. Результаты исследования представлены в таблице 3.63.

Рентгенограмма продуктов разложения тетрагидробората самария

№	J	Θ	$\sin^2\Theta$, экспер.	$\sin^2\Theta$, теор.	hkl	Фазы
1	сл.	15,250	0,069185	0,069022	110,0	SmB_6
2	ср.	15,400				SmH_2
3	ср.	18,770	0,103535	0,103533	111,0	SmB_6
4	сл.	21,800	0,137914	0,138914	200,0	SmB_6
5	о.сл.	22,600				SmH_2
6	сл.	24,550	0,172629	0,172555	210,0	SmB_6
7	сл.	25,200				SmH_2
8	о.сл.	27,050	0,206813	0,207066	211,0	SmB_6
9	ср.	30,200				SmH_2
10	ср.	31,700	0,276120	0,276088	220,0	SmB_6
11	сл.	31,000				SmH_2

Таблица 3.62

Параметры элементарных ячеек некоторых гексаборидов лантаноидов (\AA)

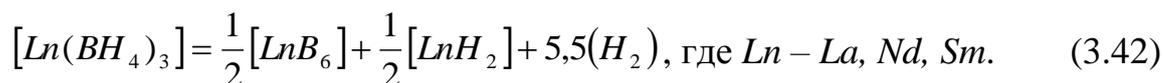
Соединения	a	V, \AA^3	Источник
LaB_6	4,158	71,89	Литература [250-256]
SmB_6	4,150	71,89	Наши данные
GdB_6	4,146	71,27	Наши данные
ErB_6	4,135	70,70	Наши данные
YbB_6	4,123	70,09	Наши данные
LuB_6	4,120	69,93	Литература [250-256]

Результаты количественных измерений процесса
термического разложения $Ln(BH_4)_3$

Соединение	Условия опыта		Давление водорода в нормальных условиях, мм рт.ст.	Число молей	
	объем мембранной камеры, см ³	масса образца, г		экспери- ментальные	теорети- ческие
$Nd(BH_4)_3$	11,6	0,021	400	5,5	5,5
$Sm(BH_4)_3$	11,6	0,026	453	4,7	5,5
$Sm(BH_4)_3$	11,5	0,010	320	5,2	5,5

3.3.2. Термодинамические характеристики процесса разложения индивидуальных борогидридов лантаноидов

Используя результаты рентгенофазового анализа продуктов пиролиза (таблицы 3.61 и 3.62), количественных тензиметрических исследований процесса термического разложения некоторых борогидридов лантаноидов (таблица 3.63), предложена схема разложения, которая представлена в виде уравнения:



На основе данных экспериментальных исследований, полученных методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром, были рассчитаны уравнения зависимости давления водорода (единственного газообразного продукта разложения борогидридов лантаноидов) от температуры. Применяя эти уравнения (таблица 3.64), по предложенной нами схеме разложения борогидридов лантаноидов (3.42) были рассчитаны термодинамические характеристики процессов термического разложения исследованных борогидридов лантаноидов в условиях эксперимента. Результаты расчетов представлены в таблице 3.65.

Таблица 3.64

Уравнения процесса термического разложения борогидридов лантаноидов

$Ln(BH_4)_3$	$LgP_{H_2, атм.} = B - \frac{A \cdot 10^3}{T}$		Температурный интервал процесса, К
	A±0,1	B	
$La(BH_4)_3$	4,3	8,3±0,5	430-450
$Nd(BH_4)_3$	4,3	9,1±0,5	420-500
$Sm(BH_4)_3$	4,5	8,2±0,4	450-530
$Gd(BH_4)_3$	3,1	5,6±0,3	440-550
$Er(BH_4)_3$	4,1	7,4±0,3	450-530
$Yb(BH_4)_3$	3,8	7,3±0,3	440-540
$Lu(BH_4)_3$	4,3	7,3±0,4	470-630

Таблица 3.65

Термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов лантаноидов

Соединение	$[Ln(BH_4)_3] \rightarrow \frac{1}{2}[LnH_2] + 5,5(H_2) + \frac{1}{2}[LnB_6]$		
	Интервал температур, К	ΔH_T° , кДж·моль ⁻¹	ΔS_T° , Дж·моль ⁻¹
$La(BH_4)_3$	430-500	414,00±20,0	787,00±30,0
$Nd(BH_4)_3$	420-500	491,60±30,0	811,00±40,0
$Sm(BH_4)_3$	450-530	518,40±30,0	774,10±40,0

Термодинамические характеристики процесса, определённые по экспериментальным данным, позволили с помощью полуэмпирического метода [257, 258] рассчитать термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов всего ряда лантаноидов (табл.3.65).

Расчёт произведён по корреляционному уравнению

$$A_{Ln(BH_4)_3} = A_{La(BH_4)_3} + \alpha N_f + \beta S + \gamma' L_{(Ce-Eu)} \gamma'' L_{(Tb-Yb)}, \quad (3.43)$$

где: Ln – лантаноиды, кроме La , Gd и Lu ; A – определяемое свойство; N_f – число 4f-электронов, S – спиновых и L – орбитальных моментов движения ионов лантаноидов. Значения коэффициентов уравнения (3.43) приведены в таблице 3.66.

Таблица 3.66

Значения коэффициентов уравнения (3.43)

Термодинамическая функция	α	β	γ'	γ''
ΔH_T^o	5,29	-6,08	14,21	-1,75
ΔS_T^o	-0,43	-8,85	4,42	2,61

Полученные экспериментальные данные позволяют рассчитать термодинамические характеристики индивидуальных соединений борогидридов лантаноидов. Ниже будут приведены расчеты и обсуждение полученных результатов.

3.3.3. Системный анализ термодинамических свойств гексаборидов лантаноидов

В представленной схеме процесса термического разложения борогидридов лантаноидов основным продуктом пиролиза в конденсированной фазе являются гексабориды лантаноидов. Поэтому возникла необходимость в проведении системного анализа имеющихся сведений по термодинамике гексаборидов лантаноидов и для оценки величин, ранее отсутствующих в литературе. Нами оценены термодинамические характеристики всего ряда гексаборидов лантаноидов с учетом вышеотмеченных особенностей в свойствах соединений лантаноидов, а также на основании имеющихся сведений по термодинамике некоторых гексаборидов [250-256]. Основными методами расчета являются метод, предложенный в работах Н.С.Полужктова [257, 258], и метод сравнительного расчета М.Х.Карапетьянца [238]. Метод, разработанный

Н.С.Полужковым с сотрудниками, показал свою достоверность для оценки величин термодинамических функций и закономерности их изменения для оксидов, галогенидов и бинарных гидридов лантаноидов [259-266]

При расчете с помощью метода М.Х.Карапетьянца, в качестве сравниваемых рядов соединений взяты гексабориды и оксиды некоторых лантаноидов.

Справочные величины энтальпии образования некоторых гексаборидов лантаноидов приведены при высоких температурах, около 2200 К, исходя из уравнения реакции образования гексаборидов лантаноидов из элементов



где $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$.

Стандартная энтальпия образования определялась при помощи высокотемпературных составляющих энтальпии веществ по следующему уравнению:

$$\Delta_f H_T^0 = \Delta_f H_{298}^0 + \Delta \left[\sum (H_T - H_{298})_{кон.} - \sum (H_T - H_{298})_{нач.} \right], \quad (3.45)$$

а также с использованием изменения теплоемкости по уравнению

$$\Delta_f H_T^0 = \Delta_f H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT. \quad (3.46)$$

Высокотемпературные составляющие энтальпии исходных веществ при расчетах по уравнению (3.45) взяты из книги, а для боридов лантаноидов - из работ [250-256]. Расчеты были проведены для борида Nd до температуры 2000 К, для других вышеуказанных боридов до температуры 1300 К. Результаты вычислений представлены в таблице 3.67. Из таблицы 3.67 видно, что для всех рассмотренных соединений значения второго члена уравнения (3.45) близки и составляют при 1300 К в среднем $-8,4$ кДж·моль⁻¹. Расчеты, проведенные для соединения NdB_6 , показывают возрастание и приближение этой величины при 2000 К к нулю и дальнейшее ее возрастание до $10,0$ кДж·моль⁻¹. Близкие значения второго члена уравнения (3.45) при 1300 К позволили нам сделать предположение о его близких значениях и при 2200 К, и внести коррективы при

расчете $\Delta_f H_{298}^0$ боридов лантаноидов. Термодинамические характеристики гексаборидов лантаноидов представлены в таблице 3.68.

Таблица 3.67

Изменение высокотемпературной составляющей энтальпии веществ по уравнению (3.45)

Вещество	$H_T - H_{298}$, кДж·моль ⁻¹	$\sum_1 = (H_T - H_{298})_{Ln} +$ $+ 6(H_T - H_{298})_B$	$\Delta[(H_T - H_{298})_{LnB_6} - \sum_1]$
T=1300 К			
<i>La</i>	40,2	172,39	-
<i>Nd</i>	41,9	174,8	-
<i>Sm</i>	50,2	182,8	-
<i>Eu</i>	42,7	175,6	-
<i>Gd</i>	31,8	164,8	-
<i>Tb</i>	33,9	166,9	-
<i>B</i>	22,2	133,0	-
<i>NdB₆</i>	166,4	-	-8,4
<i>SmB₆</i>	168,5	-	-11,7
<i>EuB₆</i>	167,3	-	-5,0
T=2000 К			
<i>La</i>	64,4	37,8	-
<i>Nd</i>	81,1	334,6	-
<i>Sm</i>	88,7	342,1	-
<i>Gd</i>	70,7	324,1	-
<i>Tb</i>	79,5	332,9	-
<i>B</i>	42,2	253,4	-
<i>NdB₆</i>	344,6	-	10,04

При вычислениях по уравнению (3.46) все необходимые данные взяты из работ [240, 254]. Расчеты для NdB_6 были проведены по следующему уравнению:

$$\Delta_f H_{298}^0 = \Delta H_T = \int_{298}^{1297} (9,31 - 0,0096T) dT - \Delta H_{пл.Nd} . \quad (3.47)$$

Изменение теплоемкости по уравнению (3.44) для NdB_6 при температуре 1297 К равно нулю. Поэтому расчеты проведены в указанном интервале температур интегрирования.

Наиболее точные значения термодинамических характеристик гексаборидов лантаноидов (таблица 3.68) дали возможность установления закономерности изменения этих величин в зависимости от порядкового номера лантаноидов в пределах всего ряда этих соединений (рисунок 3.31 и 3.32). Из рисунков 3.31 и 3.32 видно, что при увеличении атомного номера лантаноидов нарастает термодинамическая стабильность гексаборидов. Из-за особенностей электронного строения и связанных с этим угловых моментов движения ионов лантаноидов данная выявленная закономерность имеет сложный характер. Отмечено, что характерные особенности этих зависимостей учитываются и наиболее ярко проявляются при описанном в работах [257, 258] полуэмпирическом методе расчета.

На кривых зависимости термодинамических характеристик гексаборидов от порядкового номера лантаноидов четко проявляется тетрад-эффект.

Таблица 3.68

Термодинамические характеристики гексаборидов лантаноидов

LnB_6	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹				$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹			S_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		
	литературные		расчет 1	расчет 2	литературные	расчет 1	расчет 2	литературные	расчет 1	расчет 2
	[255]	оценочные [254]								
LaB_6	129,0	488,2	137,5	-	127,1	140,6	-	83,2	85,7	-
CeB_6	104,5 (Т)	341,1	140,0	148,8	-	150,1	145,9	-	90,7	93,2
PrB_6	-	416,3	144,6	161,8	-	151,3	158,8	-	92,4	99,9
NdB_6	158,8 (Т) 171,4	429,7	144,6	171,4	170,5	151,7	168,5	103,2	93,2	103,3
PmB_6	-	441,8	149,6	178,5	-	152,2	173,5	-	92,9	103,2
SmB_6	207,5 (Т)	453,9	154,2	182,7	-	153,8	178,9	-	91,5	100,3
EuB_6	-	469,0	-	171,8	-	-	167,2	-	90,3	87,8
GdB_6	167,2 (Т) (179,7)	479,4	151,3	183,1	171,4	153,8	176,4	84,4	91,1	84,9
TbB_6	188,1 (Т) (200,6)	492,4	175,1	195,6	-	160,5	162,6	-	92,9	94,9
DyB_6	-	501,6	173,9	211,1	-	159,7	153,0	-	91,1	102,0
HoB_6	-	514,1	183,1	216,9	-	163,0	147,1	-	93,9	105,8
ErB_6	-	526,7	192,7	217,4	-	165,5	145,5	-	92,4	106,2
TmB_6	-	539,2	188,1	212,3	-	163,8	147,0	-	93,2	103,7
YbB_6	-	549,7	-	196,0	-	-	150,1	-	-	94,9
LuB_6	-	560,1	182,2	182,2	-	162,6	162,6	-	93,2	93,2

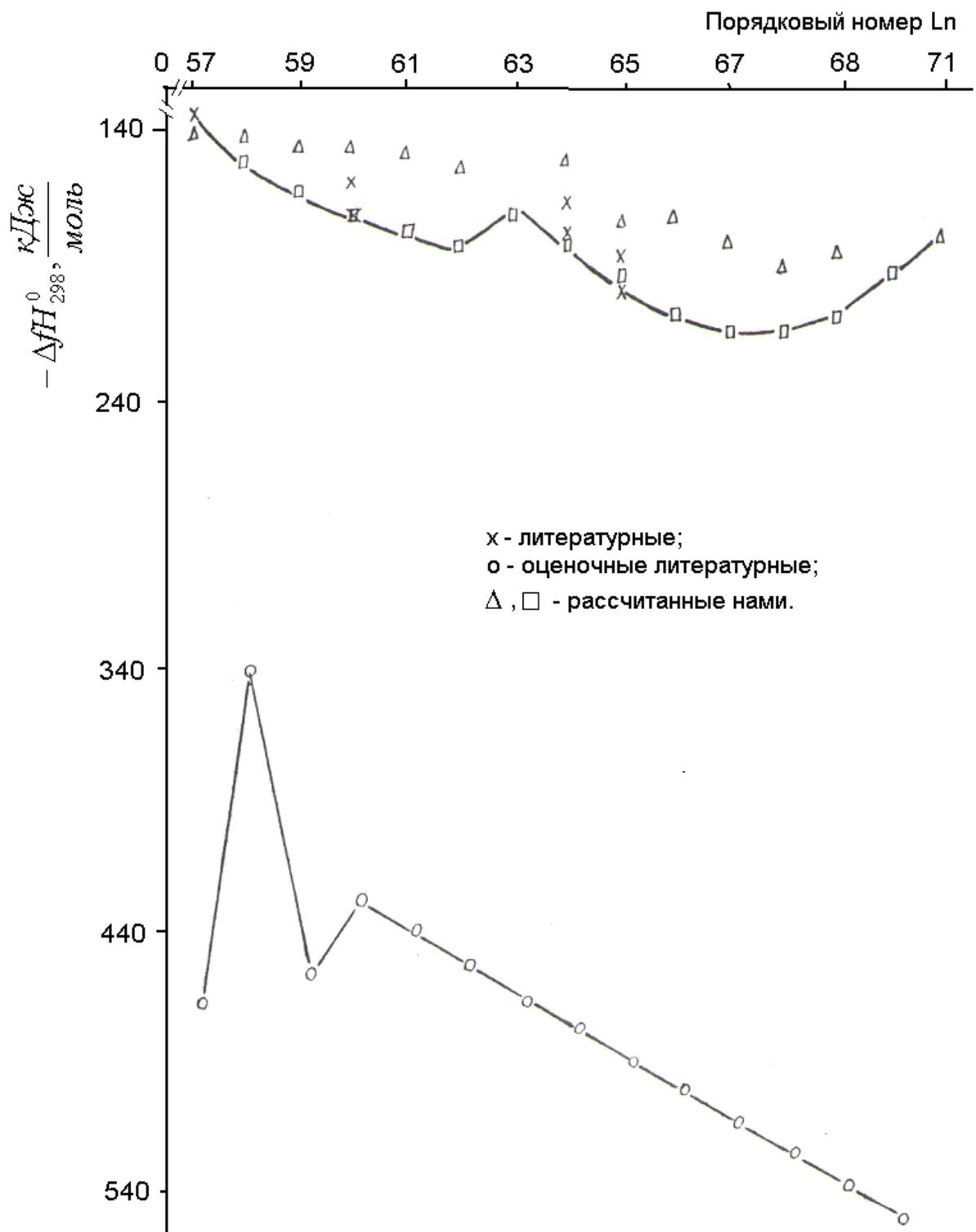


Рисунок 3.31. Зависимость $\Delta_f H^0 LnB_6$ от порядкового номера металла.

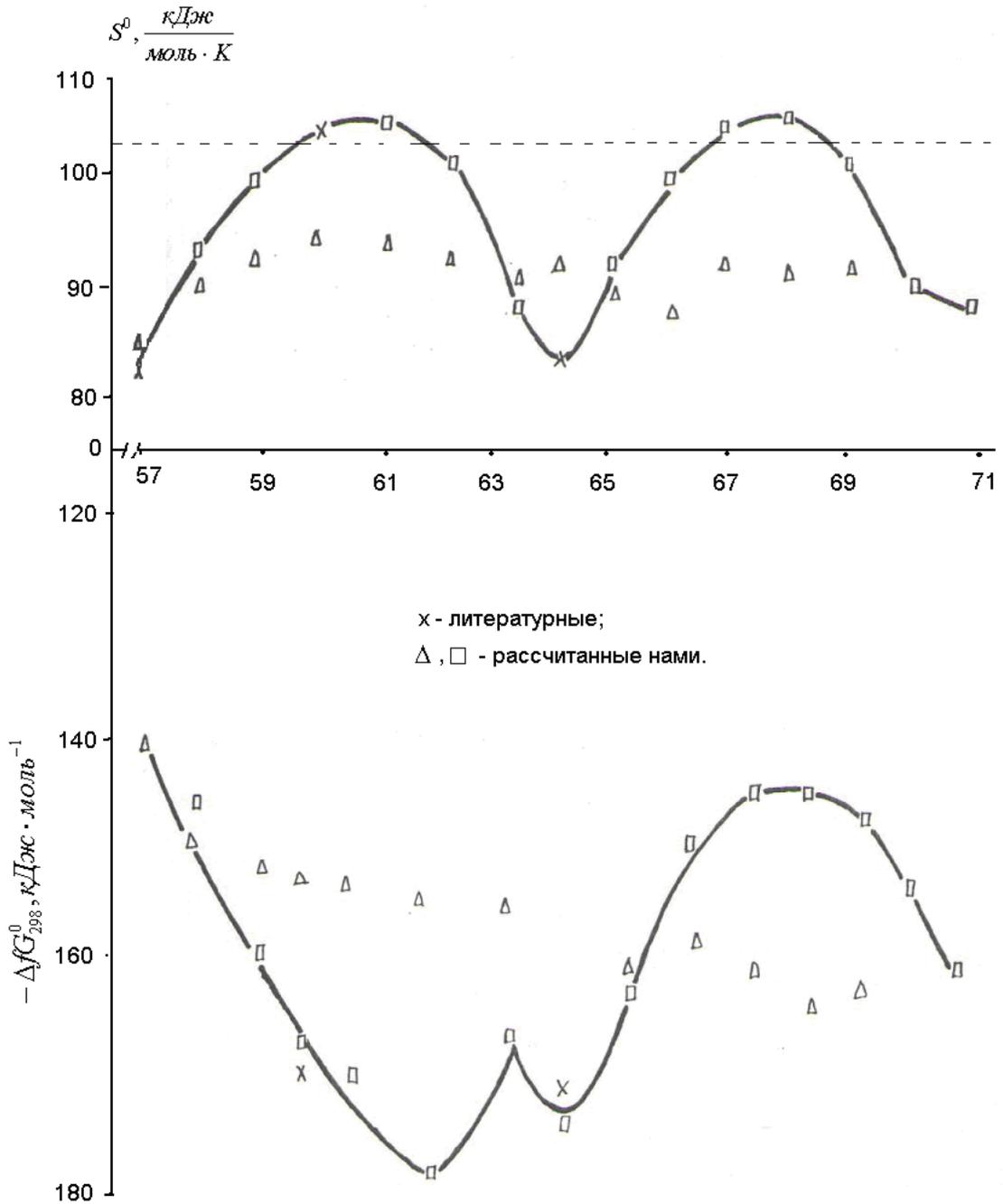


Рисунок 3.32. Зависимость $\Delta_f G^0$ и $S^0 LnB_6$ от порядкового номера металла.

3.3.4. Стандартные термодинамические характеристики процесса разложения индивидуальных борогидридов лантаноидов

Определение стандартных термодинамических характеристик процесса разложения индивидуальных соединений возможно, если известны теплоемкости всех участвующих в процессе веществ, а также их зависимость от температуры.

Однако в литературных источниках практически полностью отсутствуют значения теплоемкости соединений, имеющих в предложенной схеме процесса термического разложения борогидридов лантаноидов, а именно, гексаборидов и борогидридов лантаноидов.

Поэтому возникла необходимость в проведении оценки отсутствующих в литературе данных по соединениям, участвующим в процессе разложения борогидридов лантаноидов.

3.3.5. Стандартные термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов лантаноидов

Нами проведена оценка значений теплоемкости гексаборидов и борогидридов лантаноидов. Оценка теплоемкости была проведена методом сравнительного расчета М.Х.Карапетьянца. В качестве сравнительного ряда соединений использовались справочные значения теплоемкости фторидов, хлоридов, боро- и алюмогидридов щелочных металлов (ЩМ) с одной стороны и справочные значения теплоемкостей фторидов, хлоридов и гексаборидов лантаноидов.

Справочные значения теплоемкостей (C_p^0) фторидов, хлоридов, алюмо- и борогидридов щелочных металлов обработаны методом наименьших квадратов в зависимости от величины порядкового номера (N_f) металла в пределах IА группы таблицы Менделеева, результаты исследования представлены в таблице 3.69.

Полученная зависимость теплоемкости ЩМ имеет вид: $(C_p^0) = \alpha N + \beta$ и достаточно хорошо описывается следующими уравнениями (по соединениям):

$$C_{p,298}^0 MCl = 0,037N_M + 50,6;$$

$$C_{p,298}^0 MF = 0,053N_M + 47,6;$$

$$C_{p,298}^0 MЭH_4 = 0,027N_M + 83,3, \text{ где } Э = Al, B.$$

Значения теплоемкости соединений ЩМ

Металлы	(C_p^0) , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹				
	литературные				по нашей оценке
	фториды	хлориды	тетрагидро- алюминаты	тетрагидро- бораты	алюмо- и борогидриды
<i>Li</i>	-	-	86,2	82,4	84,1
<i>Na</i>	46,9	50,6	84,5	86,6	86,3
<i>K</i>	49,0	51,5	90,8	-	88,4
<i>Rb</i>	50,6	52,3	92,5	-	93,3; 92,5*
<i>Cs</i>	51,0	52,7	-	-	98,2; 94,1*
<i>Yr</i>	51,5	53,6	-	-	106,8

В пределах ошибки эксперимента значения теплоемкостей боро- и алюмогидридов ЩМ совпадают взаимно, что дает возможность в расчетах проводить их совместную обработку. По полученным уравнениям сделана оценка отсутствующих в литературе значений теплоемкостей для всего ряда боро- и алюмогидридов щелочных металлов (таблица 3.69). Для сравнения полученных результатов нами была дана оценка теплоемкости алюмогидридов цезия и рубидия (таблица 3.69, *). В качестве сравнительного ряда соединений были использованы справочные значения теплоемкостей бинарных гидридов и алюмогидридов щелочных металлов. Из таблицы 3.69 видно, что полученные значения теплоемкостей взаимосогласованы.

По рассчитанным значениям теплоемкостей фторидов, хлоридов и комплексных гидридов ЩМ нам удалось установить зависимость между теплоемкостями рассмотренных галогенидов и комплексными гидридами. Эта зависимость выражается уравнениями:

$$C_{p,298}^0 MЭH_4 = 6,0 C_{p,298}^0 MCl - 217,0;$$

$$C_{p,298}^0 MЭH_4 = 5,8C_{p,298}^0 MF - 195,0, \text{ где } Э = B, Al.$$

Нами было сделано следующее допущение: выявленная зависимость между значениями теплоемкостей сравниваемого ряда соединений ЦМ сохраняется в таком же виде для аналогичного ряда соединений лантаноидов. Основанием для такого вывода послужила идентичность характера зависимости теплоемкости от порядкового номера металла для фторидов и хлоридов щелочных металлов, а также для лантаноидов.

Обработка справочных значений теплоемкостей (в виде зависимости $C_p^0 = f(N_f)$) фторидов, хлоридов и гексаборидов лантаноидов хорошо описывается следующими уравнениями:

$$C_p^0 LnCl_3 = 0,035N + 96,2;$$

$$C_p^0 LnF_3 = 0,044N + 94,1;$$

$$C_p^0 LnB_6 = 0,051N + 94,0.$$

Полученные уравнения дают возможность оценить отсутствующие в литературе значения стандартной теплоемкости гексаборидов лантаноидов. Рассчитанные нами значения теплоемкостей всего ряда рассматриваемых соединений лантаноидов и их справочные аналоги представлены в таблице 3.70.

Отмеченное выше допущение также дало возможность получить уравнения, которые удовлетворительно описывают предполагаемую зависимость между теплоемкостями фторидов, хлоридов и борогидридов лантаноидов. Вид полученных уравнений следующий:

$$C_{p,298}^0 Ln(BH_4)_3 = 6,0C_{p,298}^0 LnCl_3 - 217,$$

$$C_{p,298}^0 Ln(BH_4)_3 = 5,8C_{p,298}^0 LnF_3 - 195.$$

По этим уравнениям была дана оценка стандартным теплоемкостям всего ряда борогидридов лантаноидов (таблица 3.71).

Значения теплоемкостей рассмотренных соединений лантаноидов

Лантаноиды	(C_p^0) , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹					
	литературные [98]			по нашей оценке		
	хлориды	фториды	гекса- бориды	хлориды	фториды	гекса- бориды
<i>La</i>	97,90	99,80	97,10	98,20	96,60	96,90
<i>Ce</i>	87,90	93,90	-	98,20	96,70	97,00
<i>Pr</i>	98,70	103,30	-	98,30	96,70	97,00
<i>Nd</i>	99,20	95,00	99,20	98,30	96,70	97,10
<i>Pm</i>	-	-	-	98,30	96,80	97,10
<i>Sm</i>	-	107,50	92,90	98,40	96,80	97,20
<i>Eu</i>	-	103,30	-	98,40	96,90	97,20
<i>Gd</i>	98,30	89,50	97,50	98,40	96,90	97,30
<i>Tb</i>	98,70	90,40	-	98,40	97,00	97,30
<i>Dy</i>	98,70	98,70	-	98,50	97,00	97,40
<i>Ho</i>	98,30	87,90	-	98,50	97,00	97,40
<i>Er</i>	-	100,80	-	98,60	97,10	97,50
<i>Tm</i>	-	95,00	-	98,60	97,10	97,50
<i>Yb</i>	-	97,90	-	98,70	97,20	97,60
<i>Lu</i>	-	87,90	-	98,70	97,20	97,60

Стандартные теплоемкости борогидридов лантаноидов

$Ln(BH_4)_3$	(C_p^0) , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹
$La(BH_4)_3$	369,0±4
$Ce(BH_4)_3$	369,0±4
$Pr(BH_4)_3$	370,0±4
$Nd(BH_4)_3$	370,0±4
$Pm(BH_4)_3$	370,0±4
$Sm(BH_4)_3$	371,0±4
$Eu(BH_4)_3$	371,0±4
$Gd(BH_4)_3$	371,0±4
$Tb(BH_4)_3$	371,0±4
$Dy(BH_4)_3$	372,0±4
$Ho(BH_4)_3$	372,0±4
$Er(BH_4)_3$	373,0±4
$Tm(BH_4)_3$	373,0±4
$Yb(BH_4)_3$	374,0±4
$Lu(BH_4)_3$	374,0±4

Рассчитанные значения теплоемкостей для всего ряда борогидридов и гексаборидов лантаноидов и справочные данные для других веществ аналогичных рядов дали возможность расчёта стандартных термодинамических характеристик процесса термического разложения борогидридов лантаноидов.

В связи с отсутствием высокотемпературных составляющих теплоемкости борогидридов лантаноидов, нами было сделано допущение о постоянстве значения изменения теплоемкости веществ в пределах интегрирования. Расчетным путем показано, что разность теплоемкости в процессе разложения борогидридов равна в среднем $134,6 \pm 0,6$ для всего ряда борогидридов

лантаноидов. Расчет стандартных термодинамических характеристик процесса разложения исследованных борогидридов лантаноидов проводился с учетом этой величины. Результаты расчета представлены в таблице 3.72.

Таблица 3.72

Стандартные термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов лантаноидов

Соединение	Интервал температур, К	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹	ΔG_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	Разность теплоемкости, ΔC_p , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹
$La(BH_4)_3$	430-500	477.4±25	754±40	252.7	134.0
$Nd(BH_4)_3$	420-500	477.8±35	770±50	249.7	134.9
$Sm(BH_4)_3$	450-530	508.7±30	760±50	280.7	134.9

3.3.6. Стандартные термодинамические характеристики борогидридов лантаноидов

Стандартные термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов лантаноидов (таблица 3.72) дают возможность рассчитать в стандартных условиях термодинамические свойства исследованных борогидридов лантаноидов. При расчетах применяли справочные данные для индивидуальных лантаноидов и H_2 , а также оцененные нами стандартные термодинамические характеристики гексаборидов лантаноидов. Результаты расчетов представлены в таблицах 3.73 и 3.74.

Стандартные термодинамические характеристики процесса разложения
боргидридов лантаноидов

$Ln(BH_4)_3$	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	Изменение теплоёмкости, ΔC_p , Дж/моль·К
$La(BH_4)_3$	441,1±25	806,0±40	200,9	-134,0
$Nd(BH_4)_3$	518,8±35	823,0±50	269,7	-134,9
$Sm(BH_4)_3$	549,7±35	794,0±50	313,1	-134,9
$Gd(BH_4)_3$	462,7±25	786,0±40	228,5	-131,0
$Er(BH_4)_3$	489,6±35	810,0±50	248,2	-137,4
$Yb(BH_4)_3$	434,8±35	807,0±40	194,3	-139,0
$Lu(BH_4)_3$	530,3±35	804,0±50	290,7	-139,0

Таблица 3.74

Стандартные термодинамические характеристики боргидридов лантаноидов

$Ln(BH_4)_3$	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	C_p^0 , Дж/моль·К
$La(BH_4)_3$	505,9±30	47±30	264,5±30	369±4
$Nd(BH_4)_3$	604,6±40	34±20	365,3±40	370±4
$Sm(BH_4)_3$	641,1±40	74±30	403,9±40	371±4
$Gd(BH_4)_3$	552,6±30	73±30	316,6±30	371±4
$Er(BH_4)_3$	595,4±40	63±30	365,7±40	373±5
$Yb(BH_4)_3$	532,9±40	54±40	292,7±40	374±5
$Lu(BH_4)_3$	621,5±30	50±30	382,5±30	374±5

Таким образом, в результате исследований, проведенных методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром в сочетании с химическим, рентгенофазовым и газовольюмометрическим анализами, установлена схема процесса разложения борогидридов лантаноидов. Впервые рассчитаны стандартные термодинамические характеристики процесса разложения индивидуальных борогидридов лантаноидов.

ГЛАВА 4. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Определение природы химической связи, долевое участие её различных видов в сложных координационных соединениях являются фундаментальной основой современной химии. Достоверные сведения об индивидуальных особенностях каждого компонента и отдельных фаз сложных термодинамических систем способствуют накоплению банка термодинамических величин. Системный анализ этих фундаментальных сведений позволяет определить роли отдельных компонентов на природу химической связи и физико-химических характеристик всей системы. Появляется возможность научно обоснованного прогноза свойств веществ, необходимых для научно-практических, технологических целей.

Нами проведён системный анализ термодинамических свойств борогидридов лантаноидов с целью выявления роли каждого составляющего в общей термодинамической устойчивости этих координационных соединений [267-270]. В литературе, как правило, в качестве критериев термодинамической устойчивости кристаллических соединений используются термодинамические характеристики – энтальпия ($\Delta_f H_{298}^0$) и/или энергия Гиббса ($\Delta_f G_{298}^0$) образования веществ [271-275]. Указанные величины являются суммарными составляющими энергетических характеристик многих промежуточных стадий процесса получения соединений. Часто эти промежуточные ступени процесса имеют большие значения энергетических характеристик по сравнению с конечными, аддитивными величинами. В таких случаях трудно определить достоверный критерий прочности кристаллических структур комплексных соединений. Примером может являться энергетический анализ процесса образования карбидов, силицидов и других соединений [271-273].

Определяющей величиной термодинамической устойчивости кристаллических соединений может служить энергия кристаллической решётки (U) для ионных соединений и энергия сублимации ($E_{субл.}$) – для ковалентных

веществ.

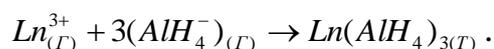
Системный анализ по циклу Борна-Габера позволяет определить вклад каждого компонента исследуемой системы в общий термохимический баланс.

4.1. Энергия кристаллической решётки алюмогидридов лантаноидов

Энергетический баланс образования боро- и алюмогидридов металлов может быть выражен по циклу Борна-Габера [168, 271, 275]. По составленному термохимическому циклу Борна-Габера на основании экспериментальных термодинамических данных косвенным путем определена энергия кристаллической решетки комплексных гидридных соединений.

С помощью известных величин энтальпии образования газообразного борогидрид иона $\Delta_f H_{298(BH_4^-)}^0 = -96,2 \pm 20$ кДж·моль⁻¹ и его кристаллического радиуса, также новыми значениями энтальпии образования борогидридов определена энергия кристаллической решетки борогидридов IA и IIA подгрупп. Расчеты произведены по термохимическому циклу и по уравнению Капустинского [24, 271].

Энергия кристаллической решётки (ЭКР) обычно равна энтальпии образования одного моля алюмогидрида лантаноидов из газообразных ионов лантаноида по уравнению:



Использование уравнений Борна-Ланде, Борна-Майера, Хаггинса и других для расчета ЭКР требует наличия многих трудноопределимых величин, которые ограничивают возможности применения этих уравнений, особенно для сложных комплексных соединений.

Полуэмпирическое уравнение для приближенного расчета ЭКР любых известных или гипотетических ионных соединений предложено А.Ф.Капустинским.

Уравнение Капустинского для расчета ЭКР (U_k) (кДж/моль) имеет вид:

$$U_K = \frac{1200,5 \cdot V \cdot Z_k \cdot Z_a}{r_k + r_a} \left[1 - \frac{0,345}{r_k + r_a} + 0,00435(r_k + r_a) \right], \quad (4.1)$$

где: V - число ионов в одной формульной единице; Z - заряд катиона и аниона, a , r - их радиусы.

Неизвестное в литературе значение термодимического радиуса иона AlH_4^- найдено нами по разности энергий сходных кристаллических решеток соединений с одинаковым анионом, а именно алюмогидридов и борогидридов щелочных металлов. Оно оказалось равным $r_{AlH_4^-} = 2,9 \text{ \AA} = 0,29 \text{ нм}$, близким к величине, определённой по графическому методу К.Б.Яцимирского [276].

Вычисленные по уравнению Капустинского (4.1) значения ЭКР алюмогидридов лантаноидов приведены в таблице 4.1. На рисунке 4.1 представлена зависимость изменения энергии кристаллической решетки алюмогидридов от порядкового номера лантаноидов.

Таблица 4.1

Вычисленные по уравнению (4.1) значения ЭКР (U_K) алюмогидридов лантаноидов

	Лантаноиды														
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Порядковый номер	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
U	3406,52	3421,97	3437,56	3445,41	3453,30	3461,22	3469,18	3477,17	3493,28	3501,39	3509,53	3517,72	3525,94	3437,56	3542,50

Из рисунка 4.1 видно, что кривая зависимости изменения $U_K Ln(AlH_4)_3$ состоит из двух участков, соответствующих лантаноидам цериевой и иттриевой подгруппы. Для $Ln(AlH_4)_3$ цериевой подгруппы наблюдается заметное повышение U_K от $La \rightarrow Pr$ (с шагом $\Delta U = 16 \text{ кДж/моль}$) и далее от $Nd \rightarrow Eu$ почти линейное

повышение U_K ($\Delta U=8$ кДж/моль). Для алюмогидридов лантаноидов иттриевой подгруппы также наблюдается заметное повышение U_K от *Gd* к *Tb* ($\Delta U=16$ кДж/моль) и далее линейное увеличение U_K от *Tb* до *Lu* ($\Delta U=8$ кДж/моль). Наблюдается явное отклонение U_K для $Yb(AlH_4)_3$ от общей закономерности в связи с полным заполнением 4f-орбитали электронами.

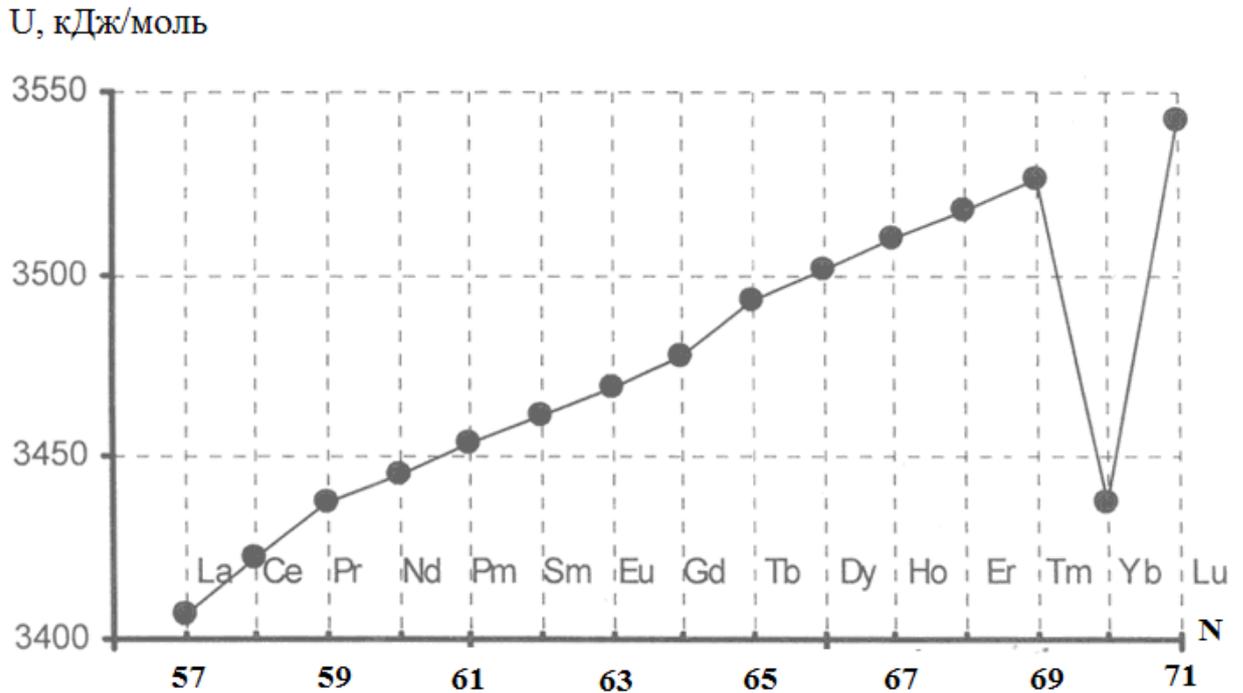


Рисунок 4.1. Изменения U_K алюмогидридов от порядкового номера лантаноидов.

4.2. Системный анализ энтальпии образования газообразных ионов лантаноидов

Системный анализ и термодимические расчёты по циклу Борна-Габера возможны при наличии данных каждой ступени цикла. Анализ литературы по величине энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}^0$) газообразных ионов лантаноидов в степени окисления (+3) [279] указывает, что эти сведения носят отрывочный характер.

Для уточнения и расчёта величины $\Delta_f H_{298}^0$ газообразных ионов лантаноидов в степени окисления (+3) применён полуэмпирический метод Н.С.Полужкова

[257, 258]. Значения коэффициентов корреляционного уравнения (3.43), равные $\alpha=32,36$; $\beta=-9,00$; $\gamma'=9,83$ и $\gamma''=4,04$, указывают на влияние каждого составляющего на величину $\Delta_f H^0$ ионов лантаноидов. Результаты расчётов $\Delta_f H^0$ ионов лантаноидов приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2

Энтальпия образования ($\Delta_f H^0$) газообразных ионов лантаноидов

$\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	Лантаноиды														
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
расчет	3881	3971	4018	4056	4084	4102	4160	4076	4157	4202	4244	4281	4314	4392	4334
литература	3881	3928	4571	4025	4071	4071	4193	4076	4176	4188	4221	4247	4273	4385	4334
расхождение в %	0,00	1,10	12,00	0,77	0,32	0,76	0,79	0,00	0,45	0,33	0,54	0,80	0,96	0,16	0,00

На рисунке 4.2 приведён график зависимости изменения ($\Delta_f H^0$) ионов от природы лантаноидов. Зависимость имеет сложный характер с чётким разделением по подгруппам лантаноидов.

В цериевой подгруппе наблюдается нарастание величины $\Delta_f H^0$ с максимумом в середине подгруппы у иона Pr^{3+} .

В иттриевой подгруппе наблюдается почти линейное симбатное повышение значения зависимости $\Delta_f H^0$ с увеличением порядкового номера лантаноида.

Отклонение рассматриваемой характеристики для ионов Eu^{3+} и Yb^{3+} обусловлено их особым строением с частичным или полным заполнением орбиталей f-электронами. О доминирующей роли 4f-электронов на значения $\Delta_f H^0$ ионов лантаноидов указывает большое значение коэффициента α в корреляционном уравнении. В значениях энтальпии образования газообразных

ионов Ln^{3+} , рассчитанных нами и литературных, заметное расхождение наблюдается для лантаноидов цериевой подгруппы.

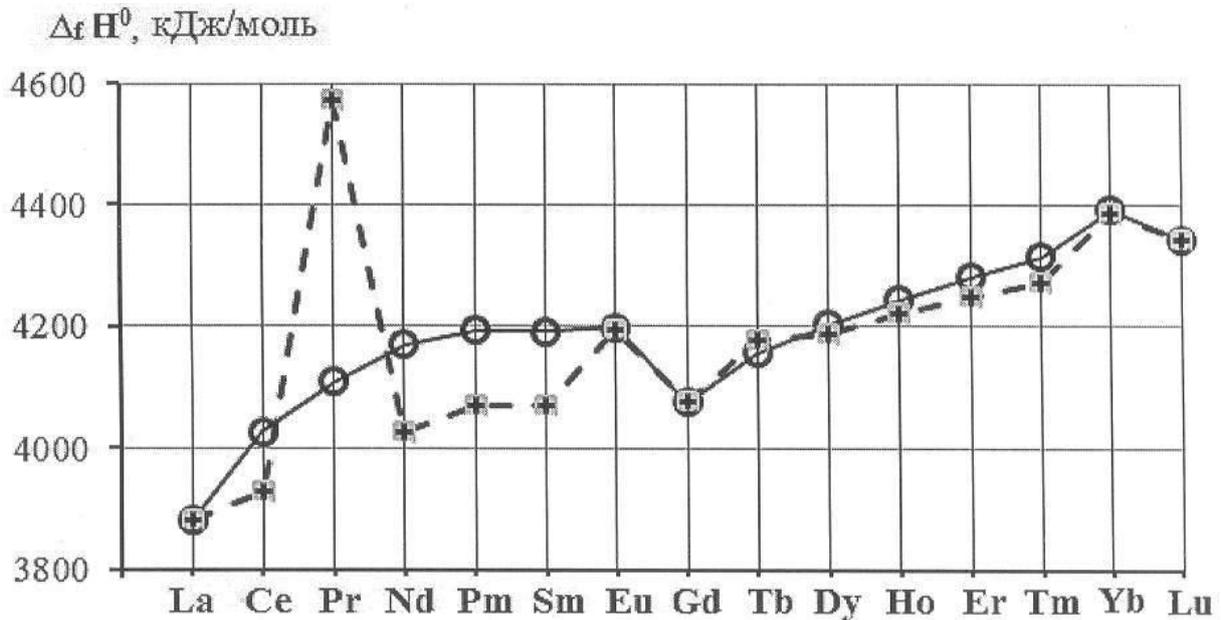


Рисунок 4.2. Зависимость изменения энтальпии образования газообразных ионов (Ln^{3+}) от природы лантаноидов (\circ -расчетные, \boxplus - литературные данные).

4.3. Системный анализ энтальпии образования борогидридов лантаноидов

Проведенные нами исследования по изучению термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов позволили с помощью полуэмпирического метода [257, 258] рассчитать термодинамические характеристики всего ряда этих соединений. Это позволило установить зависимость изменения энтальпии образования борогидридов от природы металла в пределах всего ряда лантаноидов.

Расчёт произведен с помощью корреляционного уравнения (3.43). Значения коэффициентов корреляционного уравнения, рассчитанные по методике [257, 258], равны: $\alpha = -8,26$; $\beta = 3,20$; $\gamma' = -15,3$ и $\gamma'' = 0,30$. При расчётах использованы значения энтальпий образования борогидридов некоторых лантаноидов (La , Nd , Sm , Gd и Lu) [251-253], которые являлись базовыми для расчёта. С помощью уравнения (3.43) определены значения величины энтальпии образования всего

ряда борогидридов лантаноидов, которые приведены в таблице 4.3. Стандартные энтальпии образования борогидридов определены с учётом изменения теплоёмкости компонентов системы.

Таблица 4.3

Стандартные значения энтальпии образования борогидридов лантаноидов
($-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль)

а) цериевая подгруппа $Ln(BH_4)_3$							
<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Pm</i>	<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	
505,9±30	566,7	603,9	604,6±40	632,5	641,1±40	547,7	
					623,9		
б) иттриевая подгруппа							
<i>Gd</i>	<i>Tb</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>	<i>Er</i>	<i>Tm</i>	<i>Yb</i>	<i>Lu</i>
552,6±30	571,0	578,1	585,1	598,4±40	606,5	632,9	621,5
				598,0			±40

На рисунке 4.3 представлена зависимость энтальпии образования борогидридов лантаноидов от порядкового номера. Из рисунка 4.3 видно, что график зависимости энтальпии образования борогидридов лантаноидов от порядкового номера носит сложный характер с проявлением тетрад-эффекта и состоит из двух частей. Для элементов цериевой группы наблюдается резкое возрастание величины энтальпии образования борогидридов по мере заполнения кайносимметричной 4f-орбитали электронами (от f^2 до f^6). Резкое уменьшение значения энтальпии образования для борогидрида европия связано с частичным заполнением 4f⁷- орбиталей по одному электрону и значительным влиянием орбитальных моментов движения ионов лантаноидов. Об этом свидетельствует абсолютно большое значение коэффициента γ' в уравнении (3.43).

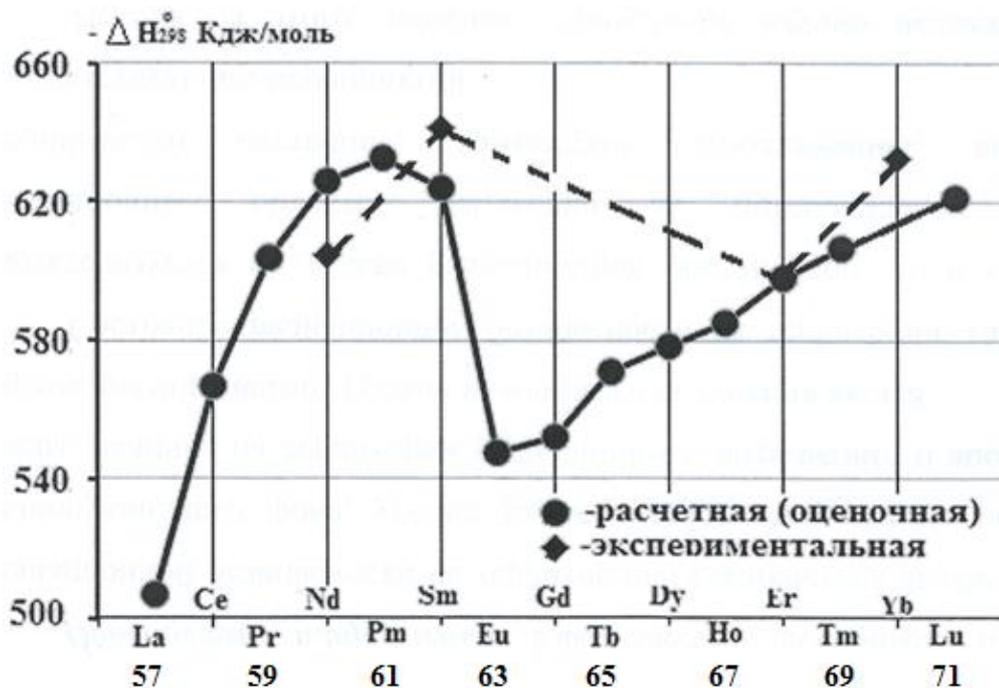
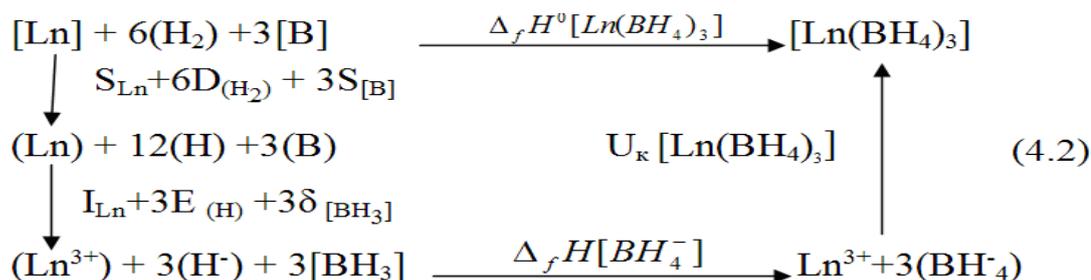


Рисунок 4.3. Зависимость энтальпии образования борогидридов от порядкового номера лантаноидов.

Для борогидридов иттриевой подгруппы, начиная с гадолиния, наблюдается симбатное, почти линейное повышение значения энтальпии образования борогидридов лантаноидов с увеличением числа 4f-электронов. Для борогидрида иттербия наблюдается резкое уменьшение величины энтальпии образования. Это связано с завершением заполнения 4f-орбиталей электронами у атома иттербия.

4.4. Энергия кристаллической решетки борогидридов лантаноидов

Термохимический баланс образования $Ln(BH_4)_3$ может быть описан следующим циклом Борна-Габера:



где: Ln – лантаноиды; круглые скобки – газообразное, квадратные скобки – твёрдое состояние веществ; S – энтальпия сублимации, D – энтальпия диссоциации, δ – энтальпия образования и E – сродство к электрону компонентов системы.

Из этого цикла определено значение U_K по следующему уравнению:

$$\begin{aligned}
 U_e[Ln(BH_4)_3] &= -\Delta_f H^0[Ln(BH_4)_3] + S[Ln] + 6D(H_2) + 3S[B] + I(Ln) + \\
 &+ 3E(H) - 3\delta[BH_3] = -\Delta_f H^0[Ln(BH_4)_3] + \{S[Ln] + I(Ln)\} + 6\left\{\frac{D}{2}(H_2) + E(H)\right\} + \\
 &+ 3S[B] - 3\delta[BH_3] = -\Delta_f H^0[Ln(BH_4)_3] + \Delta_f H^0(Ln^{3+}) + 3\Delta H(H^-) - 3\delta[BH_3] = \\
 &= -\Delta_f H^0[Ln(BH_4)_3] + \Delta_f H^0(Ln^{3+}) + 3\Delta_f H^0(BH_4^-)
 \end{aligned}$$

Результаты расчёта ЭКР борогидридов лантаноидов по циклу Борна-Габера приведены в таблице 4.4.

При расчетах по уравнению Капустинского (3.43), где $V=4$ – число ионов в одной формульной единице, использованы значения радиуса катионов лантаноидов (Ln^{3+}) [277] с координационным числом 8, характерные для рассматриваемых соединений и установленные по результатам рентгеноструктурных исследований борогидридов лантаноидов [90, 95, 105].

Для сравнения результатов произведен расчет U_K по полуэмпирическому методу [257, 258] с помощью уравнения (3.43).

Рассчитанные значения коэффициентов уравнения (3.43) равны: $\alpha=23,91$; $\beta=-5,81$; $\gamma'=15,7$ и $\gamma''=7,04$. Результаты расчетов U_K по трём независимым методам приведены в таблице 4.4.

Энтальпия образования ($\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль) и ЭКР (кДж/моль) борогидридов лантаноидов

Лантаноиды	r, Å	$\Delta_f H_{298}^0$	U_K			
			(4.2)	(4.3)	Δ , %	(4.1)
La	1,160	506	3664,10	3811,09	7,5	3664,10
Ce	1,140	567	3747,50	3788,56	3,7	3751,60
Pt	1,130	604	3794,40	3840,22	3,1	3814,30
Nd	1,120	615	3843,90	3850,02	1,5	3845,20
Pm	1,090	632	3840,00	3879,75	1,9	3866,50
Sm	1,080	632	3849,60	3889,76	2,0	3871,50
Eu	1,070	548	3905,10	3899,82	0,8	3901,50
Gd	1,050	553	3811,10	3920,10	3,6	3811,10
Tb	1,040	571	3875,00	3930,32	2,3	3883,00
Dy	1,030	578	3913,30	3940,59	1,8	3923,90
Ho	1,020	585	3947,50	3950,92	1,8	3957,70
Er	1,000	598	3971,40	3971,73	1,1	3984,50
Tm	0,990	606	3996,20	3982,22	0,7	4004,30
Yb	0,990	533	4047,80	3982,22	0,4	4057,00
Lu	0,970	622	3998,80	4003,37	0,7	3998,80

На рисунке 4.4 наглядно видны характерные особенности изменения термодинамических свойств борогидридов лантаноидов в пределах группы. Отметим почти прямолинейный характер этой зависимости, полученной по уравнению Капустинского, которое предполагает чисто ионную природу связи и учитывает только изменение размера катиона ионов лантаноидов.

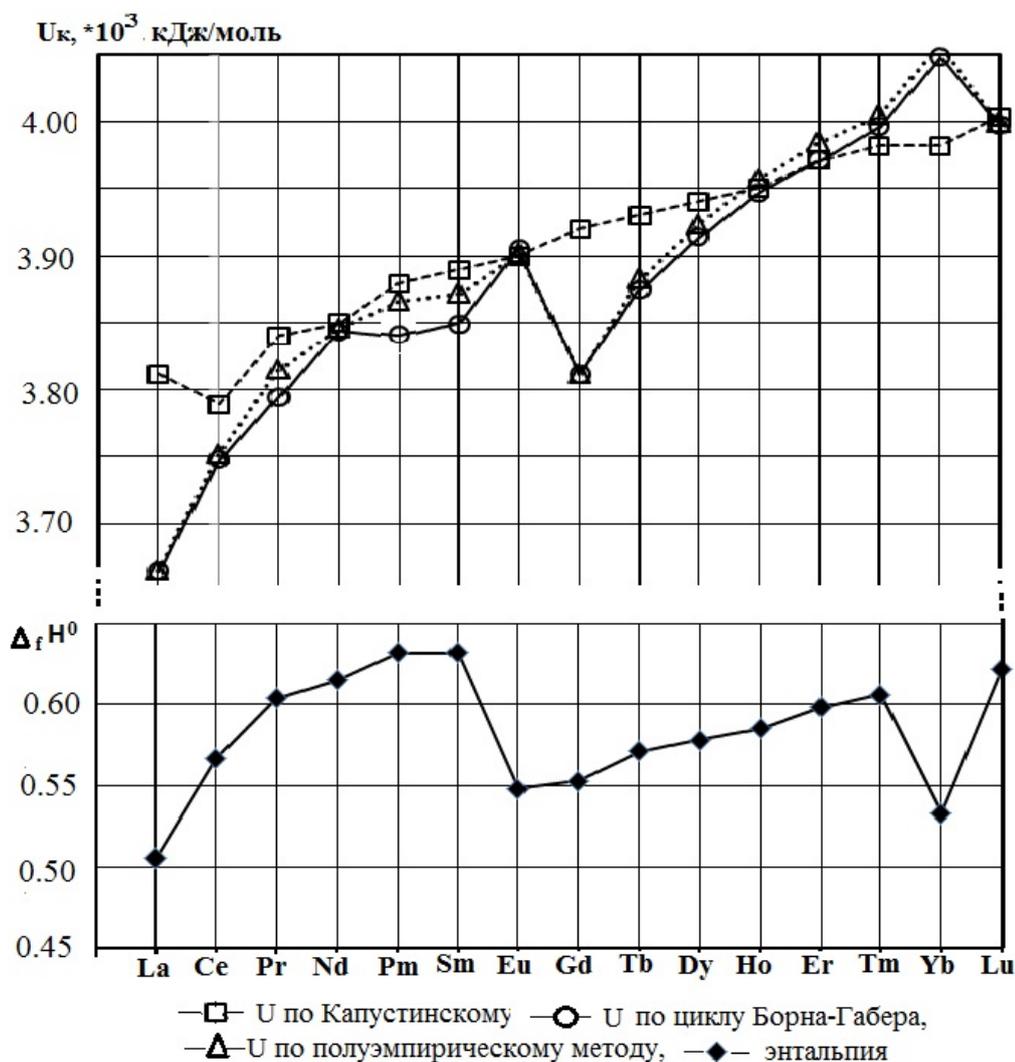


Рисунок 4.4. Зависимость U_k (а) и $\Delta_f H^0$ (б) борогидридов от порядкового номера лантаноидов.

Взаимосогласованные результаты, полученные другими методами, указывают на сложный характер изменения термодимических свойств борогидридов лантаноидов.

Таким образом, полученные результаты позволили выявить следующие особенности в изменениях термодимических характеристик борогидридов:

а) с увеличением заряда ядро атома лантаноидов:

- наблюдается симбатное изменение и увеличение величин энthalпии образования и энергии кристаллической решетки борогидридов лантаноидов;

- кривые этих зависимостей имеют идентичный характер с проявлением тетрад-эффекта и с четким разделением подгрупп лантаноидов;

- отклонение характеристик для соединений европия и иттербия от общей закономерности, связанное с их частичным или полным заполнением электронами 4f-орбиталей атомов этих элементов, экстрастабилизацией в кристаллическом поле и спин-орбитальным взаимодействием 4-f-электронов.

б) отличие значений U_K , рассчитанных по термохимическому циклу и формуле Капустинского указывает на определённую долю ковалентной природы химической связи в борогидридах, при доминирующем характере ионной связи.

в) совпадение значений U_K , рассчитанных разными методами для борогидридов европия и иттербия, указывает на чисто ионный характер связи в соединениях этих металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В Республике Таджикистан исследования в области боро- и алюмогидридов металлов, а также гидрида алюминия начаты в 70-х годах прошлого века.

Изучен ряд реакций образования и превращений гидридов в растворах органических растворителей и в твёрдой фазе. Начаты систематические исследования взаимодействия галогенидов I-IIIА подгрупп с боро- и алюмогидридами щелочных металлов в органической среде. Разработаны эффективные методы получения алюмо- и борогидридов ряда элементов и определены оптимальные условия их образования. Впервые был получен весь ряд борогидридов редкоземельных металлов и выявлены закономерности изменения свойств этих соединений. Физико-химическими методами анализа обнаружено существование, изучены свойства двойных борогидридов щелочных металлов и РЗМ [9, 10].

Исследованы фазовые равновесия в системах алюмо- и борогидрид металла I-IIIА подгруппы – растворитель, а также их взаимодействие. Обнаружено множество сольватных форм всего ряда борогидридов лантаноидов, обоснованы методы синтеза борогидридов и найдены условия десольватации начальных членов этого ряда [7, 9, 10].

Систематически исследованы условия взаимодействия в среде Et_2O бинарных гидридов I и IIА подгрупп с акцепторно-активными алюминий- и борсодержащими соединениями $AlCl_3$, $LiAlH_4$, $NaAlH_4$, $LiBH_4$, $NaBH_4$ и AlH_3 [9, 10, 73].

Обнаружено наличие и получен ряд комплексов щелочноземельных металлов, растворимых в диэтиловом эфире, имеющие смешанные гидридные лиганды состава: $M(AlH_4)_2 2L$ ($L = LiAlH_4, LiBH_4, AlH_3$) [73].

На основе физико-химического анализа систем с участием бинарных и комплексных гидридов и представлений о гетеролитическом механизме взаимодействия алюмогидридов с электрофильными реагентами разработаны

перспективные для практического использования синтеза гидрида алюминия и алюмогидридов по реакции бинарных гидридов с хлористым алюминием при аутоинициировании процесса.

Учитывая проделанную работу, можно схематически представить развитие химии боро- и алюмогидридов металлов [236]:

Борогидриды металлов:

1910 г. – синтез диборана B_2H_6 и других борводородов

↓

1930-1940 гг. – синтез борогидридов непереходных металлов - $M(BH_4)_3$

↓

1950-1970 гг. – синтез борогидридов f-элементов

Алюмогидриды металлов:

1947 г. - $LiAlH_4$ - алюмогидрид лития

↓

1950 г. - $MAlH_4$ - алюмогидриды щелочных металлов

↓

1950-1960 гг. - $M(AlH_4)$ - синтез алюмогидридов d-элементов

↓

1960-1980 гг. - $M(AlH_4)$ - синтез алюмогидридов f-элементов и их производных.

В современной неорганической химии в последние годы отмечено бурное развитие химии гидридов бора и алюминия. Хотя человечеству давно известны соединения алюминия и бора, однако в последние 50 лет наблюдается сильное развитие химии гидридов бора и алюминия.

К настоящему времени сложились современные квантохимические представления. Всё это и определило значительные темпы исследований, их высокий экспериментальный и теоретический уровень.

Поэтому 60-70-е годы 20 века ознаменовались синтезом несольватированного AlH_3 - компонента твёрдого ракетного топлива.

Для соединений алюминия и бора отмечены общие типы структур, многие из которых пока не имеют аналогий среди соединений других элементов. Эта особенность определена строением электронной оболочки атомов алюминия и бора.

Для соединений алюминия и бора наблюдаются ионная и мостиковая связи:



С химией бора и алюминия можно связывать введение концепции ароматического характера определённого типа соединений в неорганическую химию. Подтверждение ароматичности можно видеть в объёмных анионах $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$ -карбонатах.

В производственном масштабе первыми представителями гидридов бора и алюминия, которые выпускались в промышленности, стали алюмо- и борогидриды щелочных металлов и AlH_3 . Они нашли применение во многих областях новой техники.

Таким образом, исследования, проводимые Институтом химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан в течение 30 лет дали возможность продолжить исследования химии бора и алюминия.

Нами предложены методы синтеза боро- и алюмогидридов металлов механохимическими методами и разработаны модельные синтезы некоторых гидридов бора и алюминия [249, 250].

В настоящей работе в основном представлены термическая устойчивость и термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов металлов IA, IIA подгрупп и РЗМ, термическая устойчивость борогидридов d-элементов и 5f-элементов не рассматривалась.

Термическая устойчивость боро- и алюмогидридов IA, IIA подгрупп и РЗМ изучены классическим тензиметрическим методом с мембранным нульманометром и на основе распада этих комплексных гидридов рассчитаны термодинамические функции [251, 252].

Борогидриды переходных металлов, как правило, не устойчивы или существуют в виде комплексов с различными лигандами [9, 10]. Некоторые из них существуют только в растворе или при низких температурах [9, 10].

Борогидриды 5f-элементов являются в основном летучими соединениями и их свойства описаны в работах [9, 10].

Имеющиеся наиболее полные сведения о термических и термодинамических свойствах борогидридов щелочных металлов и элементов ПА подгруппы, приведенные в данной работе, дают возможность провести сравнительный анализ свойств этих соединений, как в пределах их естественного ряда, так и между рядами сравниваемых соединений. В качестве сравниваемых соединений взяты алюмогидриды щелочных металлов. Приведенные в таблице 5.1 данные по процессу термического разложения алюмо- и борогидридов некоторых элементов IA подгруппы и борогидридов элементов ПА подгруппы показывают, что борогидриды щелочных металлов термически более стабильны, чем алюмогидриды щелочных металлов и температуры начала процесса термического разложения у них на 110-120 К выше, чем у соответствующих алюмогидридов щелочных металлов.

Низкое значение энергии Гиббса $\Delta G_{298}^0 < 0$ процесса разложения алюмогидридов лития и натрия указывает на возможность самопроизвольного протекания процесса при стандартных условиях. Действительно, процесс разложения этих соединений начинается при 340 и 413 К соответственно, что обусловлено кинетическими факторами.

При сравнении свойств борогидридов элементов IA и ПА подгрупп видно, что борогидриды элементов IA подгруппы термически более стабильны, чем аналогичные соединения элементов ПА подгруппы.

Некоторые свойства процесса разложения боро- и алюмогидридов некоторых элементов IA и IIA подгрупп

Соединения	ΔH_{298}° , кДж·моль ⁻¹	ΔG_{298}° , кДж·моль ⁻¹	Интервал температур разложения, К
<i>LiBH₄</i>	133,2±10	64,1±10	450-513
<i>NaBH₄</i>	242,5±5	139,7±5	530-702
<i>KBH₄</i>	296,4±5	181,7±5	610-757
<i>LiAlH₄</i>	40,4±1	-05,6±3	340-400
<i>NaAlH₄</i>	50,0±3	-0,1±3	413-445
<i>KAlH₄</i>	63,0±4	28,6±4	483-560
<i>Mg(BH₄)₂</i>	154,1±4	75,3±4	460-560
<i>Ca(BH₄)₂</i>	158,7±4	89,5±4	480-600

В таблице 5.2 приведены значения термодинамических характеристик боро- и алюмогидридов IA подгруппы и борогидридов элементов IIA подгруппы.

Из данных таблицы 5.2 видно, что в пределах естественного ряда происходит возрастание устойчивости сходных гидридных соединений с увеличением порядкового номера элементов IA и IIA подгрупп. Возрастание устойчивости комплексных соединений полидентатными лигандами элементов IA и IIA подгрупп обусловлено электронным строением катионов, участием виртуальных орбиталей в образовании связи, возрастанием контрполяризующей способности катионов, которые приводят к упрочнению связи в комплексе. На рисунке 5.1 приведена зависимость изменения энтальпии образования боро- и алюмогидридов от порядкового номера металла.

Таблица 5.2

Некоторые термодинамические характеристики комплексных гидридных соединений элементов IA и IIA подгрупп

$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹					$-\Delta G_{298}^{\circ}$, кДж·моль ⁻¹				
элементы IA подгруппы			элементы IIA подгруппы		элементы IA подгруппы			элементы IIA подгруппы	
<i>M</i>	<i>MBH₄</i>	<i>MAIH₄</i>	<i>Me</i>	<i>Me(BH₄)₂</i>	<i>M</i>	<i>MBH₄</i>	<i>MAIH₄</i>	<i>Me</i>	<i>Me(BH₄)₂</i>
<i>Li</i>	193,8	120,4	<i>Be</i>	107,8	<i>Li</i>	124,8	50,9	<i>Be</i>	-8,0
<i>Na</i>	189,0	114,4	<i>Mg</i>	229,8	<i>Na</i>	119,7	43,3	<i>Mg</i>	111,2
<i>K</i>	238,6	164,5	<i>Ca</i>	335,7	<i>K</i>	140,0	92,8	<i>Ca</i>	227,5
<i>Rb</i>	243,0	170,0	<i>Sr</i>	369,5	<i>Rb</i>	144,0	99,0	<i>Sr</i>	236,1
<i>Cs</i>	241,0	177,4	<i>Ba</i>	379,8	<i>Cs</i>	140,0	110,0	<i>Ba</i>	239,0

Как видно из рисунка 3.27, с возрастанием порядкового номера катиона происходит симбатное увеличение устойчивости борогидридных соединений в пределах группы периодической системы элементов.

В этой связи определенный интерес представляет рассмотрение энергетики образования комплексных боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA подгрупп. Рассмотрение производится исходя из цикла Борна-Габера [251, 252].

Энергетический баланс образования алюмогидрида щелочного металла из элементов выражен в виде цикла (см. стр.162).

Исследованиями, проведенными методом тензиметрии с мембранным нульманометром в сочетании с химическим, рентгенофазовым, и газовольметрическим анализами, установлена схема процесса разложения борогидридов лантаноидов. Впервые определены стандартные термодинамические характеристики процесса разложения индивидуальных борогидридов лантаноидов [252, 253].

Полученные результаты позволили на основе проведенного системного анализа термодинамических свойств ряда относительно изученных соединений лантаноидов провести аналогичный термодинамический анализ для всего ряда борогидридов лантаноидов. За основу анализа в качестве основного эмпирического метода взят метод [170, 257, 258], учитывающий вклад орбитальных (L) и спиновых (S) элементов движения основных состояний ионов лантаноидов.

Используя вычисленные значения коэффициентов корреляционного уравнения и экспериментально установленные стандартные термодинамические характеристики некоторых борогидридов лантаноидов, была произведена оценка термодинамических характеристик всего ряда борогидридов лантаноидов. Полученные результаты расчетов представлены в таблице 5.3 и на рисунке 5.1.

Стандартные термодинамические характеристики борогидридов лантаноидов

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	S_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹	$-\Delta G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹
<i>La</i> (BH ₄) ₃	506,9±30	47*	264±30*
<i>Ce</i> (BH ₄) ₃	566,7	53	326,0
<i>Pr</i> (BH ₄) ₃	603,9	58	363,9
<i>Nd</i> (BH ₄) ₃	604,6±40*	47*	365,3±40*
	625,9	62	386
<i>Pm</i> (BH ₄) ₃	632,5	66	394,1
<i>Sm</i> (BH ₄) ₃	641,1±40*	74*	403,9±40*
	623,9	69	386
<i>Eu</i> (BH ₄) ₃	547,7	66	338,6
<i>Gd</i> (BH ₄) ₃	552,6±30	73	316,6±30*
<i>Tb</i> (BH ₄) ₃	571,0	71	331,6
<i>Dy</i> (BH ₄) ₃	578,1	69	338,9
<i>Ho</i> (BH ₄) ₃	585,1	66	347,3
<i>Er</i> (BH ₄) ₃	598,4±40*	63*	356,7±40*
	598,0	64	358
<i>Tm</i> (BH ₄) ₃	606,5	59	367,1
* <i>Yb</i> (BH ₄) ₃	632,9±40*	54*	292,7±40*
<i>Lu</i> (BH ₄) ₃	621,5±40	50*	382,5±40

* - экспериментальные данные.

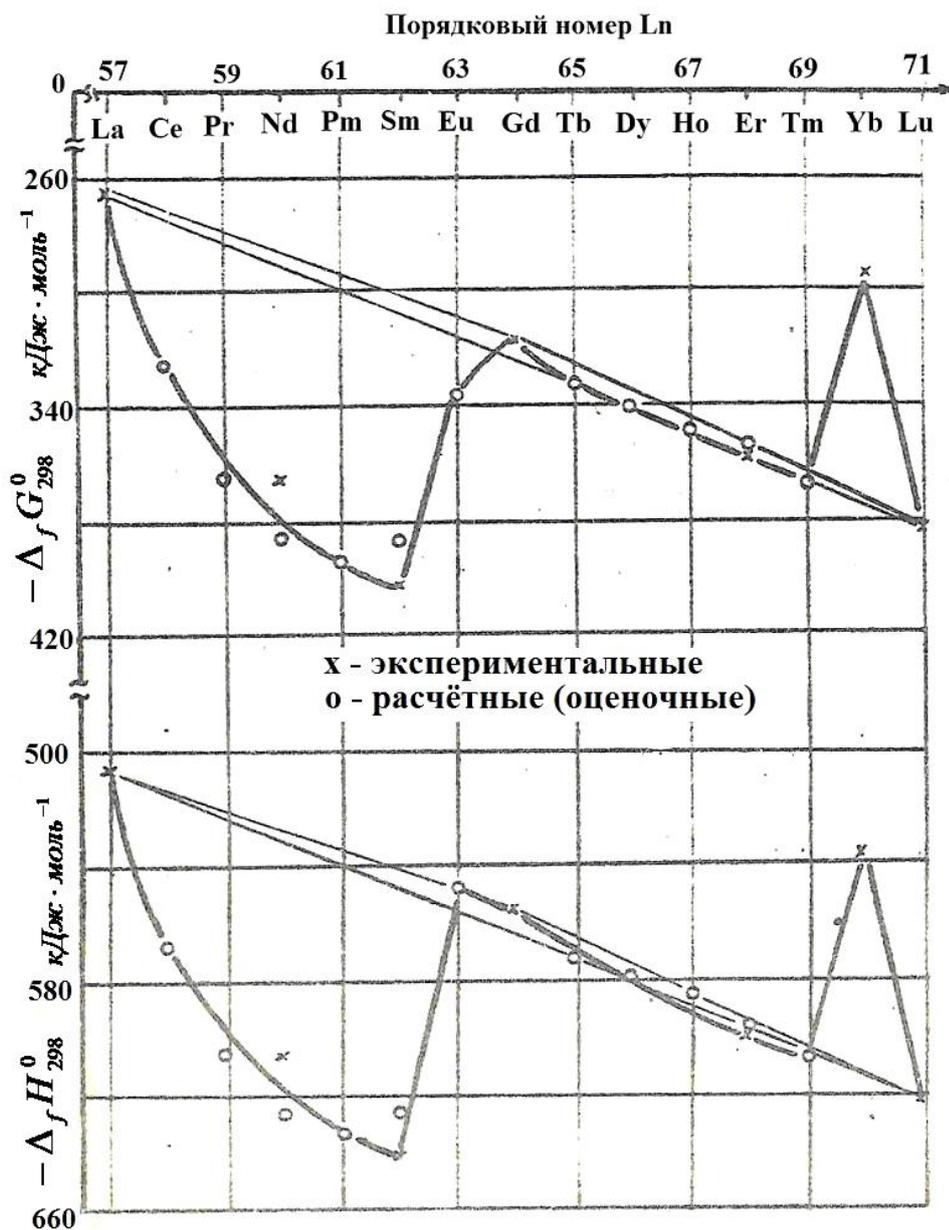


Рисунок 5.1. Зависимость энтальпии образования и энергии Гиббса борогидридов лантаноидов от порядкового номера металлов.

При оценке термодинамических характеристик борогидрида европия введена поправка, которая составляла 6,8% от расчетного значения соответствующего свойства соединения.

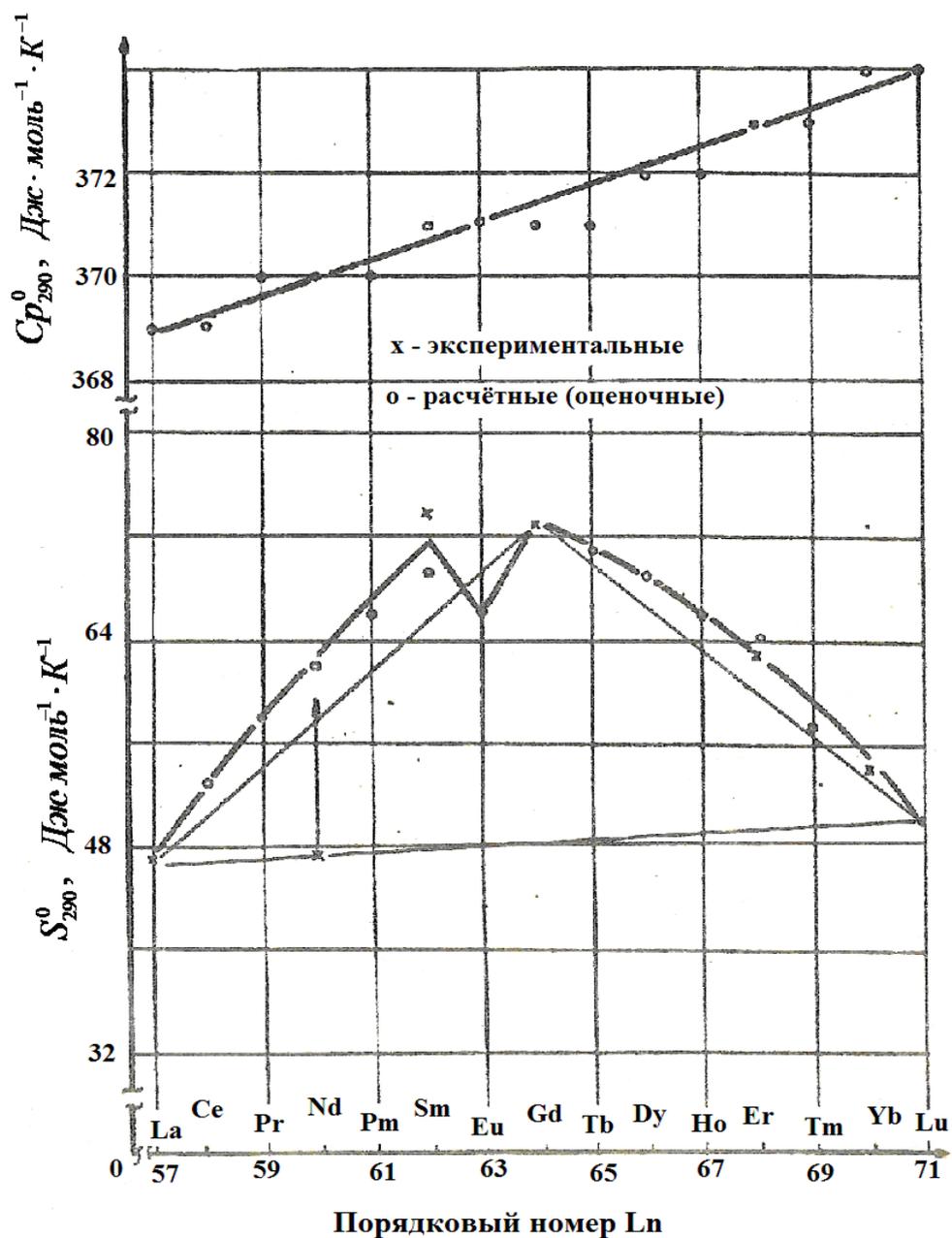


Рисунок 5.2. Зависимость энтальпии образования и теплоемкости борогидридов лантаноидов от порядкового номера металлов.

Как видно из данных таблицы 5.3 и рисунков 5.1 и 5.2, полученные экспериментальные и оценочные термодинамические характеристики взаимосогласованы удовлетворительно. Из общей закономерности выпадает лишь значение S_{298}^0 для $Nd(BH_4)_3$, определенное по результатам эксперимента. Поэтому для $Nd(BH_4)_3$, как более достоверное, рекомендуется оценочное значение S_{298}^0 .

Из рисунка 5.1 видно, что график зависимости ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0 борогидридов лантаноидов от порядкового номера лантаноидов для рассматриваемых соединений состоит из двух частей. Для элементов цериевой подгруппы наблюдается резкое возрастание термодинамической стабильности борогидридов лантаноидов по мере возрастания числа электронов на f-подуровне (от f^2 до f^6). Затем резкое уменьшение стабильности для Eu (f^7). Начиная с гадолиния, наблюдается прямолинейное возрастание термодинамической стабильности борогидридов лантаноидов с увеличением числа f-электронов. Здесь также наблюдается заметное отклонение у $Yb(BH_4)_3$ от общей закономерности изменения свойств для аналогичных соединений иттриевой подгруппы. Отличительная особенность свойств борогидридов *Eu* и *Yb* от всего ряда соединений лантаноидов отмечена и для других соединений этих металлов. Особенность свойств *Eu* и *Yb* обусловлена их электронным строением.

Из рисунка 5.2 видно, что график зависимости S_{298}^0 борогидридов лантаноидов от N_f разделен также на две части. В начале графика наблюдается возрастание значений энтропии, а затем ее уменьшение. В отличие от других термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов, график зависимости Sp_{298}^0 от N_f имеет прямолинейный характер с незначительным возрастанием его значения (в пределах $5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{К}^{-1}$).

Имеет определенный интерес сопоставить полученные графики изменения термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов с имеющимися в литературе [279, 280] типами кривых зависимостей свойств соединений трехвалентных ионов лантаноидов от числа N_f . Анализ кривых показывает идентичность характера зависимостей, полученных нами, с литературными [279] для ΔH_{298}^0 , ΔG_{298}^0 и S_{298}^0 .

Для графика зависимости энтропии проявления гадолиниевого излома объясняется одинаковостью вклада орбитальных угловых моментов количества движения трехвалентных ионов лантаноидов в первой и во второй половинах ряда, то есть коэффициенты γ' и γ'' одного знака (рисунок 5.2).

Для графиков зависимости ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0 проявление гадолиниевого излома объясняется большим вкладом спиновых угловых моментов в первой половине ряда при почти нулевом значении одного из коэффициентов (γ'') для второй половины ряда.

Полученные результаты позволили представить достаточно полную картину термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов. Это даст возможность установить закономерность изменения термодинамических характеристик борогидридов всего ряда лантаноидов.

Анализ полученных данных позволил внести коррективы в значения термодинамических характеристик некоторых соединений на основе выявленной закономерности среди борогидридов лантаноидов и рекомендовать более точные значения термодинамических характеристик этих соединений для дальнейшего пользования. Эти величины представлены в таблице 5.4.

На рисунке 5.3 отражена зависимость $\Delta H^0 - \Delta G^0 - N_0$. Как видно из рисунка 5.3, наблюдается явное проявление тетрад-эффекта на кривой зависимости термодинамических характеристик борогидридных соединений от порядкового номера лантаноида. Как известно, тетрад-эффект – это периодическое изменение свойств лантаноидов, обусловленное образованием комплексных соединений. Для комплексных гидридов этот эффект обнаружен впервые [270].

Таким образом, при рассмотрении термической устойчивости борогидридов металлов наряду с дифференциально-термическим методом, тензиметрический метод с мембранным нуль-манометром дает возможность проследить распад комплексных гидридов, установить процесс протекания десольватации $M^n(BH_4)_n$ и определить термодинамические характеристики отдельных ступеней десольватации и разложения борогидридов металлов.

Проведен системный анализ термодинамических свойств комплексных борогидридов элементов IA и IIA подгрупп в пределах естественных групп.

Рекомендуемые термодинамические характеристики борогидридов лантаноидов

$Ln(BH_4)_3$	$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	S_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹	$-\Delta G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	Cp_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹
$La(BH_4)_3$	506±30*	47*	265±30*	369±4
$Ce(BH_4)_3$	567	53	326	369±4
$Pr(BH_4)_3$	604	58	364	370±4
$Nd(BH_4)_3$	615±40*	54*	375±40*	370±4
$Pm(BH_4)_3$	632	66	394	370±4
$Sm(BH_4)_3$	632±40*	71	394±40	371±4
$Eu(BH_4)_3$	548	66	339	371±4
$Gd(BH_4)_3$	553±30	73*	317±30	371±4
$Tb(BH_4)_3$	571	71	332	371±4
$Dy(BH_4)_3$	578	69	339	372±5
$Ho(BH_4)_3$	565	66	347	372±5
$Er(BH_4)_3$	598±40*	63	357±40*	373±5
$Tm(BH_4)_3$	606	59	367	373±5
$Yb(BH_4)_3$	533±40*	54*	293±40*	374±5
$Lu(BH_4)_3$	622±40*	50*	383±40*	374±5

* - экспериментальные данные.

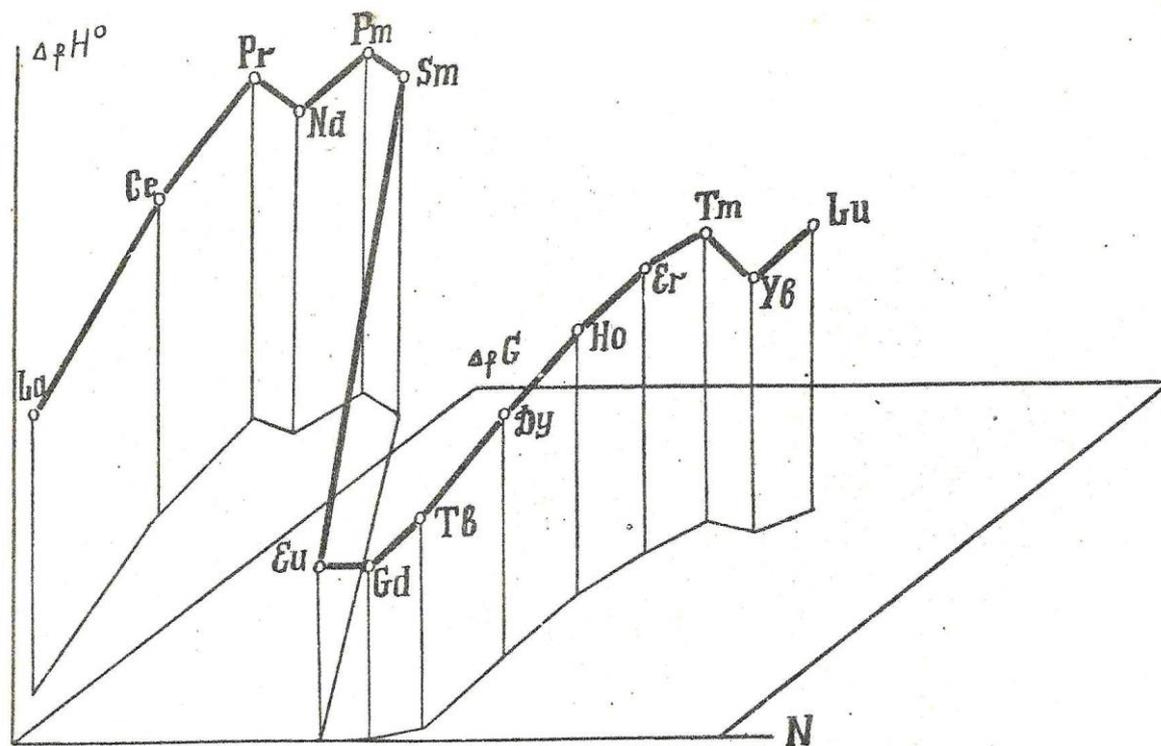


Рисунок 5.3. Взаимозависимость $\Delta_f H^0 - \Delta_f G^0 - N$ для борогидридов лантаноидов.

Сравнительный термодинамический анализ свойств борогидридов в зависимости от зарядов катионов в ряду $Cs^+ \rightarrow Ba^+ \rightarrow La^+$ показывает стабильное возрастание термодинамической стабильности. Установлено, что внутри ряда наблюдается резкое увеличение стабильности борогидридов от Gd^+ до Ba^+ и уменьшение ее у $La(BH_4)_3$ по сравнению с $Ba(BH_4)_2$, обусловленное преобладающим характером энтропийного фактора.

Примененный метод [257, 258], учитывающий спиновые и орбитальные моменты движения ионов лантаноидов (Ln^{3+}), позволил установить закономерность в изменении термодинамических свойств рассмотренных соединений всего ряда $M^n(BH_4)_n$. По данному методу на основании экспериментальных данных установлено проявление тетрад-эффекта для борогидридов лантаноидов.

ВЫВОДЫ

1. Проведены систематические исследования и определены оптимальные условия синтеза боро- и алюмогидридов IA, IIA подгрупп и редкоземельных металлов механохимическим способом. Разработан и осуществлён шагающий аутоиницирующий механизм модельного синтеза гидроксида алюминия, алюмогидрида лития и борогидридов лантаноидов. Синтез борогидридов лантаноидов, осуществлённый обменной реакцией между хлоридами лантаноидов (III) с избытком $NaBH_4$, протекает с образованием промежуточных двойных катионных ($NaLn(BH_4)_4$) и анионных ($Ln(BH_4)_2Cl$) комплексов.
2. Количественными тензиметрическими исследованиями установлен двухступенчатый характер и схема процесса десольватации борогидридов щелочноземельных металлов $Me(BH_4)_2 \cdot 2TGF$, где $Me - Mg, Ca$ и Sr , TGF – тетрагидрофуран. Первая ступень процесса протекает в интервале температур $\Delta T = (300-380)$ К с выделением одного моля TGF, а вторая – $\Delta T = (380-460)$ К с отщеплением следующего моля TGF. Установлено симбатное изменение термической и термодинамической стабильности сольватных борогидридов ЩЗМ с пиком стабильности для соединений кальция.
3. Методами тензиметрии с мембранным нуль-манометром, рентгенофазовым, химическим и газовольюмометрии установлена химическая схема процесса термического разложения борогидридов элементов IA, IIA подгрупп и лантаноидов. Установлено, что $LiBH_4$ термически разлагается по предложенной в литературе схеме:



При $T=513$ К происходит плавление $LiBH_4$ с разложением по схеме (1) при более высоких температурах.

Термическое разложение борогидридов Na, K и более тяжелых щелочных

металлов протекает по иной схеме. Процесс начинается по схеме (1) и при определенной температуре параллельно протекает разложение бинарного гидрида щелочных металлов

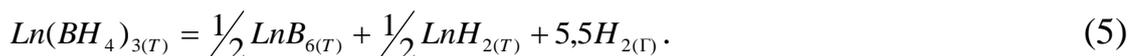


При более высоких температурах происходит плавление MBH_4 и его разложение по суммарной схеме:



Термическое разложение борогидридов элементов ПА подгруппы протекает по схеме (1).

Борогидриды редкоземельных металлов термически разлагаются по схеме:



Определены параметры кубической решетки LnB_6 и их структурность с CaB_6 .

4. Процесс термического разложения алюмогидридов щелочных металлов типа $MAIH_4$ состоит из трёх ступеней:



с образованием металлического алюминия и водорода. Термическое разложение $LiAlH_4$ отличается от этой схемы и протекает по более сложному механизму с образованием твёрдых растворов переменного состава. Поэтому проведено калориметрическое исследование для определения термодинамических характеристик алюмогидридов щелочных металлов и сопоставление их с данными тензиметрии.

5. Определены стандартные термодинамические характеристики процессов термического разложения боро- и алюмогидридов щелочных металлов и борогидридов элементов ПА подгруппы и лантаноидов с учётом изменения теплоёмкости всех компонентов исследуемых систем.

Сравнительный анализ полученных термических и термодинамических

характеристик боро- и алюмогидридов металлов показывает, что:

- с увеличением порядкового номера катионов между сходными соединениями щелочных металлов в пределах групп происходит симбатное возрастание термической и термодинамической устойчивости соединений, при явном отклонении характеристик у соединений лития от других $M\text{BH}_4$. Возможно, это связано с появлением кайносимметричных незаполненных 2p-орбиталей атомов лития и бериллия, а также виртуальных 3d-орбиталей атомов натрия и магния;
 - противоположность отрицательного стандартного значения энергии Гиббса и начальной температуры процесса разложения LiAlH_4 и NaAlH_4 (340 и 413 К, соответственно) указывает на доминирующую роль кинетических факторов;
 - появление виртуальных d-орбиталей у атома алюминия усиливает способности его к увеличению координационного числа и образованию алюмогидридных комплексов типа $M_3\text{AlH}_6$. Эти соединения более устойчивы, чем $M\text{AlH}_4$;
 - системный анализ термодинамических характеристик борогидридов в зависимости от заряда и природы катионов в ряду $\text{Cs}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{La}^{3+}$ указывает на возрастание термодинамической устойчивости этих соединений.
6. Определены равновесные условия получения и по разработанной методике рассчитаны стандартные термодинамические характеристики гексаборидов лантаноидов. Установлено, что закономерности изменения термодинамических свойств LnB_6 в зависимости от природы лантаноида имеют сложный характер, с отклонением этих величин от общей закономерности для соединений европия и иттербия.
 7. Определены стандартные термодинамические характеристики борогидридов всего ряда редкоземельных металлов. По составленному циклу Борна-Габера определены впервые величины энергии

кристаллической решётки борогидридов лантаноидов и их доминирующая роль в термохимическом балансе этих соединений. Установлена закономерность изменения термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов от порядкового номера металла. Впервые выявлено проявление тетрад-эффекта в этой закономерности и установлена определенная роль ковалентной связи в общем энергетическом балансе этих соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Херд, Д. Введение в химию гидридов / Д. Херд. – М. ИЛ, 1955. – С.239.
2. Жигач, А.Ф. Химия гидридов / А.Ф. Жигач, Д.С. Стасиневич. – Л.: Химия, 1969. – 676 с.
3. Михеева, В.И. Двойные гидриды бора и его аналоги / В.И. Михеева // Успехи химии. - 1954. – Т.23. -№7. – С.831-866.
4. Михайлов, Б.М. Химия борогидридов / Б.М. Михайлов. – М.: Наука, 1967. – 520 с.
5. Schlesinger, H.I. Metallo Borohydrides, Lithium Borohydride / H.I. Schlesinger, H.C. Brown // J. Amer. Chem. Soc. -1940. –V.62, №12. – P.3429-3435.
6. Хайош, А. Комплексные гидриды в органической химии / А. Хайош. – Л.: Химия, 1957. – 624 с.
7. Мирсаидов, У.М. Физико-химический анализ тетрагидридоборатов и тетрагидридоалюминатов металлов / У.М. Мирсаидов У.М. – В кн.: Химия неорганических гидридов. – М.: Наука, 1990. – С.145-154.
8. Мирсаидов, У. Свойства тетрагидроборатов щелочных металлов / У. Мирсаидов, В.С. Хаин, Ю.Н. Шевченко, Н.Н. Мальцева. – Душанбе: Дониш, 1991. – 358 с.
9. Мирсаидов, У.М. Борогидриды металлов / У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2004. – 140 с.
10. Мирсаидов, У.М. Борогидриды переходных металлов / У.М. Мирсаидов, Т.Н. Дымова. – Душанбе: Дониш, 1985.
11. Harris, P.M. The Cryatal Structure of Lithium Borohydride, $LiBH_4$ / P.M. Harris, E.P. Meibohn // J. Amer. Chem. Soc. -1947. –V.69. -№5. – P.1231-1233.
12. Devis, M.D. Heats of Formation of Sodium Borohydride, Lithium Borohydride, and Lithium Aluminium Hydride / M.D. Devis, L.S. Mason, G. Stegeman // J. Amer. Chem. Soc. -1949. –V.71. -№7. – P.2775-2781.
13. Boldate, A.M. Crystal Structure of Borius Borohydride / A.M. Boldate // J. Amer. Chem. Soc. -1947. –V.69. -№1. – P.987-988.

14. Schlesinger, H.I. Reactions of Diborane with Alkali Metal Hydrides and Their Addition Compounds. New Syntheses of Borohydrides. Sodium and Potassium Borohydrides / H.I. Schlesinger, H.C. Brown, H.H. Hoekstra, L.R. Rapp // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -V.75. -№1. -P.199-204.
15. Banus, M.D. Potassium, Rubidium and Cesium Borohydrides / M.D. Banus, R.W. Bragdon, A.A. Hinckley // J. Amer. Chem. Soc. -1954. -V.76. -№14. -P.3848-3849.
16. Hereult, E. Les Borohydrides metalliques. Leurs employs / E. Hereult // Rev. Prod. Chim. -1964. -Т.67. -№1319. -P.113-116.
17. Jemes, B.D. Metal Tetrahydroborates / B.D. Jemes, M.C. Welloridge // Progr. Inorg. Chem. -1970. - V.11. -P.101-231.
18. Михеева, В.И. Борогидриды рубидия и цезия / В.И. Михеева, С.М. Архипов // Журн. неорган. химии. -1966. - Т.11. -№7. -С.1506-1514.
19. Adams, R.M. In: Boron, Metallo-boron Compounds and Boranes / R.M. Adams. - N.Y. - London-Sydney, 1964. -P.507-692.
20. Stockmayer, W.H. Thermodynamic Properties of Sodium Borohydride and Aqueous Borohydride ion / W.H. Stockmayer, D.W. Rico, C.C. Stephenson // J. Amer. Chem. Soc. -1955. -V.77. -№7. -P.1980-1983.
21. Феднева, Е.М. Термическая устойчивость борогидрида лития / Е.М. Феднева, В.И. Алпатова, В.И. Михеева // Журн. неорган. химии. -1964. - Т.9. -№6. - С.1519-1520.
22. Стасиневич, Д.С. Термографическое исследование борогидридов щелочных металлов и магния при давлении до 10 атм. / Д.С. Стасиневич, Г.А. Егоренко // Журн. неорган. химии. -1968. - Т.13. -№3. -С.654-658.
23. Ostroff, A.G. Oxidation and thermal decomposition of sodium and potassium borohydrides / A.G. Ostroff, R.T. Sanderson // J. Inorg. Nucl. Chem. -1957. - V.4. -№3/4. -P.230-231.
24. Кузнецов, В.А. Оценка стандартных энтальпий и изобарных потенциалов образования некоторых комплексных гидридов / В.А. Кузнецов, Т.Н. Дымова // Известия АН СССР. Сер.хим. -1971. -№2. -С.260-264.

25. Кравцов, Н.В. Термохимические исследования комплексных боратов / Н.В. Кравцов, К.Б. Титова, В.Я. Росоловский // Журн. неорган. химии. -1977. – Т.22. -№3. –С.679-684.
26. Каганюк, Д.С. К вопросу о расчёте энергетике кристаллических борогидридов щелочных металлов/ Д.С. Каганюк // Журн. неорган. химии. - 1977. – Т.22. -№8. –С.2305-2306.
27. Бадалов, А. Синтез, термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидридных соединений бора и алюминия: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / А. Бадалов. – Ташкент, 1992. – 41 с.
28. Noth, H. Anorganische Reactionen der Alkaliborane / H. Noth // Angew. Chem. - 1961. –V.73. -№11. –S.371-381.
29. Семенов, К.Н. Определение энтальпии образования иона BH_4^- в бесконечно разбавленном водном растворе / К.Н. Семенов, Т.С. Ильина // Журн. неорган. химии. - 1973. – Т.18. -№1. –С.7-17.
30. Smith, M. Heats and Free Energies of Formation of the Alkali Aluminum Hydrides and of Cesium Hydride / M. Smith, G. Bass // J. Chem. Eng. Data. - 1963. –V.8. - №3. –P.342.
31. Jeffers, J.H.E. The thermodynamics of hydrides / J.H.E. Jeffers, H. Mc Kerrell // J. Iron Steel Inst.. -1964. –V.202. -№5. –P.666-676.
32. Heats of Hydrolysis and Formation of Potassium Borohydride / W.H. Johnson, R.H. Schumm, I.H. Wilson, E.J. Prosen // Nat. Bur. Std.. - 1961. –V.65A. -№1. – P.97-99.
33. Kelley, K.K. Entropies of the Elements and Inorganic Compounds / K.K. Kelley, E.G. King // Bull. -1961. –V.592.
34. Hallett, N.C. Low Temperature Heat Capacities of Inorganic Borides. XIII. Heat Capacities of Lithium Borohydride / N.C. Hallett, H.L. Johnston // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -V.75. -№6. -P.1496-1497.
35. Johnston, H.L. Low Temperature Heat Capacities of Inorganic Solids. XIV. Heat Capacity of Sodium Borohydride from 15-300 K / H.L. Johnston, N.C. Hallett // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -V.75. -№3. -P.1467-1468.

36. Boodman, D. Thermal Properties of some Hydrides / D. Boodman, G. Stegeman, L. Mason // Univ. of Pitts. ONR Contract Number №6, ori 43, T.O.I, Technical Report, Okt.10, 1949.
37. Семеновко, К.Н. О взаимодействии борогидрида магния с борогидридами калия и лития / К.Н. Семеновко, А.Н. Чавгун, В.Н. Турова // Журн. неорган. химии. -1971. –Т.16. -№2. –С.513-516.
38. Коноплёв, В.Н. Тетрагидробораты металлов IIА группы / В.Н. Коноплёв, Н.Н. Мальцева, В.С. Хаин // Координационная химия. -1992. –Т.18. -№12. –С.1143-1166.
39. Семеновко, К.Н. Синтез и строение борогидридов бериллия и магния / К.Н. Семеновко, С.П. Шилкин, В.Б. Полякова // Известия АН СССР. Серия химия. -1975. -№4. –С.735.
40. Михеева, В.И. О борогидриде кальция / В.И. Михеева, Л.В. Титов // Журн. неорган. химии. - 1964. –Т.9. -34. –С.789-793.
41. Михеева, В.И. Борогидрид стронция / В.И. Михеева, Л.Н. Толмачева // Журн. неорган. химии. -1973. –Т.18. -№6. –С.1703-1705.
42. Михеева, В.И. Получение борогидрида стронция обменной реакцией в присутствии борогидрида лития / В.И. Михеева, А.С. Сизарёва // Журн. неорган. химии. -1977. –Т.22. -№6. –С.1706-1708.
43. Михеева, В.И. Синтез гидридобората бария / В.И. Михеева, Л.Н. Толмачёва // Журн. неорган. химии. -1974. –Т.19. -№5. –С.1222-1224.
44. Plesek, J. Synthesis and Properties of Magnesium-Aluminumhydride / J. Plesek, S. Herjmanek // Collect. Czech. Chem. Comm. -1966. -V.31. -№8. -P.3060-3067.
45. Plesek, J. Chemistry of Boranes W. Preparation Properties and Behavior of Magnesiumborohydride Towards Lewis Bases / J. Plesek, S. Herjmanek // Coll. Czech. Chem. Comm. -1966. -V.31. -№10. -P.3845-3855.
46. А.с. 1136414 СССР. Способ получения комплексных гидридов алюминия и металлов IA и IIА групп Периодической системы / Р.Ф. Гатина, У. Мирсаидов, Т.Н. Дымова (СССР).

47. Коноплёв, В.Н. Некоторые свойства гидробората магния / В.Н. Коноплёв, В.М. Бакулина // Известия АН СССР. Серия химия. -1971. -№1. -С.159-161.
48. Синтез и термическая устойчивость тетрагидрофуранатов борогидрида магния / А. Хаитов, А. Бадалов, М. Икромов, Я. Салиев: в кн. Координационные соединения и аспекты их применения. – Душанбе, 1993. – №2. –С.29-32.
49. Калориметрические определения стандартной энтальпии образования тетрагидридобората стронция / А. Хаитов, У. Мирсаидов, А. Курбонбеков, А. Бадалов // Докл. АН Республики Таджикистан. -1993. –Т.36. -№1. –С.42-43.
50. Hoestra, H.K. The Preparation and properties of the Group IV-B Metal Borohydrides / H.K. Hoestra, J.J. Katz // J. Am. Chem. Soc. -1949. -V.71. -P.2488-2492.
51. Волков, В.В. Изучение синтеза тетрагидридобората циркония реакцией хлорида циркония с тетрагидридоборатом лития / В.В. Волков, К.Г. Мякишев, С.И. Югов // Журн. прикладной химии. -1975. -Т.48. -№9. -С.2109.
52. ИК-спектры борогидридов циркония, гафния и щелочных металлов / В.В. Волков, Е.В. Соболев, З.Л. Гранкина, И.С. Калинина // Журн. неорган. химии. -1968. -Т.13. -№3. -С.659-664.
53. Волков, В.В. ИК-спектры и природа молекул тетрагидридоборатов металлов типа $M(BH_4)_4$ / В.В. Волков, К.Г. Мякишев, З.Л. Гранкина // Журн. неорган. химии. -1970. -Т.15. -С.2861-2863.
54. Bird, P.H. Zirconium (IV) Borohydride crystal structure (-160°C) / P.H. Bird, M. Cherchil // Chem. Comm. -1967. -P.403-408.
55. Волков, В.В. Диаграмма состояния систем $Zr(BH_4)_4$ – толуол, $Hf(BH_4)_4$ – бензол, $Zr(BH_4)_4$ – бензол / В.В. Волков, К.Г. Мякишев, Г.И. Багрянцев // Журн. неорган. химии. -1971. -Т.16. -№1. -С.233-234.
56. Борогидриды переходных металлов в синтезе комплексных соединений / В.Д. Махаев, А.П. Борисов, Н.Г. Мозгина и [др.] // Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы. -1978. -Т.14. -№9. -С.1726-1731.

57. Семенов, К.Н. Синтез и свойства гексааммиакатов борогидридов хрома (III) и кобальта (III) / К.Н. Семенов, С.Е. Кравченко, О.В. Кравченко // Журн. неорган. химии. -1976. -Т.21. -№17. -С.1824-1828.
58. Михеева, В.И. Взаимодействие в водно-аммиачной среде борогидрида натрия с сульфатом никеля / В.И. Михеева, Н.Н. Мальцева, З.К. Стерлядкина // Журн. неорган. химии. -1965. -Т.10. -№10. -С.2380-2382.
59. Lippard, J. Transition Metal Borohydride Complexes II. The reaction of Copper (I) Compounds with Boron Hydride anions / J. Lippard, A. Ucko // Inorg. Chem. - 1968. -V.7. -P.1051-1056.
60. Anand, S.P. Studies on Bis- Borohydride Derivatives of dicyclopentadienylmolybdenum (VI) and Tungsten (VI) / S.P. Anand, R.K. Niltani, B.J. Jain // J. Organometal. Chem. -1971. -V.26. -P.115-117.
61. Blackmere, T. Some New – cyclopentadienyl Ruthenium Complexes T. Blackmere, J. Bruel, F.G.A. Stone // J. Chem. Soc. -1971, A. -P.2376-2382.
62. Green, M.L.H. Studies on Tertiary Phosphine-Hydride and Hydridoborohydride Compounds of Nickel and Palladium / M.L.H. Green, H. Nunakata, T. Saito // J. Chem. Soc. -1971, A. -P.469-474.
63. Vaska, L. Cyanotrihydroborato- and tetrahydroborato complexes of Rhodium and Iridium / L. Vaska, W.V. Miller, B.K. Lynn // J. Chem. Soc. Chem. Commun. - 1971. -V.24. -P.1615-1616.
64. Хикматов, М. Получение тетрагидрофураната и диглимата тетрагидробората марганца (II) / М. Хикматов, В.В. Волков, У.М. Мирсаидов; Ин-т химии АН ТаджССР. – Душанбе, 1986. - 10 с. – Деп. в ВИНТИ 01.04.1986, № 2220.
65. Хикматов, М. Система $Mn(BH_4)_2$ – тетрагидрофуран и $Mn(BH_4)_2 - La(BH_4)_3$ – ТГФ / М. Хикматов, В.В. Волков, У.М. Мирсаидов; Ин-т химии АН ТаджССР. – Душанбе, 1986. - 8 с. – Деп. в ВИНТИ 01.04.1986, № 2219.
66. Zange, E. Entwicklung eines Mikroverfahrens zur Darstellung von Boranaten der schweren Lantaniden / E. Zange // Chem. Ber. -1960. -B.93. -P.652-657.

67. Rossmanith, K. Uber die Umsetzung von chloriden der seltenen Erden mit Lithiumborohydride, 2 Mitt / K. Rossmanith, E. Muckenhuder // Monatsh. Chem.. - 1961, b. 92. -P.600-604.
68. Rossmanith, K. Herstellung von Euripium (II)-bromid-boranat / K. Rossmanith // Monatsh. Chem. -1966, b. 97. -P.863-865.
69. Brucl, A. Uber die Umsetzung von Choriden der seltenen Erden mit Lithiumborohydrid / A. Brucl, K. Rossnanith.
70. Rossnanith, K. Destilierbaro Tris-boranate der Seltenerdmetalle / K. Rossnanith // Monatsh. Chem. -1964. -B. 95. -P.1424-1432.
71. Lippard, J. Transition Metal Borohydride Complexes II. The reaction of Copper (I) Compounds with Boron Hydride anions / J. Lippard, A. Ucko // Inorg.Chem.. - 1968. -V.7. -P.1051-1056.
72. Rossnanith, K. Uber der thermischen Abbau einiger chlorid-diborohydride von Seltenen Erden / K. Rossnanith // Monatsh. Chem. -1961.-B. 92. -P.768-776.
73. Синтез и ИК-спектры аммиакатов борогидридов скандия, иттрия, и лантана / О.В. Кравченко, С.Е. Кравченко, В.Б. Полякова, К.Н. Семененко // Координационная химия. -1980. -Т.6. -№7. -С.1030-1033.
74. Синтез и физико-химические свойства анионных боргидридных комплексов РЗЭ цериевой группы / В.Д. Махаев, А.П. Борисов, Б.П. Тарасов, К.Н. Семененко // Журн. неорган. химии. -1981. -Т.26. -№10. -С.2645-2651.
75. Мирсаидов, У.М. Синтез борогидрида эрбия / У.М. Мирсаидов // Журн. неорган. химии. -1977. -Т.22. -№10. -С.2862-2864.
76. Мирсаидов, У.М. Синтез, свойства и химические превращения боро- и алюмогидридов элементов I-III-групп: дис. ... д-ра хим. наук / У.М. Мирсаидов. - М., 1985.
77. Курбонбеков, А. Синтез, свойства тетрагидроборатов редкоземельных металлов и комплексов на их основе: дис. ... д-ра хим. наук / А. Курбонбеков. - Душанбе, 2000.

78. Реакция борогидрида алюминия с борогидридами тетраэтиламмония / Л.И. Титов, Е.Р. Еремин, Л.А. Гаврилова, В.Я. Росоловский // Известия АН СССР. Сер. хим. -1970. -№ 1. -С.180.
79. Гидридоборат тетрабутиламмония и его комплексы с гидридоборатом алюминия / Л.И. Титов, Е.Р. Еремин, Л.А. Гаврилова и [др.] // Известия АН СССР. Сер. хим. -1971. - №6. -С.1354-1356.
80. Мирсаидов, У.М. ИК-спектры системы $Gd(BH_4)_3 - LiBH_4$ -тетрагидрофуран и $Lu(BH_4)_3 - LiBH_4$ -тетрагидрофуран / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова, Т.Н. Дымова // Доклады АН ТаджССР. -1982. -Т.25. -№7. -С.407-410.
81. Мирсаидов, У.М. Системы борогидрид европия-тетрагидрофуран и борогидрид самария-тетрагидрофуран / У.М. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина, Т.Г. Ротенберг // Журн. неорганической химии. -1980. -Т.25. -№6. -С.1620-1623.
82. Мирсаидов, У.М. Диаграмма растворимости борогидрид неодима-тетрагидрофуран / У.М. Мирсаидов, Т.Г. Ротенберг, Я. Самиев // Журн. неорганической химии. -1978. -Т.24. -№7. -С.1995-1996.
83. Мирсаидов, У.М. Диаграмма растворимости $Gd(BH_4)_3$ -тетрагидрофуран и взаимодействие в системе $Gd(BH_4)_3 - LiBH_4 -$ тетрагидрофуран при $25^\circ C$ / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова, Т.Н. Дымова // Доклады АН СССР. -1977. -Т.23. - №1. -С.120-123.
84. Мирсаидов, У.М. Системы $Dy(BH_4)_3$ -тетрагидрофуран и $Dy(BH_4)_3 - LiBH_4$ -тетрагидрофуран / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова, Т.Н. Дымова // Журн. неорганической химии. -1978. -Т.23. -№12. -С.3326-3329.
85. Мирсаидов, У.М. Диаграмма растворимости $Ho(BH_4)_3$ -тетрагидрофуран и взаимодействие в системе $Ho(BH_4)_3 - LiBH_4$ -тетрагидрофуран при $25^\circ C$ / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат.и геол.-хим. наук. -1979. - №2.
86. Мирсаидов, У.М. Диаграмма растворимости системы $Er(BH_4)_3$ -тетрагидрофуран и $Er(BH_4)_3 - LiBH_4$ -тетрагидрофуран / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова // Журн. неорганической химии. -1978. -Т.23. -№7. -С.1931-1934.

87. Мирсаидов, У.М. Диаграмма плавкости тетрагидрофуран – борогидрид туллия и взаимодействие в системе $Tm(BH_4)_3 - LiBH_4$ -тетрагидрофуран при 25°C / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова, Т.Н. Дымова – Деп. в ВИНТИ 13.04.1978, № 1270-1273; Деп. в Изв. АН ТаджССР, отд. физ.-мат.и геол.-хим. наук, 1978. - № 3.
88. Мирсаидов, У.М. Система $La(BH_4)_3 - NaBH_4$ -тетрагидрофуран при 25°C / У.М. Мирсаидов, А. Курбонбеков, М. Хикматов // Журн. неорган. химии. - 1981. -Т.26. -№10. -С.2875-2876.
89. Мирсаидов, У.М. Растворимость в системе $NaBH_4 - Ho(BH_4)_3$ -тетрагидрофуран при 25°C / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова, Х. Алиев // Доклады АН ТаджССР. - 1980. -Т.23. -№3. -С.150-153.
90. Курбонбеков, А. Изотерма растворимости $La(BH_4)_3 - Mg(BH_4)_2$ -тетрагидрофуран при 25°C / А. Курбонбеков, У.М. Мирсаидов, М. Хикматов // Журн. неорган. химии. -1981. -Т.26. -№8. -С.2228-2230.
91. Мирсаидов, У.М. Получение и некоторые свойства борогидридов лантана и церия / У.М. Мирсаидов, А. Курбонбеков, М. Хикматов // Журн. неорган. химии. -1982. -Т.27. -№2. -С.2436-2439.
92. Бадалов, А. Термическая десольватация и разложение тетрагидрофуранатов тетрагидроборатов лантана / А. Бадалов, М. Хикматов, У.М. Мирсаидов // Журн. неорган. химии. -1987. -Т.32. -№4. -С.880-882.
93. О некоторых свойствах тетрагидрофуранатов тетрагидроборатов самария, гадолиния, эрбия и иттербия / И.Б. Шаймурадов, У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, В.К. Маруфи // Журн. неорган. химии. -1991. -Т.36. -№5. -С.1353.
94. Мирсаидов, У.М. Термодинамическая характеристика борогидридов лантана и неодима / У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, М. Хикматов // Журн. физической химии. -1991. -Т.65. -№11. -С.2914-2919.
95. Исоев, Д.Т. Термодинамические и энергетические характеристики комплексных боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA групп: дис. ... д-ра хим. наук / Д.Т. Исоев. - Душанбе, 2000. -21 с.

96. Термическая устойчивость и термодинамические свойства тетрагидридоборатов гадолиния / А. Бадалов, У.М. Мирсаидов, В.К. Маруфи и [др.] // Координационная химия. -1992. -Т.18. -Вып.3. -С.337-341.
97. Термодинамические характеристики процесса десольватации тетрагидрофуранов и тетрагидридоборатов лантана, неодима и самария / А. Бадалов, У.М. Мирсаидов, В.К. Маруфи, К. Назаров // Координационная химия. -1992. -Т.18. -Вып.3. -С.333-337.
98. Segal, V.C. Transition Metal Hydroborate Complexes. Crystal and Molecular Structure of Tris(tetrahydroborato)tris(tetrahydrofuran)yttrium (III) / V.C. Segal, S.J. Lippard // Inorg. Chem. -1978. -V.17. -№4. -P.844-850.
99. Бельский, Б.К., Соболев, Л.Н., Булычев, Б.М. и [др.] // Координационная химия. -1990. -Т.16. -№12. -С.1693-1697.
100. Рахимова, А. ИК-спектроскопические исследования редкоземельных металлов иттриевой группы / А. Рахимова, У.М. Мирсаидов, Т.Н. Дымова. – 10 с. - Деп. в ВИНТИ 19.02.1982, №77881; Деп. в Изв. АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук, 1982, №3.
101. Мирсаидов, У. ИК-спектры системы $Gd(BH_4)_3 - LiBH_4$ -тетрагидрофуран и $Lu(BH_4)_3 - LiBH_4$ -тетрагидрофуран / У. Мирсаидов, А. Рахимова, Т.Н. Дымова // Доклады АН ТаджССР. -1982. –Т.25. -№7. –С.407-410.
102. Мирсаидов, У. ИК-спектры борогидридов редкоземельных металлов цериевой подгруппы / У. Мирсаидов, А. Курбонбеков // Доклады АН ТаджССР. -1985. –Т.28, №4. –С.219-221.
103. ЯМР-спектры борогидридов лантана и лютеция / У. Мирсаидов, Г.И. Бойко, А. Курбонбеков, А. Рахимова // Известия АН ТаджССР. -1987. -№3. –С.90-92.
104. ЯМР-спектры систем борогидрид лантаноида – борогидрид щелочного металла - тетрагидрофуран / У. Мирсаидов, Г.И. Бойко, А. Курбонбеков, А. Рахимова // Доклады АН ТаджССР. -1986. –Т.29. -№10. –С.608-611.
105. NMR-Investigation of Chemical Exchange in the Lithium Boron Hydride and Rare-Earth Elements Boron Hydrides / U. Mirsaidov, G.I. Boiko, A.

- Kurbonbekov, A. Rahimova // Proceedings of the I-st Soviet-Indian Symposium on Actual Problems of Magnetic Resonance Spectroscopy of Inorganic Materials. – Dushanbe, 1982. –P.113-114.
106. Термическая устойчивость тетрагидробората лютеция / А. Бадалов, И.Б. Шаймуродов, А. Курбонбеков и [др.]. - Деп. в Изв. АН ТаджССР, 1989, с.7.
107. Бадалов А., Маруфи В.К., Курбонбеков А., Назаров К., Шаймуродов И.Б. Термодинамические свойства некоторых борогидридов лантаноидов: тез. докл. V Всесоюзной конференции «Химия гидридов». – Душанбе, 1991. – С.28.
108. Бадалов, А. Термодинамические свойства тетрагидробората иттербия / А. Бадалов, А. Курбонбеков, И.Б. Шаймуродов: тез. докл. конф., посвященной 50-летию Института химии АН Республики Таджикистан. –Душанбе, 1996.
109. Mirsaidov, U. Physical-chemical analysis in synthesis of tetrahydroborates and tetrahydroaluminates of metals / U.Mirsaidov // Journal Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides. – Netherland. - 2002. –P.19-28.
110. Hoesckstra, H.R. The preparation and properties of the Group IV-B Metal Borohydrides / H.R. Hoesckstra, J.J. Katz // J. Am. Chem. Soc. -1949. –V.71. – P.2488-2492.
111. Eheman, V.M. Boratokomplexe $M(BH_4)_{4+n}^{n-}$ des Zirkoniums, Hafniums and Thoriums / V.M. Eheman, H. Noth // Anorg. Chem. -1971. –V.386. –P.87.
112. Волков, В.В. ИК-спектры и природа молекул тетрагидроборатов металлов типа $M(BH_4)_4$ / В.В. Волков, К.Г. Мякишев, З.А. Гранкина // Журн. неорган. химии. -1970. -№15. –С.2861-2862.
113. Preparation and properties of the actinide Borohydrides : $Pa(BH_4)_4$, $Np(BH_4)_4$ and $Pu(BH_4)_4$ / R.H. Banks, N.M. Edelsteln, R.R. et [all.] // J. Am. Chem. Soc. -1978. –V.100. -№6. –P.1957-1958.
114. Schlesinger, H.I. Uranium (IV) borohydride / H.I. Schlesinger, H.C. Brown // J. Am. Chem. Soc. -1953. –V.75. -№1. –P.219.

115. Волков, В.В. Синтез тетрагидробората урана (IV) обменной реакцией хлорида урана (IV) с тетрагидроборатами щелочных металлов / В.В. Волков, К.Г. Мякишев // Радиохимия. -1976. –Т.18. - №4. –С.512-513.
116. Кац, Дж. Химия урана / Дж. Кац, Е. Рабинович. – М.: Ил, 1954. – 440 с.
117. Волков, В.В. О природе борогидрида урана (IV) / В.В. Волков, З.А. Гранкина, К.Н. Мякишев // Радиохимия. -1971. –Т.31. -№3. – С.401-405.
118. 140Coordinate uranium (IV). The structure of uranium Borohydride by single-crystal neutron diffraction / E.R. Bernstein, W.C. Hamilton, T.A. Reiderling et [all.] // Inorg. Chem. -1972. –V.11. -№12. –P.3009-3016.
119. Games, B.D. Nature of $U(BH_4)_4$ in its vapor and solid phases from infrared spectra / B.D. Games, B.E. Smith, M.G. Wallbrifge // J. Mol. Struct. -1972.-V.14. - №2. –P.327-329.
120. Structure of uranium Borohydride by singlecrystal X-ray diffraction / E.R. Bernstein, T.A. Keiderling, S.J. Lippad, J.J. Mayerle // J. Am. Chem. Soc. -1972. –V.94. -№7. –P.2552-2553.
121. Amentrout, P.B. Properties and reactions of uranium (IV) tetrahydroborate by ion cyclotron mass spectrometry / P.B. Amentrout, J.L. Beauchamp // Inorg. Chem. - 1979. –V.18. -№5. –P.1349-1353.
122. Charpin, P. Uranium (IV) boron hydride. A new crystalline form / P. Charpin, H. Margur-Ellis, G. Folcher // Inorg. Nucl. Chem. -1979. –V.41. -№8. –P.1143-1144.
123. Banks, R.H. Volatability and molecular structure of neptunium (IV) Borohydride / R.H. Banks, N.M. Edelstein, B. Spencey // J. Am. Chem. Soc. -1980. –V.102. - №2. –P.620-623.
124. Finholt, A.E. Lithium Aluminum Hydride, Aluminum Hydride and Lithium Gallium Hydride and Some of Their Applications in Organic and Inorganic Chemistry / A.E. Finholt, A.S. Bond, H.J. Schlesinger // J. Chem. Soc. -1974. -№5. -P.1199.
125. The Preparation of Sodium and Calcium Aluminum Hydrides / A.E. Finholt, G.K. Barbarus, G.K. Urry et [all.] // Inorgan. Nucl. Chem. -1952. -V.1. -P.317-325.

126. Михеева, В.И. Об условиях образования хлорсодержащего производного гидрида алюминия / В.И. Михеева, М.С. Селивохина, В.В. Леонова // Журнал неорганической химии. -1959. -Т.4. -№11. -С.2436-2442.
127. Lithium Aluminum Hydride $LiAlH_4$ / E. Wiberg, R. Bauer, M. Schmidt, K. Uson // Z. Naturforsch. -1951. -V.66. -S.393-394.
128. Михеева, В.И. Изучение реакции $AlCl_3$ с гидридом лития в среде органического растворителя / В.И. Михеева, Е.М. Феднева, Л. Шниткова // Журнал неорган. химии. -1956. -Т.1. -С.2440-2443.
129. Семенов, К.Н. О синтезе алюмогидрида лития / К.Н. Семенов, Н.Я. Турова, Р.Н. Уразбаева // Журнал неорган. химии. -1960. -Т.5. -№2. -С.508-511.
130. Архипов, С.М. Литийалюмогидрид / С.М. Архипов С.М.: в сб. «Методы получения химических реактивов», 1967.
131. Архипов, С.М. Получение алюмогидрида лития в эфир-толуольной среде / С.М. Архипов // Изв. СО АН СССР. – 1964. -Вып. 2. -С.138-140.
132. Захаркин, Л.И. Простой способ получения алюмогидридов натрия и калия / Л.И. Захаркин, В.В. Гавриленко // Изв. АН СССР. ОХН. -1961. -№12. -С.2246-2248.
133. Sodium Aluminum Hydride / J. Vit, F. Petru, S. Landa et [all.] - Cs Pat. 89103, 1959; С.А. 54, 16763 (1960).
134. Прунцев, А.Е. Изучение равновесий с участием галогенидов щелочных металлов и алюминия и тетрагидроалюмината лития в органических растворителях: дис. ... канд. хим. наук / А.Е. Прунцев. - М., 1975. - 132 с.
135. Ashby, E. Direct Synthesis of Complex Metal Hydrides / E. Ashby, G.J. Brendel, H.E. Redman // Inorg. Chem. -1963. -V.2. -P.499-504.
136. Захаркин, Л.И. Взаимные переходы в ряду алюмогидридов лития, натрия и калия / Л.И. Захаркин, В.В. Гавриленко // Изв. АН СССР. ОХН. -1962. -№7. -С.1146-1149.

137. Бакум, С.И. Синтез и свойства гидридоалюминатов щелочных металлов: дис. ... канд. хим. наук / С.И. Бакум. -М., 1970. - 168 с.
138. Бакум, С.И. Получение алюмо- и галлогидридов тяжелых щелочных металлов / С.И. Бакум, С.Ф. Ерешко // Изв. АН СССР. Сер. химия. -1981. - № 10. -С.2183-2185.
139. Захаркин, Л.И. Действие щелочных металлов на алюмогидрид лития / Л.И. Захаркин, В.В. Гавриленко // Журн. неорган. химии. -1966. -Т.11. -№5. -С. 977.
140. Мирсаидов, У.М. Синтез, некоторые физико-химические свойства и реакции тетрагидроалюминатов щелочных металлов: дис. ... канд. хим. наук / У.М. Мирсаидов. - М., 1973.
141. Прямой синтез алюмогидридов щелочных металлов в расплавах / Т.Н. Дымова, Н.Г. Елисеева, С.И. Бакум, Ю.М. Дергачев // Докл. АН СССР. - 1974. -Т.215. -№16. -С.1369-1372.
142. Мирсаидов, У.М. Синтез, свойства и химические превращения боро- и алюмогидридов элементов I-III групп: дис. ... д-ра хим. наук / У.М. Мирсаидов. -М., 1985.
143. Bordwell, F.C. The Reduction of Sulfones to Sulfides / F.C. Bordwell, V.W. Kellin // J. Am. Chem. Soc. -1951. -№73.-P.2251-2253.
144. Hatch, I.F. The Configuration of the 1-3 Dichloropropenes / I.F. Hatch, R.H. Perry // J. Am. Chem. Soc. -1949. -V.71. -P.3262.
145. Cox, J. Syntheses with Isotopic Tracer Elements. Part I. The Preparation of Methanol and Sodium Acetate Labeled with Carbon Isotopes / J.Cox, H. Turner, R. Warne // J. Chem. Soc. -1950. -P.3167.
146. Clazen, H. Alanat-Synthese aus dem Elementen und ihre Bedeutung / H. Clazen // Angew. Chem. -1961. -V.73. -№10. -P.322-331.
147. Растворимость гидридоалюмината натрия в тетрагидрофуране / Т.Н. Дымова, С.И. Бакум, С.С. Гражулене, М. Мухиддинов // Изв. АН СССР. Сер. химия. -1970. -№ 8. -С.1892-1893.

148. Михеева, В.И. Системы $NaAlH_4$ - тетрагидрофуран - L (диэтиловый эфир, бензол, толуол) при 25°C / В.И. Михеева, С.И. Бакум, С.Ф. Ерешко // Журн. неорган. химии. -1977. -Т.22. -№1. -С.270-272.
149. Мирсаидов, У.М. Диаграмма растворимости системы $LiAlH_4$ - диглим и изотерма растворимости в системе $LiAlH_4$ - $KAlH_4$ - диглим при 25°C / У.М. Мирсаидов, С.И. Бакум, Т.Н. Дымова // Изв. АН СССР. Сер. химия. -1973. - №2. -С.259-261.
150. Дымова, Т.Н. Диаграмма растворимости системы $NaAlH_4$ - диметиловый эфир диэтиленгликоля / Т.Н. Дымова, У.М. Мирсаидов, С.И. Бакум // Изв. АН СССР. Сер. химия. -1972. -С.2108-2110.
151. Диаграмма растворимости системы $KAlH_4$ - диметиловый эфир диэтиленгликоля / С.И. Бакум, У.М. Мирсаидов, М.Е. Кост, Т.Н. Дымова // Изв. АН СССР. Сер. химия. -1972. -С.2096-2098.
152. Бакум, С.И. Диаграмма растворимости системы $RbAlH_4$ - диметиловый эфир диэтиленгликоля / С.И. Бакум, У.М. Мирсаидов, Т.Н. Дымова // Изв. АН СССР. Сер. химия. -1972. -№11. -С.2106-2107.
153. Бакум, С.И. Диаграмма растворимости системы $CsAlH_4$ - диметиловый эфир диэтиленгликоля / С.И. Бакум, У.М. Мирсаидов, Т.Н. Дымова // Изв. АН СССР. Сер. химия. -1973. -№2. -С.440-441.
154. Растворимость в системе $LiAlH_4 - NaAlH_4$ - диэтиловый эфир при 25°C / У.М. Мирсаидов, М.С. Пулатов, П. Назаров, Т. Алиханова // Журн. неорган. химии. -1981. -Т.6. -С.1699-1700.
155. Мирсаидов, У.М. Растворимость в системах $LiAlH_4 - LiCl$ - тетрагидрофуран и $LiAlH_4 - LiCl$ - диметиловый эфир диэтиленгликоля при 25°C / У.М. Мирсаидов, М.С. Пулатов, Т.Н. Дымова // Журн. неорган. химии. -1977. -Т.22. -С.259-261.
156. Мирсаидов, У.М. Изотерма растворимости при 25°C в тройных системах $NaAlH_4 - NaJ$ - тетрагидрофуран и $NaAlH_4 - KJ$ - диметиловый эфир

- диэтиленгликоля / У.М. Мирсаидов, М.С. Пулатов, Т.Н. Дымова // Докл. АН ТаджССР. -1975. -Т.18. -№6. -С.29-31.
157. О синтезе гексагидридоалюмината натрия Na_3AlH_6 / Л. Захаркин, В.В. Гавриленко, Л.М. Антипин, Ю.Г. Стручков // Журн. неорган. химии. -1967. -Т.12. -№5. -С.1148-1151.
158. Дымова, Т.Н. О термической устойчивости алюмогидрида натрия / Т.Н. Дымова, Н.Г. Елисеева, М.С. Селивохина // Докл. АН СССР. -1963. -Т.148. -№3. -С.589-590.
159. Термическая устойчивость тетрагидридоалюмината цезия / Т.Н. Дымова, М.С. Рощина, Н.Г. Елисеева, Н.Г. Осипенко // ТРТ, пороха, ВВ. -1965. -№2. -С.55.
160. Дымова, Т.Н. О термическом разложении гидридоалюминатов калия и натрия / Т.Н. Дымова, С.И. Бакум // Журнал неорган. химии. -1969. -Т.14. -№12. -С.3190-3195.
161. Garner, W.E. The Thermal Decomposition of Lithium Aluminum Hydride / W.E. Garner, E.W. Hauser // Proc. Roy. Soc. -1952, A. -V.211. -P.335.
162. Михеева, В.И. О термическом разложении алюмогидрида лития / В.И. Михеева, М.С. Селивохина, О.Т. Крюкова // Докл. АН СССР. -1956. -Т.109. -№3. -С.541-543.
163. Block, J. The Thermal Decomposition of Lithium Aluminum Hydride / J. Block, A.P. Gray // Inorgan. Chem. -1965. -V.4. -№2. -P.304-305.
164. The Chemistry of Alane XI. A New Complex Lithium Aluminum Hydride / R. Ehrlich, A.R. Young, G. Rice et [all.] // J. Am. Chem. Soc. -1966. -V.88. -№4. -P.858-860.
165. Chini, P. The Reaction of Aluminum with Hydrogen and Potassium Fluoride / P. Chini, A. Baradel, C. Vacca // Chim. Ind. (Milan). -1966. -V.48. -№6. -P.596-601.
166. Ashby, E.C. The Chemistry of Complex Aluminohydrides / E.C. Ashby // Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. -1966. -V.8. -№4. -P.283-334.

167. Термическое разложение тетрагидridoалюминатов щелочных металлов / Г.А. Осипов, М.С. Беляева, Г.К. Клименко и [др.] // Кинетика и катализ. -1970. - Т.11. -С.901-906.
168. Михеева, В.И. О термическом разложении гидридоалюминатов лития / В.И. Михеева, С.М. Архипов // Журнал неорган. химии. -1967. –Т.12. -№8. – С.2025-2027.
169. Давление диссоциации $NaAlH_4$ и Na_3AlH_6 / Т.Н. Дымова, Ю.М. Дергачёв, В.А. Соколов, Н.А. Гречанов // Докл. АН СССР. -1975. –Т.224. -№3. –С.591-592.
170. Бадалов, А. М. Физико-химические свойства простых и комплексных гидридов элементов IA, IIA группы и РЗМ / А. Бадалов, М. Икрамов, У. Мирсаидов. - Душанбе: Дониш, 1994. – 196 с.
171. Бадалов, А. Термодинамика гидридов / А. Бадалов, У.М. Мирсаидов. - Душанбе, 1992. - 172 с. – Деп. в ВИНТИ. Ред. ж. Изв. АН ТаджССР. Сер. физ.-мат., хим. и геол. наук 18.02.1992, №535-592.
172. Бадалов, А. Термическая устойчивость алюмогидридов калия / А. Бадалов, А.Р. Курбонов, У.М. Мирсаидов // Докл. АН ТаджССР. - 1980. -Т.23. -№2. - С.83-86.
173. Бадалов, А. О некоторых химических свойствах алюмогидрида калия / А. Бадалов, В.П. Рыбина, А.Р. Курбонов // Докл. АН ТаджССР. -1981. -Т.24. - №6. -С.360-364.
174. Бадалов, А. Синтез, термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидридных соединений бора и алюминия: дис. ... д-ра хим. наук / А. Бадалов. -Ташкент, 1992.
175. Дымова, Т.Н., Александров, Д.Н., Коноплёв, В.Н. и [др.]. – Координационная химия. -1994. -Т.20. -№4. -С.279.
176. Дымова, Т.Н., Коноплёв, В.Н., Александров, Д.Н. и [др.]. – Координационная химия. -1995. -Т.21. -№3. -С.175.
177. Дымова, Т.Н. - Координационная химия. -1997. -Т.23. -№6. -С.1410-414.

178. Бадалов, А. Термодинамика комплексных алюмогидридов некоторых щелочных и щелочноземельных металлов: дис. ... канд. хим. наук / А. Бадалов. – Минск, 1983. – 180 с.
179. Sclar, N. The Crystal Structuronic Structure of Lithium Aluminum Hydride / N. Sclar, B. Post // Inorg. Chem. -1967. -V.6. -№4. -P.669-671.
180. Smith, M.B. Heats and Energies of Formation of the Alkali Aluminum Hydrides and Cesium Hydride / M.B. Smith, C.E. Bass // J. Chem. Eng. Data. -1963. -V.8. -P.342.
181. Горбунов, В.Е. Термодинамические свойства $LiAlH_4$ в интервале температур 12-320 К / В.Е. Горбунов, К.С. Гавричев, С.И. Бакум // Журнал неорганической химии. -1981. -Т.26. -С.311-313.
182. Гавричев, К.С. Термодинамические свойства алюмогидрида рубидия $RbAlH_4$ в интервале температур 12-320 К / К.С. Гавричев, В.Е. Горбунов, С.И. Бакум // Журнал неорганической химии. -1981. -Т.26. -№11. -С.2899-2900.
183. Processing of the First Soviet / U. Mirsaidov, A. Rahimova, A. Kurbonbekov, G. Boiko // Indian Symposium on Actual Problems of Leognesium Resonance Spectroscopy. Inorganic Materials. –Dushanbe, 1982. –P.113-114.
184. Mirsaidov, U. Tetrahydroaluminates of IIA Group / U. Mirsaidov, R. Gatina, B. Khuboydodov. - Dushanbe, 1981. -№5. Savedin VJNJTI. 05.09.86. №65.
185. Ashby, E.C. Concerning the Preparation of Magnesium Hydride. A Study of Reaction of Magnesium and Sodium Aluminum Hydrides with Magnesium Halides in Ether Solvents / E.C. Ashby, R.D. Schwartz, B.D. James // Inorg. Chem. -1970. -V.9. -№2. -P.325-329.
186. А.с. 55991 СССР. Способ получения алюмогидрида магния / Т.Н. Дымова, М.С. Рощина, С.И. Бакум, Н.Г. Елисеева (СССР). - 1969.
187. А.с. 278645 СССР. Способ получения сложного комплексного гидрида магния, алюминия и бора состава $Mg(AlH_4)_2 \cdot 2LiBH_4$ / Т.Н. Дымова, М.С. Рощина, С.И. Бакум, Н.Г. Елисеева (СССР). - 1969.

188. Мухиддинов, М. Синтез и исследование некоторых свойств тетрагидridoалюминатов щелочноземельных металлов: дис. ... канд. хим. наук / М. Мухиддинов. -М., 1972. -178 с.
189. Дымова, Т. Н. Взаимодействие $NaAlH_4$ с $CaCl_2$ и некоторые свойства гидридоалюмината кальция $Ca(AlH_4)_2$ / Т.Н. Дымова, М. Мухиддинов, Н.Г. Елисеева // Журнал неорган. химии. -1970. -Т.15. -№9. -С.2319-2323.
190. Гавриленко, В.В. О синтезе алюмогидрида кальция, стронция и бария / В.В. Гавриленко, Ю.Н. Караксин, Л.И. Захаркин // Журнал общей химии. -1972. -Т.42. -№7. -С.1564-1569.
191. Алюмогидрид кальция / Б.М. Булычев, В.К. Бельский, А.В. Голубева и [др.] // Журнал неорган. химии. -1984. -Т.28. -№5. -С.1131-1137.
192. Булычев, Б.М. О существовании двойных соединений алюмогидрида кальция с алюмо- и борогидридом лития / Б.М. Булычев, А.В. Голубева, П.А. Стороженко // Журнал неорган. химии. -1984. -Т.29. -№8. -С.1948-1952.
193. Дымова, Т.Н. Диаграмма растворимости $Ca(AlH_4)_2$ - тетрагидрофуран / Т.Н. Дымова, М. Мухиддинов // Докл. АН ТаджССР. -1971. -Т.14. -№7. -С.21-24.
194. Gingl, F., Vogt, T., Akiba, E. - J. Alloys Comp. -2000. -V.306. -P.127.
195. Zhang, O., NaKumara, Yu., Olcawa, K., Kamiyama, T., Akiba, E. - Inorganic Chemistry. -2002. -V.41. -№26. -P.6941
196. Мирсаидов, У. Система алюмогидрид кальция диметиловый эфир диэтиленгликоля / У. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина // Журнал неорган. химии. -1982. -Т.27. -№4. -С.1075-1077.
197. Диаграмма плавкости $Sr(AlH_4)_2$ - тетрагидрофуран / У. Мирсаидов, М.С. Пулатов, Р.Ф. Гатина, М. Мухиддинов // Докл. АН ТаджССР. -1979. -Т.22. -№7. -С.426-428.
198. Мирсаидов, У. Диаграмма растворимости $Sr(AlH_4)_2$ -диметиловый эфир диэтиленгликоля / У. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина // Журнал неорган. химии. -1983. -Т.28. -№6.

199. Мирсаидов, У. Изотерма растворимости $Ca(AlH_4)_2 - NaAlH_4$ - тетрагидрофуран и $Ca(AlH_4)_2 - NaAlH_4$ - диметилловый эфир диэтиленгликоля / У. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина // Докл. АН ТаджССР -1982. -Т.25. -№97. - С.534-536.
200. Изотерма растворимости $Ca(AlH_4)_2 - AlH_3 - Et_2O$, $25^\circ C$ / У. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина, Б.О. Худойдодов и [др.] // Докл. АН СССР. -1986. -Т.289. -№2. - С.374-378.
201. Изотерма растворимости $Sr(AlH_4)_2 - AlH_3 - Et_2O$ и $Ba(AlH_4)_2 - AlH_3 - Et_2O$, $25^\circ C$ / Р.Ф. Гатина, У. Мирсаидов, К.Н. Сулаймоншоев и [др.] // Докл. АН СССР. - 1987. -Т.294. -№1. -С.97-102.
202. Исоев, Д.Т. Термодинамические и энергетические характеристики комплексных боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA групп: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Д.Т. Исоев. – Душанбе, 2000. -23 с.
203. Исломова, М.С. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики алюмогидридов элементов IIA группы: автореф. дис. ... канд. хим. наук / М.С. Исломова. – Душанбе, 2000. -22 с.
204. Мирсаидов, У.М. Алюмогидриды металлов / У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2004. – 86 с.
205. Саидов, В.Я. Синтез, свойства и термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов лантаноидов цериевой подгруппы: дис. ... канд. хим. наук / В.Я. Саидов. – Душанбе, 2011. -101 с.
206. Aubry, J. Sur la solubilité dans l'éther duhydride de gélugues Halogénures métalliques complexes. Préparation des hydrures correspondants par action de l'hydruve double de lithium et d'aluminium / J. Aubry, G. Monnier // Bull. Soc. Chim. France. -1953. -F.10. -P.919.
207. Warf, J.C. Copper Hydride, Especially the Kinetics of Decomposition / J.C. Warf, W.A. Peitknecht // Helv. Chim. Acta. -1950. –V.33. -P.613-639.
208. Ashby, B.C. Reaction of Lithium Aluminium Hydride with Cooper (I) and Mercury (II) Salts. Nature of the Reactive Species in the Conjugate Reducing

- Agent $LiAlH_4CuJ$ / В.С. Ashby, R.A. Kovar // Inorg. Chem. -1977. -V.16. -№6. -P.1437-1440.
209. Кост, М.Е. Взаимодействие алюмогидрида лития с галогенидами переходных металлов / М.Е. Кост, А.И. Голованова // Изв. АН СССР. Сер. неорган. материалы. -1978. -Т.14. -№9. -С.1732-1733.
210. Wiberg, E. Uber die Umsetzung von Niob(V) -chlorid mit Lithiumalanat / E. Wiberg, H. Neumaier // Z. Anorg. Allgem. Chem. -1965. -B.340. -P.189-200.
211. Голованова, А.И. Взаимодействие галогенидов тантала с гидридоалюминатом лития в эфире / А.И. Голованова, М.Е. Кост, В.И. Михеева // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1973. -№7. -С.1448-1452.
212. Кост, М.Е. Взаимодействие пентахлорида ниобия с гидридоалюминатом лития в диэтиловом эфире / М.Е. Кост, А.И. Голованова // Журнал неорган. химии химии. -1977. -Т.22. -№4. -С.977-979.
213. Михеева, В.И. О гидридах церия / В.И. Михеева, М.Е. Кост // Журнал неорган. химии. -1958. -Т.3. -С.260-262.
214. Кост, М.Е. Получение гидридоалюмината иттрия / М.Е. Кост, А.И. Голованова // Журнал неорган. химии. -1977. -Т.22. -№3. -С.832-833.
215. Алюмо-борогидриды редкоземельных металлов / М.С. Пулатов, В.К. Маруфи, А. Бадалов, У.М. Мирсаидов. – Душанбе, 1990. - 38 с. - Деп. в ВИНТИ Ред. ж. Изв. АН ТаджССР, сер. физ.-мат., хим. и геол. наук, 03.04.1990, с. 1766-1790.
216. Получение алюмогидрида редкоземельных металлов / М.С. Пулатов, В.К. Маруфи, Т.Х. Алиханова, А. Бадалов // Докл. АН ТаджССР. -1990. -Т.33. -№7. -С.457-460.
217. Мирсаидов, У.М. Комплексная переработка бор- и алюмосиликатных руд Таджикистана / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов. – Душанбе: Дониш, 2013. - 115 с.
218. Мирсаидов, У.М. Особенности процесса хлорного разложения бор- и алюмосиликатных руд / У.М. Мирсаидов, Э.Д. Маматов, Х.С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 2013. -75 с.

219. Михеева, В.И. Растворимость в системах $\text{KBH}_4\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{KBH}_4\text{-KOH-H}_2\text{O}$ / В.И. Михеева, М.С. Семевохина // Журнал неорган. химии. -1963. -№2. -С.439-446.
220. Авакумов, Е.Г. Механические методы активации химических процессов / Е.Г. Авакумов. –Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1979.
221. Бушуев, Л.П. О конструировании и применении планетарных центробежных мельниц / Л.П. Бушуев // Горный журнал. -1960. -№2. –С.17-20.
222. Термическое разложение и термодинамические свойства борогидридов щелочных металлов / А. Бадалов, М. Икромов, Б.А. Гафуров, М. Исломова: тез. докл. 2-ой Междунар. конф. «ВОМ-98». – Донецк: ДонГТУ, 1998. -С.113.
223. Термодинамические свойства координационных боро- и алюмогидридных соединений элементов IA-IIIА периодической системы / А. Бадалов, М. Икромов, Д.Т. Исоев и [др.]: межвузов. сб. науч. трудов «Координационные соединения и аспекты их применения». – Душанбе, ТГНУ, 1999. -№3. -С.62-65.
224. Анализ термической устойчивости комплексных алюмогидридов элементов IA и IIА групп / А. Бадалов, М. Исломова, Д.Т. Исоев и [др.]: тезисы юбилейной научно-практической конф., посвящ. 40-летию химического факультета Таджикского государственного национального университета. - Душанбе, 1999. -С.49-50.
225. Термические и термодинамические характеристики тетра- и гексагидроалюминатов и тетрагидроборатов рубидия и цезия / А. Бадалов, М. Икромов, Б. Гафуров, Д.Т. Исоев: тез. докл. Международ. конф. «Благородные и редкие металлы». - Донецк, 2000.
226. Водородная энергетика: термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидридных соединений элементов IA и IIА подгрупп / А. Бадалов, М.С. Исломова, Д.Т. Исоев и [др.]: материалы научного симпозиума «Актуальные проблемы спектроскопии». – Душанбе, Таджикский государственный национальный университет, 2001. -С.66-68.
227. Гордон, А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. –М.: Мир, 1976. – 541 с.

228. Термические константы веществ. Справочник. Вып.Х, ч.1. – М.: АН СССР, ВИНТИ, ИВТ, 1991. – 229 с.
229. Термические константы веществ. Справочник. Вып.Х, ч.2. – М.: АН СССР, ВИНТИ, ИВТ, 1991. – 441 с.
230. Киреев, В.А. Методы практических расчетов в термодинамических химических реакциях / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1975. -535 с.
231. Карапетьянц, М.К. Основы термодинамических констант неорганических и органических веществ / М.К. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. –М.: Химия, 1968. – 470 с.
232. Антонова, Н.М. Свойства гидридов металлов. Справочник / Н.М. Антонова. – Киев: Наукова думка, 1975. – 127 с.
233. Шпильрайн, Э.Э. Гидрид лития. Физико-химические и термодинамические свойства / Э.Э. Шпильрайн, К.А. Якимевич. –М.: Изд-во стандартов. ГССД, 1972. – 106 с.
234. Наумов, Г.Б. Справочник термодинамических величин / Г.Б. Наумов, Б.Н. Рыженко, И.Л. Ходаковский И.Л.. – М.: Атомиздат, 1971. – 240 с.
235. Бадалов, А. Системный анализ термодинамических характеристик бинарных и комплексных боро- и алюмогидридов элементов IА группы / А. Бадалов, У. Мирсаидов: тез. докл. Междунар. научно-практической конф. «Перспективы развития науки и образования в XXI веке». - Душанбе, Таджикский технический университет, 2004.
236. Бадалов, А. Методологические проблемы химии гидридов бора и алюминия / А. Бадалов, У.М. Мирсаидов, Б.А. Гафуров // Докл. АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№11-12. –С.29-33.
237. Методы физико-химического анализа в химии алюмогидридов металлов / А. Бадалов, Б.А. Гафуров, М.С. Исламова, У.М. Мирсаидов // Докл. АН Республики Таджикистан. -2005. -Т.48. -№11-12. -С.34-39.
238. Mirsaidov, U.M. Physical and chemical bases metal of Hyoridae sin sinthesis / U.M. Mirsaidov, A. Badalov: NATO Sciencefor Peace and Security Series-C Envevomental Security. – 2008. В.v.p. 123-126.

239. Карапетьянц, М.К. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств / М.К. Карапетьянц. – М.: Наука, 1965. – 401 с.
240. Термические константы веществ. Справочник. Вып.2, ч.1. – М.: АН СССР, ВИНТИ, ИВТ, 1978. -527 с.
241. Сарнер, С. Химия ракетных топлив / С. Сарнер. – М.: Мир, 1969. -488 с.
242. Бадалов, А. Термодинамические свойства борогидрида кальция / А. Бадалов, М. Икрамов, Б. Гафуров: тез. докладов Международной конференции, посвящ. 40-летию Таджикского технического университета. -Худжанд, 1996. -С.43.
243. Термическая десольватация и разложение тетрагидрофуранатов борогидридов магния, кальция и стронция / А. Бадалов, А.Р. Курбанов, А. Хаитов и [др.] // Докл. АН Республики Таджикистан. -1995. -Т.38. -№3/4. - С.31-35.
244. Сравнительный расчет теплоемкости борогидридов элементов IIА группы / А. Бадалов, Ш. Нуритдинов, Б. Гафуров, М. Икрамов // Докл. АН Республики Таджикистан. -1996. -Т.39. -№1/2. -С.58-60.
245. Термодинамические характеристики процессов десольватации и термического разложения борогидридов / А. Бадалов, Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, М.С. Исламова: материалы XVI Международ. конф. по химической термодинамике в России. -Суздаль, 2007.
246. Термическая устойчивость и термодинамические свойства тристетрагидрофуранатов борогидридов магния, кальция и стронция / Б.А. Гафуров, М. Икрамов, А. Бадалов, У.М. Мирсаидов // Докл. АН Республики Таджикистан. -1996. -Т.39. -№1-2. -С.55-57.
247. А.с. 1058874 СССР. Способ десольватации борогидридов редкоземельных металлов / А.Курбонбеков, У.Мирсаидов, М.Хикматов, Х.Алиев (СССР).
248. Мирсаидов, У.М. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики борогидридов металлов / У.М. Мирсаидов, Б.А. Гафуров, А. Бадалов. – Душанбе: Дониш, 2014. – 107 с.

249. Мирсаидов, У.М. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики простых и комплексных гидридов редкоземельных металлов / У.М. Мирсаидов, Б.А. Гафуров, А. Бадалов. -Душанбе: Дониш, 2014. – 84 с.
250. Энтальпия и теплоёмкость гексаборида лантана при температурах 1100-1200 К / А.Я. Капырина, В.Н. Проленский, В.А. Тимофеев и [др.] // Теплофизика высоких температур. -1968. –Т.6. –Вып.1. –С.193-195.
251. Гордиенко, С.П. Исследования термодинамических свойств гексаборида лантана / С.П. Гордиенко, С.А. Гусева, В.В. Фесенко // Теплофизика высоких температур. -1968. –Т.6. –Вып.5. –С.821-823.
252. Гордиенко, С.П. О составе пара и теплотах испарения гексаборидов церия, самария, гадолиния и тербия / С.П. Гордиенко, В.В. Фесенко, В.В. Фенечка // Журнал физической химии. -1966. –Т.6. –Вып.4. –С.3092-3095.
253. Зефилов, А.П. Термодинамические свойства неорганических веществ / А.П. Зефилов и [др.]. –М.: Атомиздат, 1965. -458 с.
254. Тимофеев, В.А. Стандартная теплота образования окислов и гексаборидов редкоземельных элементов / В.А. Тимофеев, Е.Н. Тимофеева // Журнал физической химии. -1966. –Т.11. –Вып.6. –С.1233-1236.
255. Самсонов, Г.В. Бориды / Г.В. Самсонов, Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов. – М.: Атомиздат, 1975. -161 с.
256. Прилепский, В.Н. Энтальпия и теплоемкость гексаборидов европия, неодима, самария при 300-1300 К / В.Н. Прилепский, Е.Н. Тимофеева, В.А. Тимофеев, А.Я. Трубицын // Известия АН СССР. -1970. –Т.6. -№11. –С.2069.
257. Полуэктов, Н.С. Корреляционный анализ в физико-химии соединений трёхвалентных ионов лантаноидов / Н.С. Полуэктов, С.Б. Мешкова, Ю.В. Коровин, И.И. Оксиненко // Докл. АН СССР. -1982. –Т.266. -№5. –С.1157-1160.
258. Мешкова, С.Б. Гадолиниевый излом в ряду трёхвалентных лантаноидов / С.Б. Мешкова, Н.С. Полуэктов, З.М. Топилова, М.М. Данилкович // Координационная химия. -1986. -Т.12. -Вып.4. -С.481-484.

259. Бадалов, А. Системный анализ термодинамических характеристик переходных оксидов лантаноидов / А. Бадалов, У.М. Мирсаидов, Б.А. Гафуров и [др.]: материалы 4-ой Междунар. конф. «Благородные и редкие металлы». - Украина, ДонНГУ, 2003. -С.549-551.
260. Хамидов, Ф.А. Сравнительный анализ термодинамических характеристик оксидов лантаноидов (III) и актиноидов (III) / Ф.А. Хамидов, У.М. Мирсаидов, А. Бадалов А. // тез. докл. XXVI Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии. -Россия, Казань, 2014. -С.448.
261. Закономерности в изменениях термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, А. Бадалов и [др.]: материалы XIV Междунар. конф. по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-13). –Россия, СПбГПУ, 2013. -С.54.
262. Термодинамическая устойчивость борогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, Д.Х. Насруллоева, М. Исломова: материалы XIX Междунар. конф. по химической термодинамике в России. -Москва, МГУ, 2013. -С.99.
263. Энергия кристаллической решетки комплексных борогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, Д.Х. Насруллоева, Мирсаидов И.У. и [др.] // Докл. АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.54. -№3. -С.216-221.
264. Энергия кристаллической решетки комплексных тетрагидроалюминатов лантаноидов / А. Бадалов, Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов и [др.] // Республиканская научно-практическая конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». - Душанбе, ТТУ, 2011. -С.27-29.
265. Thermal stability and Thermodynamic properties of tris tetrahydrofuranates lanthanide borohydrides / A. Badalov, B.A. Gafurov, I. Khakerov, I.U. Mirsaidov // Internation Journal of Hydrogen Energy. -2011. -V.36. -Iss.1. P.1217-1219.
266. Термодинамические характеристики борогидридов лантанидов / У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, Б.А. Гафуров, М.С. Исломова // XVII Междунар.

- конф. по химической термодинамике в России (RCCT-2009). -Казань, 2009. - С.115.
267. Термохимические характеристики борогидридных соединений лантаноидов / А. Бадалов, Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов и [др.] // Журнал физической химии. -2014. –Т.89. –С.1103-1107.
268. Simulating the Synthesis and Thermodynamic Characteristic of the Desolvation of Lanthanide Borohydride tris-Tetrahydrofuranates / В.А. Gafurov, I.U. Mirsaidov, D.H. Nasrulloeva, A. Badalov // Russian Journal of Physical Chemistry A. -2013. -Vol.87. -№10. -P.1601-1606.
269. Моделирование синтеза и термодинамические характеристики процесса десольватации тристетрагидрофуранатов борогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, А. Бадалов, И.У. Мирсаидов, Д.Х. Насруллоева // Журнал физической химии. -2013. –Т.27. -№10. –С.1610-1635.
270. Мирсаидов, У.М. Борогидриды редкоземельных металлов с тетрад-эффектом: проявление при определённых термодинамических характеристиках / У.М. Мирсаидов, Б.А. Гафуров, А. Бадалов // Известия АН Республики Таджикистан. -2014. -№2(155). –С.19-25.
271. Вест, А. Химия твёрдого тела. Теория и приложения / А. Вест. -Ч.1.- М.: Мир, 1988. -555 с.
272. Новиков, Г.И. Основы общей химии / Г.И. Новиков. - М.: Высшая школа, 1988. -431 с.
273. Урусов, В.С. Энергетическая кристаллохимия / В.С. Урусов. -М.: Наука, 1975. -335 с.
274. Ормонт, Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. -М.: Высшая школа, 1973. -234 с.
275. Борн, М. Динамическая теория кристаллических решеток / М. Борн, Хуан Кунь. -М.: ИЛ, 1958. -131 с.
276. Дымова, Т.Н. Энергия кристаллической решетки алюмо- и борогидридов металлов IA и IIA групп / Т.Н. Дымова // Изв. АН СССР. Серия химия. -1973. -№12. –С.2661-2668.

277. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – М.: Современная школа, 2005. – 608 с.
278. Жарский, И.М. Физические методы исследования в неорганической химии / И.М. Жарский, Г.И. Новиков. – М.: Высшая школа, 1988. – 271 с.
279. Ионова, Г.В. Закономерности изменения свойств лантанидов и актинидов / Г.В. Ионова, В.Г. Вохмин, В.И. Спицын. – М.: Наука, 1990. – 240 с.
280. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения / В.Г. Панюшкин, Ю.А. Афанасьев, Е.И. Хапаев и [др.]. – Ростов: Изд-во Ростовского ун-та, 1980. – 296 с.