

Ба ҳуқуқи дастнавис



ҲАКЁРОВ Ибодулло Зувайдуллоевич

**АСОСҲОИ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗИ МЕХАНИКОХИМИЯВИИ
БОРО – ВА АЛЮМОГИДРИДҲОИ МЕТАЛЛҲОИ НОДИРЗАМИНИИ
ЗЕРГУРҶҲИ ИТРИЙӢ ВА ХОСИЯТҲОИ ТЕРМОДИНАМИКИИ
ОНҲО**

05.17.02 – технологияи унсурҳои нодир, пошхӯранда ва радиоактивӣ

АВТОРЕФЕРАТИ

рисола барои дарёфти дараҷаи илмии
номзади илмҳои техникӣ

Душанбе - 2018

Диссертатсия дар Агентии амнияти ядрой ва радиатсионии Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон иҷро карда шудааст.

- Роҳбарони илмӣ:** **Бадалов Абдулхайр Бадалович**
доктори илмҳои химия, профессори кафедраи химияи умумӣ ва ғайриорганикии ДТТ ба номи академик М.С. Осимӣ, узви вобастаи АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон.
- Муқарризони расмӣ** **Гафуров Бобомурод Абдукаххорович**
номзади илмҳои техникӣ, проректори корҳои илмӣи Донишгоҳи давлатии тиббии Хатлон.
- Азизқулова Оначон**
доктори илмҳои химия, профессори, кафедраи химияи ғайриорганикии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон.
- Самиҳов Шонавруз Раҳимович**
номзади илмҳои техникӣ, мудирӣи озмоишгоҳи «Ғанигардонии маъдан»-и Институти химия ба номи В.И.Никитини АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон.
- Муассисаи пешбар:** кафедраи илмҳои табиӣи Донишкадаи кӯҳи-металлургии Тоҷикистон.

Ҷимоя «30» май соли 2018, соати 11 дар ҷаласаи Шӯрои диссертатсионии 6D.КOA-007 назди Институти кимиёи ба номи В.И. Никитини АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон баргузор мегардад.
Суроға: 734063, г.Душанбе, кӯч. Айни 299/2
E-mail: z.r.obidov@rambler.ru

Бо матни пурраи диссертатсия дар китобхонаи илмӣ ва сомонаи интернетии Институти кимиёи ба номи В.И. Никитини АИ Ҷумҳурии Тоҷикистон шинос шудан мумкин аст.

www.chemistry.tj

Автореферат дар санаи «___» _____с.2018 аз рӯи феҳристи пешниҳодшуда, ирсол карда шудааст.

Котиби илмӣ

шӯрои диссертатсионӣ,

доктори илмҳои химия, дотсент



Обидов З.Р.

ТАВСИФИ УМУМИИ ДИССЕРТАТСИЯ

Муҳимияти мавзӯ.

Металлҳои нодирзаминӣ (МНЗ) ва пайвастагиҳои онҳо дар бисёр соҳаҳои техника дар металлургия, саноати кимиёвӣ, машинасозӣ, техникаи атомӣ, асбобсозӣ, радиоэлектроника ва дигар хеле васеъ татбиқ гаштаанд. Онҳо дар саноати кимиёвӣ (дар истеҳсоли ранг, лак, пигментҳо) истифода мешаванд; дар саноати нафт чун катализатор хизмат менамоянд; дар истеҳсоли оҳан ва ҳулаҳои махсус, маводҳои тарканда ба сифати фурубарандагони нейтронҳо истифода мешаванд. Шишаи дар асоси онҳо сохташуда хусусиятҳои муҳим доранд: шаффофнокии баланд ба рушноӣ, қавиятноки ба гармӣ ва кислотаҳо доранд, метавонанд шуҳои ултрабунафшро фуру баранд ва шуҳои инфрасурхро гузаронанд. Металҳои нодирзаминӣ дар оптоэлектроника ҳангоми сохтани унсурҳои лазерӣ ва дигар унсурҳои оптикӣ ҷаъол ва ғайрихаттӣ ба сифати пайвастагиҳои монокристалӣ истифода бурда мешаванд. Пайвастагиҳои дар асоси неодим, самария, эрбия, иттрия, европия бо $Fe-B$ сохта шудаанд, ки нисбат ба ферропайвастагиҳои оддӣ дорои қувваи баланди магнитнамоӣ ва хосиятҳои магнити рекордӣ дошта, дар асоси онҳо сохтани магнитҳои доимии тавононашон ниҳоят баланд имконпазир мебошанд.

Дар байни пайвастагиҳои МНЗ борогидридҳои МНЗ бо формулаи умумии $Ln(BH_4)_3$ маъқеи махсусро ишғол менамоянд. Борогидридҳои комплекси МНЗ хеле қобилияти баланди реаксиядароӣ дошта барандаи самараноки гидроген мебошанд. Онҳо ба сифати манбаи гидроген, катализатор ва барқароркунандагони ҷаъол дар раванди полимершавӣ, ҳангоми ҳосилнамоии пӯшакҳои пардагӣ (пленочные покрытие) ва нимноқилҳои гуногун истифода мебаранд.

Ҷуноиши баланди энергетикӣ ба имконияти истифодабарии борогидридҳои МНЗ ба сифати иловаи қисмҳои сӯзишвории саҳти рақети мусоидат менамоянд. Чун барандагони гуруҳи BH_4 , борогидридҳои МНЗ барои ҳосил намудани борогидридҳои болоии МНЗ истифода мешаванд. Онҳо инчунин ба сифати реагентҳо дар таҳлили кимиёвӣ истифода шуданашон мумкин аст.

Аз борогидридҳои МНЗ хосиятҳои физикӣ-кимиёвии зергуруҳи серий ҳуб, вале борогидридҳои зергуруҳи иттрий нокифоя омӯхта шудаанд.

Мақсади таҳқиқот тақмил додани раванди синтези боро- ва алюмогидридҳои зергуруҳи иттрийи қатори МНЗ бо усули механоқимиёвӣ, муайян намудани шартҳои ҳосилнамоии боридҳои МНЗ онҳо; омӯختани хосиятҳои термодинамикии баъзе борогидридҳои МНЗ-и зергурӯҳи иттриевӣ; муқаррар намудани қонунияти тағйирёбии хосиятҳои термодинамикии пайвастагиҳои омӯхташуда мебошад.

Натиҷаҳои асосии кор. Шартҳои мусоиди синтези зергурӯҳи итриевии $-Ln(BH_4)_3$ ($Ln = Gd, Dy, Er, Tm, Yb, Lu$) борогидридҳои лантаноидҳои десолватсияшуда ва баъзе алюмогидридҳои ин металлҳо муайян шудаанд.

Фосилаи температуравӣ, схемаи кимиёвӣ, характеристикаҳои термодинамикии раванди таҷзияшавии ҳарорати борогидриди лантаноидҳои ҳосилкардашуда муайян карда шудаанд. Шартҳои ҳосилкунии три- ва гексаборидҳои зергурӯҳи итриевии лантаноидҳо хангоми таҷзияи термикии борогидридҳо муайян карда шудаанд. Дар тағйирёбии характеристикаҳои термодинамикии зергурӯҳи итриевии борогидридҳои МНЗ қонуният муқаррар карда шудаанд.

Навоварии илмӣ.

Бо истифодабарии усули механокимиёвӣ синтези борогидридҳои МНЗ бо формулаи умумии $Ln(BH_4)_3$ ($Ln = Gd, Dy, Er, Tm, Yb, Lu$) анҷом дода шудааст. Барои як қатор алюмогидридҳои МНЗ шартҳои ҳосилшавӣ қор карда муқаррар шудаанд. Таҷзияи зергурӯҳи итриевии МНЗ омӯхта шуда схемаи кимиёвии он пешниҳод гардидааст. Характеристикаҳои термодинамикии раванди вайроншавии борогидҳои МНЗ муайян шудаанд. Бо таҷзияи термикии борогидридҳои металҳои муофиқ три- ва гексабориди зергурӯҳи итриевии МНЗ ҳосил карда шудаанд. Қонуният дар тағйирёбии характеристикаҳои борогидридҳои МНЗ-и зергурӯҳи итриевӣ ошқор карда шудааст.

Моҳияти амалӣ.

Қиматҳои ҳисобкардашудаи характеристикаҳои термодинамикии борогидридҳои МНЗ-и зергурӯҳи итриевӣ маълумотҳои дар бонки бузургҳои термодинамикӣ бударо доир ба моддаҳои алоҳида ғанӣ мегардонад; барои синтези мақсадноки пайвастагиҳои гидриди нав мусоидат менамояд, миқдори гидридҳои ба мақсадҳои амалӣ дар соҳаҳои васеъ истифодашавандаро афзун менамояд.

Шартҳои мусоидтарини ҳосилкунии борогидридҳои МНЗ даръёфт карда шудаанд, ки дар соҳаҳои гуногуни илм, масалан, дар энергетикаи атомӣ баҳри ҳифзи аз нейтронҳо метавонанд истифода шаванд.

Патенти хурди Ҷумҳурии Тоҷикистон гирифта шудааст.

Натиҷаҳои асосии ба ҳимоя пешниҳодшаванда:

- асосҳои технологии ҳосилкунии $Ln(BH_4)_3$ бо усули механокимиёвӣ, ки $Ln = Gd, Dy, Er, Tm, Yb, Lu$ мебошад;

- асосҳои технологии ҳосилкунии алюмогидридҳои гадолиний ва эрбий дар муҳити диглим;

- асосҳои технологии синтези борогидридҳои МНЗ зергурӯҳи итриевӣ;

- натиҷаҳои таҳқиқоти хосиятҳои физикавӣ-кимиёвии зергурӯҳи борогидридҳои МНЗ-и итриевӣ (тавсироти термодинамикӣ, устувории термикӣ, натиҷаҳои ИК-спектроскопия);

- қонунияти тағйирёбии характеристикаҳои термодинамикии борогидридҳои МНЗ зергурӯҳи итриевӣ.

Интишор:

Натиҷаҳои қор дар 16 нашр инъикос ёфтаанд, аз ҷумла 4 мақола дар маҷаллаҳои аз тарафи КОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон эътирофшуда, як мақола дар маҷаллаи байналмилалӣ «International Journal

of Hydrogen Energy» (ИМА) ва дар маводҳои 11 конфронси сатҳи байналмилалӣ (4) ва ҷумҳуриявӣ (6).

Як патенти хурди ҶТ гирифта шудааст (2015, № ТҶ 741).

Тавсиби кор;

Натиҷаҳои асосии кори диссертатсионӣ дар конфронси илмии зерин пешниҳод ва муҳокима гаштаанд:

А) байналмилалӣ:

XI International Conference the Hydrogen Materials Sciences and chemistry of carbon Nanomaterials (Yalta-Crimea, Ukraine, 2009);

XVIII Конфронси байналмилалӣ «Химическая термодинамика в России» (Самара, 2011); 11 Конфронси байналмилалӣ «Сахаровские чтения - 2011. Экологические проблемы XXI века» (Минск, Беларусия, 2011); XIX

Конфронси байналмилалӣ оид ба термодинамикаи кимиёвӣ дар Россия (Москва, 2013); 7 International Conference on Rare Earth Development and Application (ICRE-2013) (Ganzhou city, Jiangxi province, China, 2013);

Конфронси илмӣ-амалӣ Умумироссиягӣ бо иштироки байналмилалӣ (Тюмень, ТюмГНГУ, 2015); Конфронси байналмилалӣ илмӣ-амалӣ,

бахшида ба 1150 солагии олими тоҷику форс Абу Бакр Муҳаммад ибни Закариёи Розӣ (Душанбе, Институт кимиёи АИ ҶТ, 2015); VIII Конфронси

байналмилалӣ илмӣ-амалӣ «Перспективы развития науки и образования», бахшида ба 25 солагии Истқлолияти давлатии Ҷумҳурии Тоҷикистон

Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осимӣ (Душанбе, 2016); XV Конфронси байналмилалӣ оид ба таҳлили термикӣ ва

калориметри дар Россия (RTAC-16) (Санкт-Петербург, СПбГПУ, 2016);

Б) ҷумҳуриявӣ:

VI, XIV хониши Нумоновӣ (Душанбе, Институт кимиёи АИ ҶТ, 2009, 2017; конфронси ҷумҳуриявӣ илмӣ-амалӣ «Современные проблемы химии,

химической технологии и металлургии» (Душанбе, Донишгоҳи техникии Тоҷикистон (ДТТ), 2009; Агентии амнияти ядрои ва радиатсионии АИ ҶТ

(2010).

Саҳми шахсии муаллиф дар гузаронидани синтези пайвастагиҳои боро-

ва алюмогидридҳои МНЗ зергурӯҳи иттриевӣ, инчунин дар омӯختани характеристикаҳои термодинамикии онҳо, дар татбиқи усулҳои

эксперименталӣ ва ҳисоббарорӣ баҳри ба даст даровардани мақсадҳои пешбинишуда, дар коркард, таҳлил ва хулосабардории натиҷаҳои

корҳои эксперименталӣ ва ҳисобии ба даст овардашуда, инчунин дар нашри онҳо; дар тасвия ва тартибдиҳии мазмун ва хулосаҳои асосии

диссертатсия гузошта шудааст.

Ҳаҷм ва сохтори кор. Кори диссертатсионӣ аз се боб, натиҷаҳо, хулосаҳо ва руйхати адабиётҳо иборат аст. Диссертатсия дар 109 саҳифаи хуруфчини компютерӣ, аз ҷумла 19 ҷадвал, 37 расм ва 119 номгӯи манбаҳои адабиёт баён карда шудааст.

2. МУНДАРИҶАИ АСОСИИ КОР

Дар муқаддима муҳимнокии мавзӯи таҳқиқшаванда, дараҷаи коркард шудани он асоснок шудааст, мақсад ва масъалаҳои кор муқаррар шудаанд. Навовариҳои илмӣ, аҳамияти назариявӣ ва амалии кор, усулҳои таҳқиқот, натиҷа ва ҳулосаҳои ба ҳимоя пешниҳодшаванда баён карда шудаанд; баҳодиҳии дараҷаи эътимоднокии гузаронидашуда натиҷаҳои тавсибии кор оварда шудаанд.

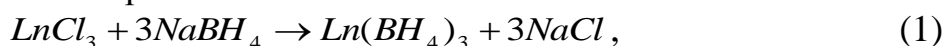
Дар боби якуми диссертатсия шарҳи маълумотҳои адабиётӣ доир ба тарзҳои асосии ҳосилнамоӣ, хarakterистикаҳои физикавӣ-кимиёвии МНЗ ва пайвастагиҳои боро- ва алюмогидридҳои онҳо оварда шудаанд. Маълумотҳо оид ба хосиятҳои термиковии пайвастагиҳои комплекси нитрогендори борогидридҳои МНЗ-и зергуруҳи иттриевии бо усули термогравиметрия ҳосил шуда ва хосиятҳои термодинамикии онҳо баён шудаанд. Хусусиятҳои синтези алюмогидридҳои МНЗ ва баъзе тавсиротҳои онҳо муҳокима шудаанд. Доир ба шарҳи маълумотҳои адабиётӣ ҳулоса бароварда, вазифаҳои кори диссертатсионии мазкур пешниҳод шудаанд.

Дар боби дувум маълумот оид ба хусусияти кор бо гидридҳои комплекси МНЗ, бо усули механокимиёвӣ ҳосил намудани гидридҳо, истифодабарии усулҳои таҳқиқоти физикавӣ-кимиёвӣ ва схемаи принципалии технологияи ҳосилкунии боро-ва алюмогидридҳои МНЗ оварда шудаанд.

Дар боби сейум натиҷаҳои таҷрибаҳо оид ба омузиши хосиятҳои физикавӣ-кимиёвӣ ва термодинамикии борогидридҳои МНЗ-и зергуруҳи иттриевӣ оварда шудаанд. ИК-спектри пайвастагиҳои ҳосилшуда, усулҳои ҳосилкунии три- ва гексабориди лантаноидҳои зергуруҳи иттриевӣ ҳангоми ҷудошавии термиковии борогидридҳо оварда шудаанд. Схемаи раванди десолвататсия ва таҷзияи термиковии пайвастагиҳои комплекси дар шароити мувозинатӣ оварда шудаанд.

2.1. Ҳосилкунии зергуруҳи иттрии борогидридҳои МНЗ бо усули механокимиёвӣ

Раванди синтези борогидридҳои МНЗ-и зергуруҳи иттриевӣ, пуркунии реакторҳо, дар осиеби марказгурез коркард кардани омехтаҳои реаксионӣ, инчунин омодагии намунаҳо барои таҳқиқот дар дастгоҳи ҳавоногузар ва дар муҳити гази инертӣ гузаронида шудаанд. Талабот оид ба кор бо моддаҳои саҳти гигроскопикӣ ва осон оксидшаванда риоя карда шудаанд. Синтез дар осиебҳои куравии сайёравӣ (расми 1) ва марказгурез (расми 2) бо муодилаи асосии зерин



(дар ин ҷо Ln =МНЗ) амалӣ карда шудаанд.

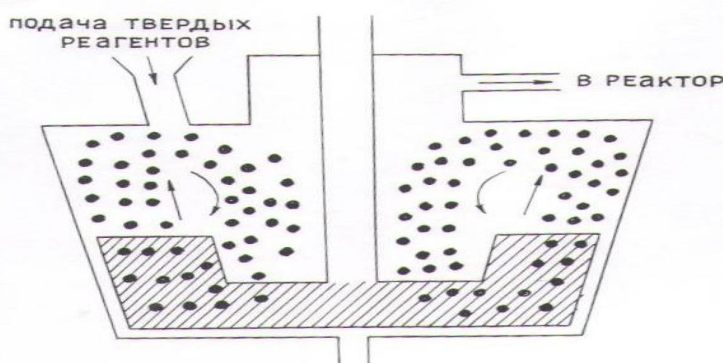
Ҳангоми истифода намудани осиеби куравии сайёравӣ барои коркарди хоҳаҳо, дар раванди майдакунӣ дар моддаҳо тағйирёбии сохторӣ мушоҳида карда мешавад. Модда қобилиятнокии баланди реаксионӣ мегирад, дар он

маҷмуи нуқсонҳои сатҳи пайдо мешаванд. Дар раванди коркарди якҷанд моддаҳо дар байни онҳо реаксияи кимиёвӣ мегузарад. Вале барои ба вуқӯъ омадани реаксияҳои механоқимиёвӣ зарур аст, ки ба хока миқдори муайяни энергияи механикӣ дода шавад.

Омехтаи борогидриди натрий бо хлориди лантаноидҳо 20-30 дақиқа бо усули механикӣ коркард шуд. Таҳлили унсурии кимиёвии пайвастагиҳои комплекси боро- алюмогидридҳои МНЗ гузаронида шуданд. Дар ҷадвали шартҳои синтез ва натиҷаҳои таҳлили борогидридҳои МНЗ-и зергурӯҳи иттриевӣ оварда шудаанд. Синтези гидридҳои комплекси дар осиебҳои марказгурез (ҷадвали 1) ва сайёравӣ (ҷадвали 2) иҷро карда шуданд.



Расми 1 – Осиеби куравии сайёравӣ.



Расми 2 Схемаи осиеби марказгурез.

Ҷадвали 1 – Таъсири мутақобилаи хлориди лантаноидҳо бо борогидриди натрий дар осиеби марказгурез.

№ таҷриба	Ғирифта шуд, г		Нисбати реагентҳо	Давомнокии раванд, дақ.	Таҳлили унсурии маҳсулот, %			Баромад, %	Пайвастагӣ
	$LnCl_3$	$NaBH_4$			Ln	B	H		
1	9,0	5,8	1 : 4,6	30	37,5	7,6	2,8	83,5	$Gd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$
2	29,0	10,2	1 : 7	30	39,3	8,9	3,2	86,9	$Er(BH_4)_3 \cdot 3TGF$
3	39,1	10,1	1 : 7	30	46,8	9,0	3,3	87,2	$Yb(BH_4)_3 \cdot 3TGF$
4	12,0	9,7	1 : 6,0	30	47,8	8,8	3,2	89,0	$Lu(BH_4)_3 \cdot 3TGF$

Ҷадвали 2 – Таъсири мутақобилаи хлориди лантаноидҳо бо $NaBH_4$ дар осиеби сайёравӣ

№ таҷриба	Ғирифта шуд, г		Нисбати реагентҳо	Давомнокии раванд,	Таҳлили маҳсулот аз рӯи	Баромад, %	Пайвастагӣ
	$LnCl_3$	$NaBH_4$					

				дак.	водроген, %		
1	30	18,0	1 : 3.85	10	3,2	84,1	$Gd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$
2	30	18,5	1 : 4.0	15	3,3	86,2	$Er(BH_4)_3 \cdot 3TGF$
3	30	18,5	1 : 4.0	20	3,2	84,5	$Yb(BH_4)_3 \cdot 3TGF$
4	30	17,8	1 : 3.75	30	1,1	87,4	$Lu(BH_4)_3 \cdot 3TGF$

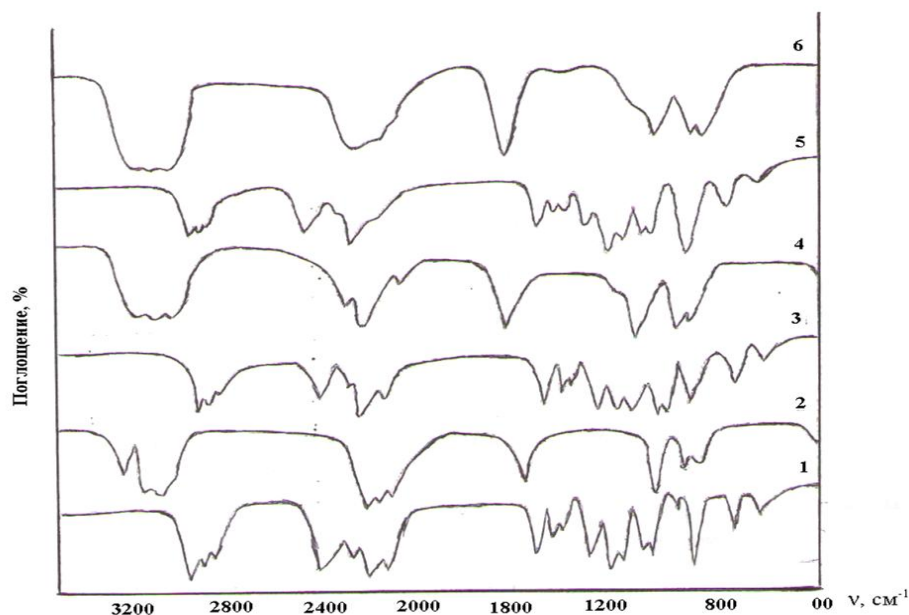
Бахри тахқиқи хосиятҳои физикавӣ-кимиёвӣ борогидридои МНЗ синтезшуда усулҳои таҳлили рентгенофазавӣ (бо ёрии дифрактометри ДРОН-2), инчунин ИК-спектроскопия (спектрофотометр SPECORD IP-75) истифода шудаанд. Спектрҳои ИК дар фосилаи дарозии мавҷи 400 то 4000 см⁻¹ гирифта шудаанд. Параметрҳои зергуруҳи иттиревіи борогидридҳои лантаноидҳои солватиронидашуда бо натиҷаҳои корҳои дигар хуб мувофиқат менамоянд.

Барои синтези борогидридҳои МНЗ-и зергуруҳи иттиреві мо инчунин дастгоҳи виброкуввагии тағмаи ИМСМХ СО РАН бо реактори 90см³ бо сарбории кураҳои оҳанӣ (50-299г.), бо басомади лапиши 23 Гтс, бо амплитудайи кураҳо 10 мм истифода бурда шудааст. Шартҳои ҳосилкунии борогидридҳои МНЗ-и зергуруҳи иттиреві дар чадвали 3 оварда шудаанд.

Чадвали 3 – Шартҳо ва натиҷаҳои таҷрибаҳои муқаррарии ҳосилкунии борогидридҳои МНЗ-и зергуруҳи иттиреві дар вибротдастгоҳ

Шартҳо		Борогидридҳо				
		<i>Gd</i>	<i>Yb</i>	<i>Dy</i>	<i>Tm</i>	<i>Lu</i>
Моддаҳои ибтидоӣ	MCl_3	3.0	3.0	4.7	6.0	4.0
	$NaBH_4$	1.92	3.20	3.10	5.50	3.22
	$\frac{MCl_3}{NaBH_4}$	1:4.5	1:4.5	1:4.6	1:5.1	1:5.8
Вақти синтеза (дак)		20	20	20	25	25
Баромади маҳсулот, %		83.2	80.5	66.0	77.1	89.1
Таҳлили маҳсулот баъд аз экс- траксии ТГФ, мас%	М	37.2	37.1	38.0	46.7	47.7
	В	7.5	7.5	7.6	8.9	8.8
	Н	2.8	2.7	2.8	3.3	3.2
	С	-	-	-	30.5	24.8
Таносуби атоми	М:В:Н	1:3:12	1:3.04:11.9	1:3:12	1:2.99:12	1:3:11.9
Таркиби маҳсулот		$Gd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$	$Yb(BH_4)_3 \cdot 3TGF$	$Dy(BH_4)_3 \cdot 3TGF$	$Tm(BH_4)_3 \cdot 3TGF$	$Lu(BH_4)_3 \cdot 3TGF$

Спектри ИК ТГФ-комплексҳои тетрагидроборатҳои гадолиний, тербий ва лютесий дар расмҳои 3 ва 4 оварда шудаанд. Бояд қайд намоем, ки ин спектрҳо аз ИК-спектрҳои тетрагидроборатҳои этилендиаминатҳо ва гидразинатҳои металлҳои мувофиқ фарқияти кулӣ доранд.



Расми 3 - Спектри ИК –и борогидридҳо:

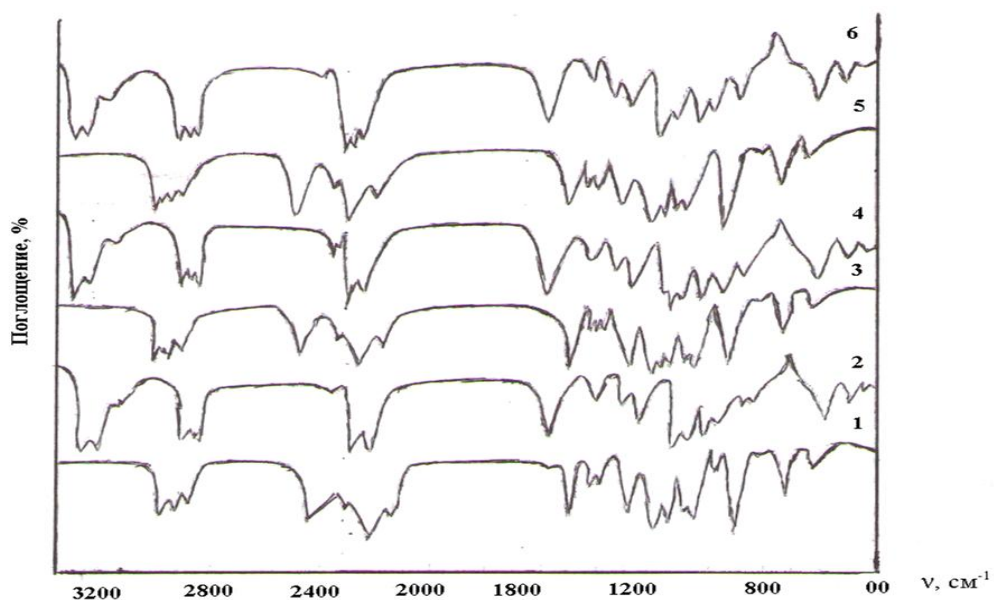
- 1 – $Er(BH_4)_3 \cdot 3TT\Phi$; 2 - $La(BH_4)_3 \cdot 4N_2H_4$; 3 – $Gd(BH_4)_3 \cdot 3TT\Phi$;
 4 - $Gd(BH_4)_3 \cdot 4N_2H_4$; 5 – $Lu(BH_4)_3 \cdot 3TT\Phi$; 6 - $Lu(BH_4)_3 \cdot 4N_2H_4$.

Дар спектрҳои ИК пайвастагиҳои комплекси нитрогендоштаи борогидридҳои таркибашон $Ln(BH_4)_3 \cdot 4L$ мавҷуд набудани полосаи характерноки ба қуввати фурӯбарӣ-синглет дар соҳаи аз 2450 то 2490 cm^{-1} , ки ба соҳаи лапишҳои валентӣ мувофиқ меоянд, ба қайд гирифта шудааст. Ин маълумот шаҳодат медиҳад, ки дар натиҷаи реаксия таъсири мутақобилаи аминагуруҳҳои нитрогендори лиганда бо атомҳои гидрогени «ҳалқагӣ» BH_4 -гуруҳ ба амал меоянд ва алоқаи «пулии» схемаи $B-N_{K}-NH_2$ ташкил мешаванд.

Алоқаи мазкур дар натиҷаи кӯчиши зичии электронҳо аз атомҳои «ҳалқагӣ»-и гидроген ба аминагуруҳҳо ташкил мешаванд, инчунин дар тамоми молекулаи тетрагидроборат, умуман, аз нав тақсимшавии зичии электронҳо ба вучуд меоянд.

Дар $Ln(BH_4)_3 \cdot 3TT\Phi$ -и металлҳои мувофиқ, дар фарқият аз комплексҳои нитрогендори таҳқиқгардида, полосаҳои фурубарӣ дар соҳаи аз 560 то 585 cm^{-1} -и бо координатаи М-В алоқаманд ба соҳаи аз 410 то 430 cm^{-1} мекучанд, ки ин аз таъсири пуршиддаттари мутақобилаи атомҳои лантаноидҳо бо BH_4^- лиганд шаҳодат медиҳад.

Натиҷаҳои ИК-таҳқиқоти $Ln(BH_4)_3 \cdot 3TT\Phi$, инчунин, лантаноидҳои гидразинатҳо ва этилендиаминатҳои нитрогендори синтезкардашуда дар мисоли борогидридҳои лантан, гадолиний ва лютесий изосохторнокии ин пайвастагиҳо бо пайвастагиҳои пештар маълуми $Ln(BH_4)_3$ шаҳодат медиҳанд.



Расми 4 – спектрҳои ИК:

1 – $Er(BH_4)_3 \cdot 3TGF$; 2 – $La(BH_4)_3 \cdot 4En$; 3 – $Gd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$;
 4 – $Gd(BH_4)_3 \cdot 4En$; 5 – $Lu(BH_4)_3 \cdot 3TGF$; 6 – $Lu(BH_4)_3 \cdot 4En$.

Аз сабаби наздик будани радиусҳои ионӣ, атомӣ ва ҳосияти лантаноидҳо дар маҷмӯъ, ба тамоми силсилаи пайвастагиҳои комплекси $Ln(BH_4)_3$ -ҳо навъи сохтори монанд, хусусиятнок ва характернок ва ҳамоҳанги BH_4 -лигандаҳо пешниҳод кардан мумкин аст. Дар ин маврид яке аз BH_4 -гурӯҳ бидентантӣ, вале ду гурӯҳи дигар тридентантӣ бо атомҳои МНЗ пайваст мешаванд.

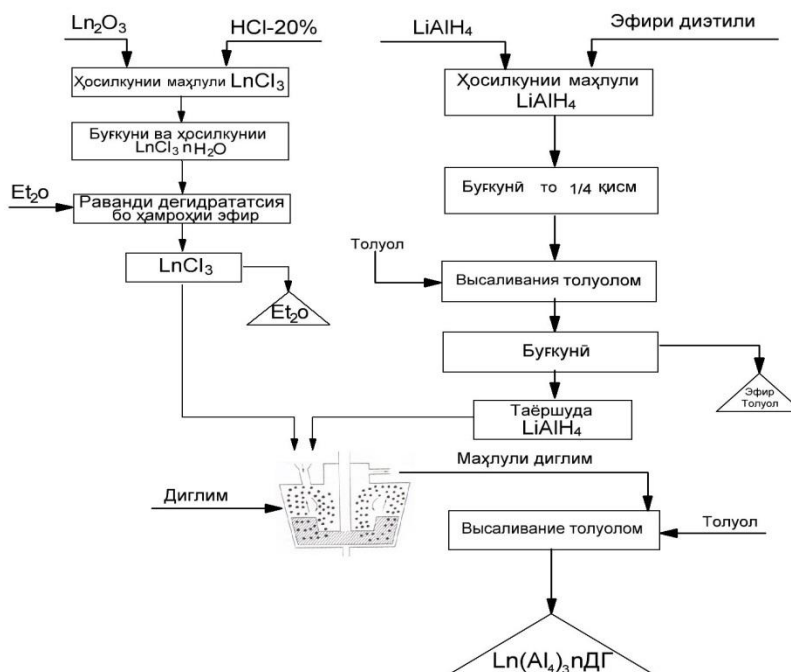
2.2. Ҳосилкунии алюмогидридҳои МНЗ-и зергурӯҳи иттриевӣ

Дар адабиёт доир ба алюмогидридҳои лантаноидҳо микдори нокифояи маълумот мавҷуд аст. Шартҳои синтези $Ln(AlH_4)_3 \cdot nL$ танҳо дар якҷанд қор тавсиф ёфтаанд. Зергурӯҳи иттриевии алюмогидриди лантаноидҳо, аз ҷумла гадолиний ва эрбий дар муҳити эфири диметиллии диэтиленгликол (диглим, ДГ) аз ҷониби мо ҳосил карда шудаанд. Температураи синтез дар ҳудуди -30 то $+15^\circ\text{C}$ нигоҳ дошта шудааст. Дар натиҷа алюмогидриди солватиронидашудаи алюмогидриди гадолиний ва эрбии таркибашон $Gd(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$ ва $Er(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$ синтез карда шудаанд. Мавҷудияти аниони AlH_4 -дар маҳсулоти синтезкардашуда бо басомадҳои характерноки фурӯбарӣ дар спектрҳои ИК тасдиқ шудааст.

2.3. Қоркарди схемаи принсипиалии технологияи ҳосилкунии алюмогидридҳои МНЗ

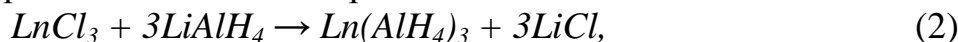
Барои қоркарди схемаи технологияи ҳосилкунии алюмогидридҳои МНЗ омодаسازی моддаҳои ибтидоӣ – $LiAlH_4$ ва $LnCl_3$ зурур аст. Схемаи принсипиалии технологияи қоркардшудаи ҳосилкунии алюмогидридҳои МНЗ

дар расми 6 оварда шудааст. Фарқи схемаи технологии коркардшудаи ҳосилкунии адюмогидридҳои МНЗ аз $Ln(BH_4)_3$ дар он мебошад, ки синтез бевосита дар муҳити диглим дар реактор мегузарад, чунки ҳангоми синтези сахтфазагӣ аз сабаби ноустувории алюмогидридҳои МНЗ $Ln(AlH_4)_3$ фавран вайрон мешавад.



Расми 5 - Схемаи принципалии технологии ҳосилкунии зергурӯҳи иттриевии алюмогидридҳои МНЗ бо усули механохимиёвӣ.

Инчунин ҳангоми синтези $Ln(AlH_4)_3 \cdot nDG$ раванди ҳосилкунии хлоридҳои МНЗ-и зергурӯҳи иттриевӣ бо усули муайян гузаронида мешавад. Барои тозакунии $LiAlH_4$ -ро дар эфери диэтилӣ маҳлул мекунем, қисман бӯғронӣ мекунем, ва толуол илова менамоем. Аз маҳлули эфир-толуолӣ алюмогидриди литийи тозакардашударо, ки дорои зиёда аз 98% моддаи асосӣ аст, ҷудо карда мегирем. Моддаҳои ибтидоии тозакардашударо ба реактор ҷойгир менамоем ва тибқи реаксия



дар муҳити диглим алюмогидридҳои МНЗ-и зергурӯҳи иттриевиро ҳосил мекунем. Аз маҳлулҳои диглимӣ бо роҳи бо толуол таъсиркунӣ солватҳои $Ln(AlH_4)_3 \cdot nDG$ -ро ҷудо мекунем.

2.4. Коркарди схемаи принципалии технологии ҳосилкунии борогидридҳои МНЗ-и зергурӯҳи итриевӣ бо усули механикохимиёвӣ

Барои ҷараён бахшидан ба раванди ҳосилшавии борогидридҳои МНЗ-и зергурӯҳи итриевӣ бо усули механохимиёвӣ бояд моддаҳои ибтидоӣ хуб омода карда шаванд. Ҳамаи равандҳо дар атмосфераи инертӣ гузаронида мешаванд.

Раванди ҳосилкунии моддаҳои ибтидоӣ хлоридҳои МНЗ ва борогидриди натрий дар раванди умумии технологӣ ба фрагментҳои алоҳида ҷудо карда шудаанд. Дар расми 6 схемаи принципалии технологияи ҳосилкунии зергуруҳи итриевии борогидридҳои МНЗ-и зергуруҳи итриевӣ бо усули механокимиёвӣ акс гардонда шудааст.

Схемаи технологӣ аз бо усули муайян оmodасозии хлоридҳои бе оби МНЗ-и зергуруҳи итриевӣ иборат аст. Хлоридҳои беоби МНЗ, ки дар таркибашон зиёда аз 99% моддаи асосиро доранд, ба реактор дохил карда мешаванд.

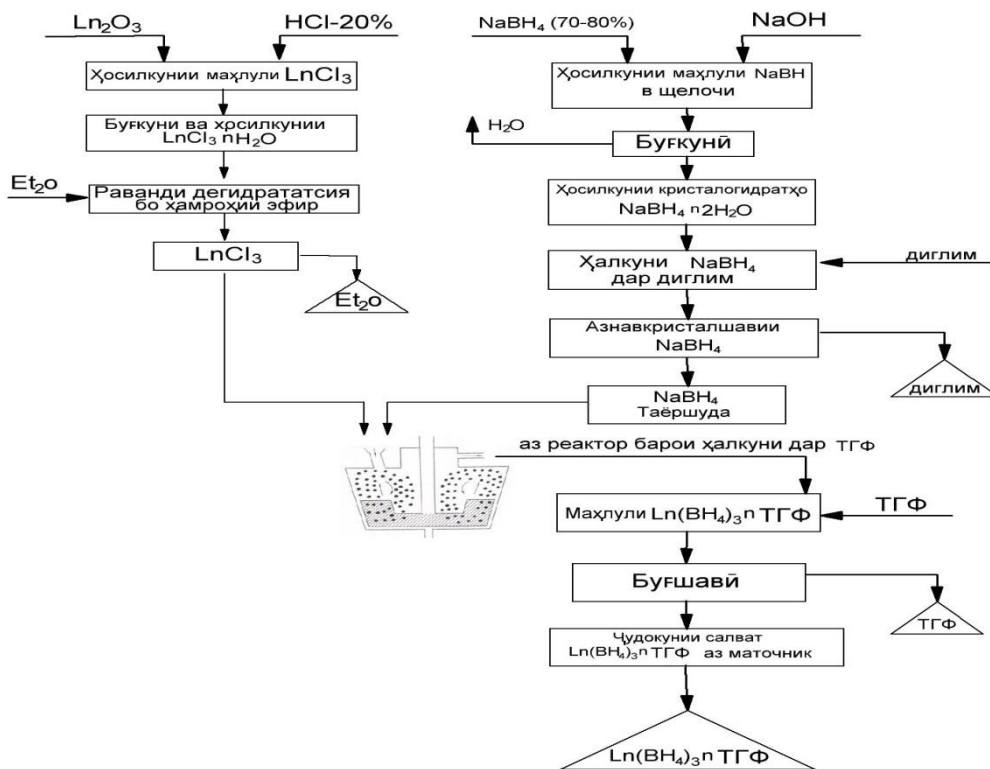
Борогидридҳои натрийро инчунин аз ғашҳо тоза бояд кард. Дар марҳилаи якум бо роҳи ҳалкунии борогидриди натрий дар маҳлули гидрооксиди натрий кристаллогидриди $NaBH_4 \cdot nH_2O$ ро ҳосил мекунем. Минбаъд кристаллогидриди ҳосилшударо дар диглим маҳлул менамоем. Аз маҳлули диғлимии ҳосилшуда борогидриди натрийи зиёда аз 98% моддаи асосидоштароро ҳосил мекунем.

Моддаи тозаи ибтидоии хлориди лантаноидҳо ва борогидриди натрийро ба реактор барои синтези фазаи саҳт дохил мекунем, ки он ҷо синтези борогидридҳои МНЗ тибқи реаксияи зерин



мегузаранд.

Из маҳсулоати саҳт бо роҳи маҳлулкунӣ дар ТГФ борогидриди лантаноидҳои солватизатсияшуда $-Ln(BH_4)_3 \cdot nТГФ$ -ро ҳосил мекунем, ки Ln МНЗ зергуруҳи итриевӣ мебошанд.

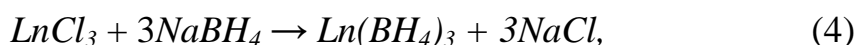


Расми 6 – Схемаи принципалии технологияи ҳосилкунии борогидридҳои МНЗ-и зергуруҳи итриевӣ бо усули механокимиёвӣ.

Схемаи технологи аз оmodасозии хлоридҳои бе оби зергуруҳи иттриевии МНЗ бо усули маълум иборат аст.

$LnCl_3$ -беоби зиёда аз 99% моддаи асосидошта ба реактор гузошта мешавад. $NaBH_4$ -ро низ бояд аз ғашҳо тоза кард (дар ду марҳила). Дар марҳилаи якум бо роҳи дар маҳлули $NaOH$ маҳлулкунии $NaBH_4$ моддаи кристаллии $NaBH_4 \cdot nH_2O$ -ро ҷудо мекунем. Минбаъд $NaBH_4 \cdot nH_2O$ -ро дар диаглим ҳал намуда ва аз маҳлули диаглимагии ҳосилшуда $NaBH_4$ -и зиёда аз 98% моддаи асосидоштаро ҷудо мекунем.

Моддаҳои ибтидоии тоза $LnCl_3$ ва $NaBH_4$ -ро ба реактор барои синтези фазаи саҳт дохил карда мешавад, ки дар он ҷо синтези борогидридҳои МНЗ тибқи реаксияи



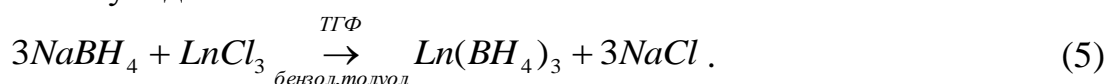
ҷорӣ мешаванд.

Аз маҳсулоти саҳт бо роҳи дар ТГФ маҳлулкунӣ $Ln(BH_4)_3 \cdot nTГ$ -ро ҳосил мекунем, ки Ln - МНЗ зергуруҳи иттриевӣ мебошанд.

2.5. Ҳосилкунии боридҳо аз борогидридҳои МНЗ-и зергуруҳи иттриевӣ

Боридҳо – пайвастагиҳои бор бо металлҳо- дар саноат, техника ва технология беш аз беш татбиқ шуда истодаанд. Гармо ва механикоустувории баланди баъзе боридҳо онҳоро қисми переспективии ҳулаҳои гармоустувор, махсусан маводҳои композитсионии бо риштаҳои боридӣ армировадшуда ё дисперсӣ бо боридҳо мустаҳкам кардашуда гардондаанд. Боридҳо барои бо вариантҳои хеле гуногун комбинатсиякунии алоқаҳои металл-металл, металл-бор, бор-бор имкониятҳои беҳад калон доранд. Пайвастагиҳои боридии МНЗ дар соҳаҳои гуногуни технологияи инноватсионӣ низ переспективӣ мебошанд.

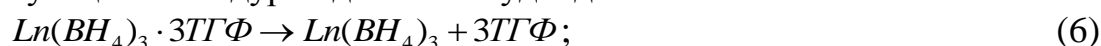
Мақсади қисми мазкури кори таҳқиқотӣ синтези пайвастагиҳои то ҳол номаълумбудаи триборидҳо ва гексаборидҳои зергуруҳи иттриевии дар адабиёт маълумбуда мебошад. Мақсади гузошташуда бо роҳи термолиз, яъне ҷудокунӣ ҳангоми гармкунии тетрагидрофуранатҳои борогидридҳои МНЗ-ии таркиби $Ln(BH_4)_3 \cdot 3TГ$ ва маҳсулоти мақсадноки пешакӣ бо реаксияи мубодилавӣ



синтезкардашуда амалӣ карда мешавад.

Ҷудокунии термикии тетрагидрофуранатҳои борогидридҳои МНЗ зергуруҳи иттриевӣ дар давоми ду марҳила гузаронида шудааст:

а) ҳангоми дар вакуум тақрибан аз 100 то 250°C бо суръати 20°C/соат афзудани ҳарорат аз тетрагидрофуранатҳои борогидридҳои МНЗ молекулаҳои ТГФ дур андохта мешуданд:

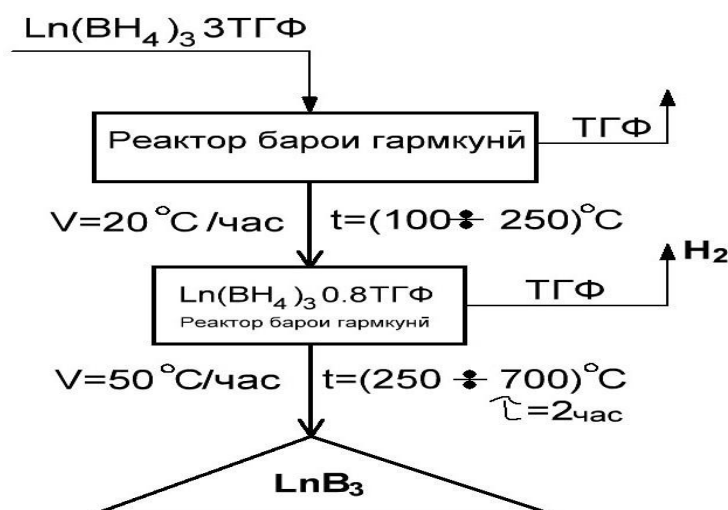


б) маҳсулоти мақсаднок ҳангоми дар вакуум бо суръати 50°C/соат аз 250 то 700°C баланд наудани ҳарорат вайрон карда мешавад:



Ҳангоми вайроншавии термикии борогидриди лантаноидҳои индивидуалӣ мавҷуд набудани марҳилаи якӯм мушоҳида мешавад.

Трибориди лантаноидҳо бо тарзи зерин ҳосил карда шуданд: миқдори зарурии $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$ дар найчаи квартсии баромади вакуумгардонидошта ҷойгир карда мешавад. Оташдони найчагиро дар вакуум аз температураи ибтидоии 100°C то 250°C бо суръати $20^\circ\text{C}/\text{соат}$ гарм карда шуда баъд ба он найчаи квартсии моддадор гузошта мешавад. Маҳсулот дар оташдон дар температураи 250°C дар давоми се соат нигоҳ дошта мешавад, баъд температура то 700°C бо суръати $50^\circ\text{C}/\text{соат}$ баланда карда шуда маҳсулот муддати ду соат нигоҳ дошта мешавад. Минбаъд маҳсулоти ҳосилшуда то вази доимӣ хунук карда шуда таҳлили унсурӣ гузаронида мешавад. Миқдори бор бо титркунии потенциометрии кислотаи манитоборӣ, вале миқдори Ln бо усули комплексонометрӣ бо буфери уротропиновӣ дар мавриди мавҷуд будани индикатори метилтимоловии кабуд муайян карда шуданд.

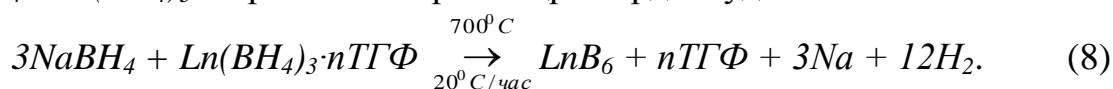


Расми 7 - Схемаи принсипалии технологияи ҳосилкунии триборидҳои зергӯҳи лантаноидҳои иттриевӣ.

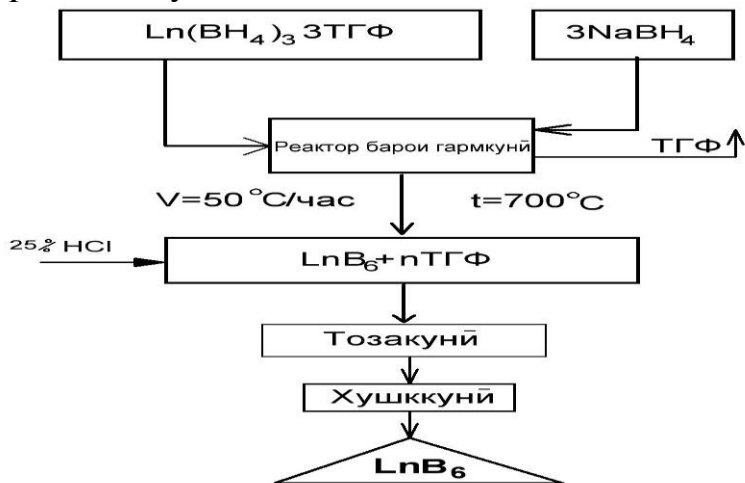
Агар аз таркиби маҳсулоти мақсадӣ $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ тибқи реаксияи (6) молекулаи ТГФ хорич карда шавад, он гоҳ бо афзудани суръати гармшавӣ баландтар аз 20°C реаксияи таъсири мутақобилаи борогидридҳои лантаноидҳо бо тетрагидрофуранӣ мувофиқаткунонидашуда ба амал меояд ва дар натиҷа маҳсулоти интиной бо оксиген ва карбон олула мешавад. Дар борогидриди лантаноидҳои индивидуалӣ таъзияи термикӣ тибқи реаксияи (7) дар як марҳила мегузарад.

Монанди ҷудокунии термикии триборидҳо LnB_3 , аз ҷониби мо инчунин усули синтези гексаборидҳои МНЗ, ки дар адабиёт маълум нест, пешниҳод

карда шудааст. Синтез тибқи таносуби 3:1 консентратсияи моддаҳои асосӣ $NaBH_4 : Ln(BH_4)_3$ бо реаксияи зерин иҷро карда шудааст:



Тибқи реаксияи (8) гексабориди лантаноидҳо ҳосил карда шуд. Баъд аз таҷзияи термикӣ ва то вазни доимӣ хунуккунӣ баҳри нест кардани ғашҳо ва барои ба даст овардани маҳсулоити интиҳои реаксия, коркарди обӣ-кислотавӣ гузаронида шуд.



Расми 8 - Схемаи принсипалии технологияи ҳосилкунии гексаборидҳои зерғуруҳи лантаноидҳои иттриевӣ.

Три-ва гексаборидҳои синтезкардашудаи МНЗ-и зерғуруҳи иттриевӣ ба намуди хоқаҳои сиёҳ-қаҳваранг гирифта шудааст, ки дар маҳлулҳои органикӣ ва об маҳлулнашаванда буда танҳо дар кислотаҳои минералӣ мавриди ҷӯшонидан маҳлул мешаванд.

Баромади три-ва гексаборидҳои синтезкардашудаи МНЗ-и зерғуруҳи иттриевӣ 96-98% -ро нисбати таркиби моддаҳои асосӣ ташкил намуданд. Дар ҷадвали 4 натиҷаҳои таҷрибаҳои таҷзияи термикӣ борогидридҳои лантаноидҳо ва омехтаҳои онҳо бо $NaBH_4$, инчунин натиҷаҳои таҳлили унсурӣ оварда шудаанд.

Ҳамин тавр, пас аз гузаронидани таҳқиқот доир ба таҷзияи термикӣ борогидридҳои МНЗ зерғуруҳи иттриевӣ ва омехтаи онҳо бо $NaBH_4$ бо нисбати 3:1 (реаксияҳои 7-8) аз ҷониби мо усули дастраси синтези три- и гексаборидҳои лантаноидҳо пешниҳод карда шуд, ки бартарии он шартҳои сабуктари гузаронидани синтез ва зарур набудани таҷҳизоти махсус мебошад.

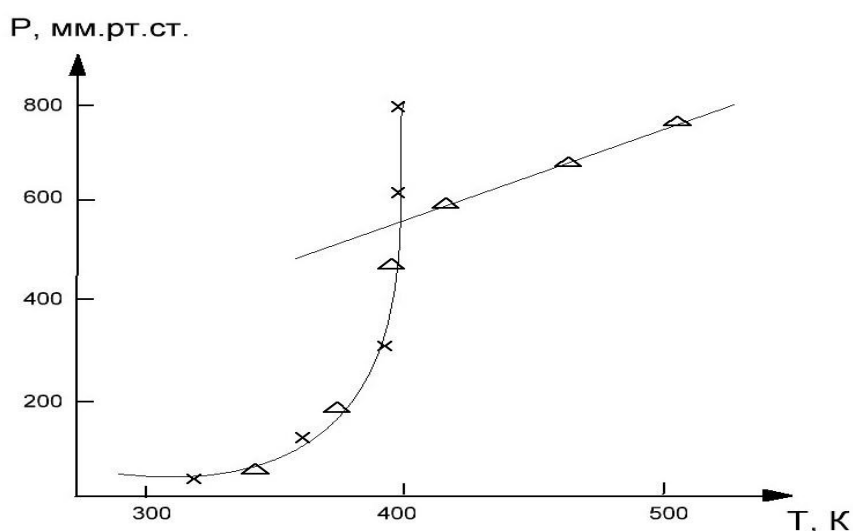
Ҷалвали 4 – Маълумотҳои таҳлили унсурӣ ва маҳсулоти ва таҷзияи термикии борогидридҳои МНЗ-и зергурӯҳи иттриевӣ

№	Пайвастагиҳои ибтидоӣ	Масои реагентҳои ибтидоӣ		Ҳосил шудааст, мас%		Ҳисоб карда шудааст, мас%		Баромад, %	Пайвастагиҳо
		г	моль	Ln	B	Ln	B		
1.	$Gd(BH_4)_3$ индив.	3	16,0	81,50	18,3	81,91	18,5	97,0	GdB_3
2.	$Er(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	6	14,0	83,20	16,0	83,91	16,5	96,6	ErB_3
3.	$3NaBH_4 : Gd(BH_4)_3$	10	18,8	69,9	28,7	70,8	29,2	97,6	GdB_6
4.	$3NaBH_4 : Lu(BH_4)_3$	10	18,2	71,7	26,61	72,96	27,04	97,3	LuB_6

2.6. Вайроншавии термикии зергурӯҳи иттриевии борогидридҳои МНЗ

Таҷзияи термикии тристетрагидрофуранатҳои борогидридҳои МНЗ-и зергурӯҳи иттриевӣ бо усули тензометрӣ бо мебронаи нуль-манометр омӯхта шудааст. Таҳқиқот дар шароитҳои мувозинатӣ ва ғайримувозинатӣ бо хориҷ ва бе хориҷи маҳлулқунандаи ТГФ-и идорақунанда гузаронида шудаанд. Барои идентификатсияи маҳсулотҳои ҳосилшуда таҳлили рентгени ҳам моддаҳои ибтидоӣ ва ҳам моддаҳои пиролиз анҷом дода шудааст.

Дар расми 9 натиҷаҳои омӯзиши устувории термикии тетрагидрофуранатҳои борогидриди эрбий дар шароитҳои ғайримувозинатӣ оварда шудаанд.



Расми 9 – Барограмаи равандҳои таҷзия ва порашавии $Er(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ дар шароитҳои ғайри мувозинатӣ (бо конденсатсияи ТГФ).

Раванди порашавии молекулаҳои ТГФ аз пайвастагиҳои $Er(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ дар давоми як марҳила, ки дар температураи 395K конденсатсияи маҳлулқунандаи ТГФ мушоҳида мешавад, мегузарад.

Бо мақсади муайян намудани муддати вақт, ки барои барқароршавии фишори мувозинатӣ зарур аст, барои ҳамаи пайвастагиҳои таҳқиқшаванда маҷмӯаи таҷрибаҳо гузаронида шуданд. Барои ин дар муддати муайяни вақт (аз 12 то 23 соат) фишор дар система то дами ба қимати доимӣ тасҳибшавии онҳо чен карда шуданд. Вақте ки дар система дар муддати 8-10 соат фишор тағйир намеёбад, ҳисоб карда мешавад, ки дар ин температура мувозинат ба даст оварда шудааст. Даври барқароршавии фишори мувозинатӣ барои раванди порашавӣ ба ҳисоби миёна аз 90 то 100 соат, барои равандҳои таҷзия 150-180 соатро ташкил намуд.

Дар равандҳои омӯхташуда мувозинат дар ду самт таҳқиқ карда шуданд: ҳангоми баланшавии температура – равиши рости раванд, инчунин ҳангоми пастшавии температура- равиши чаппаи раванд. Ҳангоми равиши чаппаи барқароршавии мувозинат хатҳои аз температура вобастаи фишори гидроген болотар аз васеъшавии газҳо меҳобанд, ки дар байни ин ду хат ҷойгиршавии фишори мунтазамро тасдиқ мекунанд.

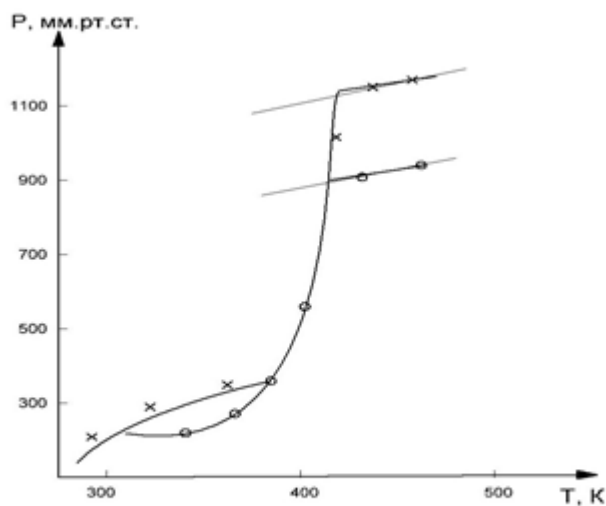
Омӯзиши раванд оид ба порашавии молекулаҳои ТГФ аз таркиби комплексҳои $Ln(BH_4)_3 \cdot nTGF$ (ки Ln = гадолий, эрбий ва иттербий, $n=2-3$) дар шароити мувозинатӣ дар нул-манометри мембрании стандартӣ гузаронида шуд.

Камераи мембранӣ ҳаҷми муайян ($10-20 \text{ см}^3$) дошт ва ба вай мувофиқ навесткаи моддаи таҳқиқшаванда (от 25 до 40 мг) чуноне гирифта мешуд, ки фишор дар шароити эксперимент то қадри имкон зиёдтарин нигоҳдошта шавад. Имконияти бо температура ҷудокунии равандҳои порашавӣ ва таҷзия барои хориҷ намудани тамоми маҳлулқунандаи ТГФ баробари ба охир расидани раванди порашавӣ ва гузаронидани раванди оянда бо ҳамон навеста мусоидат намуд.

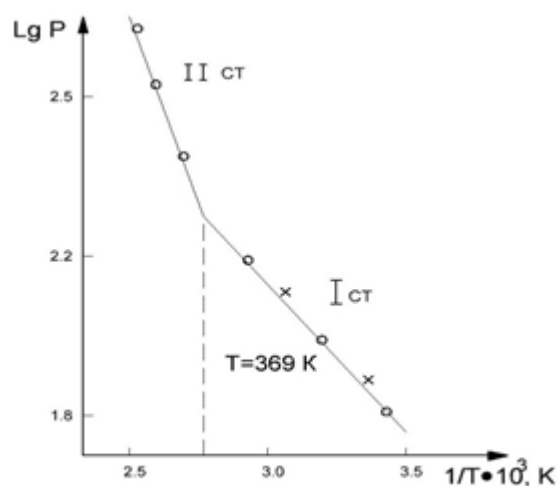
Раванди порашавии молекулаи ТГФ бо пайдо шудани хатти васеъшавии газӣ ҳангоми гармкунӣ дар борограмма хотимаёфта ҳисоб мешуд ва баъд мембрана то 5-10 градус хунук кардашуда сипас аз камераи мембранӣ берун карда мешуд. Минъбаъд камера герметизатсия карда шуда аз нав ба оташдон гузошта шуда гарм карда мешуд. Раванди пешина пурра ба охиerrasида ҳисоб карда мешуд, агар то саршавии раванди вайроншавӣ набудани фишор дар камера ошкор гардад.

Дар ҳамаи системаҳои омӯхташуда саршавии конденсатсияи ТГФ-и порашуда дар нуғи хуноқи шохача дар фосилаи температураи 380 - 390 K мушоҳида карда шуданд (расми 10).

Дар ҷадвали 5 қимматҳои зарифҳои А ва В оварда шудаанд, ки дар асоси натиҷаҳои ҳар ду марҳилаи раванди порашавии молекулаи ТГФ аз таркиби тетрагидрофуранатҳои борогидридҳои МНЗ ҳисоб карда шудаанд.



(a)



(б)

Расми 10 – Барограммаи раванди порашавии ТГФ (а) ва вобастагии $LgP_{ТГФ} = f(1/T)$ (б) дар шароитҳои мувозинатӣ.

Ҷадвали 5 – Қиматҳои зарифҳои муодилаи барограммаи раванди порашавии молекулаҳои ТГФ аз таркиби $Ln(BH_4)_3 \cdot nТГФ$

Пайфастигиҳо	$LgP, \text{мм.рт.ст.}, ТГФ = B + A/T \cdot 10^3$					
	Марҳилаи I			Марҳилаи II		
	A	B	$\Delta T, K$	A	B	$\Delta T, K$
$Gd(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	-0,811	4,568	300-369	-2,126	8,121	396-385
$Er(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	-0,940	4,523	300-360	-3,373	11,301	360-380
$Yb(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	-1,185	5,613	300-363	-3,483	11,639	363-380
$Lu(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	-1,370	5,825	300-340	-1,878	7,330	340-375

Таҳқиқи раванди таҷзияи термикии борогидридҳо дар шароити мувозинатӣ гузаронида шудаанд. Раванди таҷзияи борогидридҳои лантаноидҳои омӯхташуда дар як марҳила бо схемаи зарин мегузарад:

$$[Ln(BH_4)_3] = \frac{1}{2}[LnB_6] + \frac{1}{2}[LnH_2] + 5,5(H_2), \text{ ки } Ln - Gd, Er, Yb \text{ и } Lu.$$

Барограммаи равандҳои омӯхташуда, ки ба намуди $LgP=f(1/T)$ оварда шудаанд, бо муодилаҳои дар ҷадвали 6 овардашуда тавсиф меёбанд. Бо истифода аз онҳо ва бо назардошти маълумотҳои адабиётӣ доир ба гармиғунҷоиши борогидридҳо ва дигар компонентаҳои дигари пайвастигиҳои омӯхташуда, хосиятҳои термодинамикии стандартии раванди ҷудошавии термикии зергурӯҳи итриевии борогидридҳои лантаноидҳо ҳисоб карда шудаанд, ки дар ҷадвали 7 инъикос ёфтаанд.

Чадвали 6 – Муодилаи раванди таҷзияи борогидридҳои лантаноидҳо

$Ln(BH_4)_3$	$LgP_{H_2, атм.} = B - \frac{A \cdot 10^3}{T}$		Температурный интервал процесса, К
	A±0,1	B	
$Gd(BH_4)_3$	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

Чадвали 7 – Характеристикаҳои термодинамикии стандартии раванди таҷзияи борогидридҳои лантаноидҳо

$Ln(BH_4)_3$	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔCp , Дж/моль·К
$Gd(BH_4)_3$	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

Дар асоси натиҷаҳои гирифташудаи таҳлили системавии характеристикаҳои термодинамикӣ нисбати пайвастагиҳои МНЗ қиёсан таҳлили характеристикаҳои термодинамикии борогидридҳои МНЗ-и зергурӯҳи иттриевӣ гузаронида шудаанд. Таҳлили характеристикаҳои борогидридҳои МНЗ тибқи усули нимэмперикии аз ҷониби Н.С.Полуэтков бо шогирдонаш пешниҳодкардашуда анҷом дода шудааст. Ин усул имкон медихад, ки саҳми 4f -электронҳо, моментҳои мадорӣ (L) ва спинии (S) ҳаракати ионҳои лантаноидҳоро ба характеристикаҳои пайвастагиҳо ба назар гирифта шаванд. Таҳлили системавӣ тибқи муодилаи коррелятсионии

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

гузаронида шудаанд.

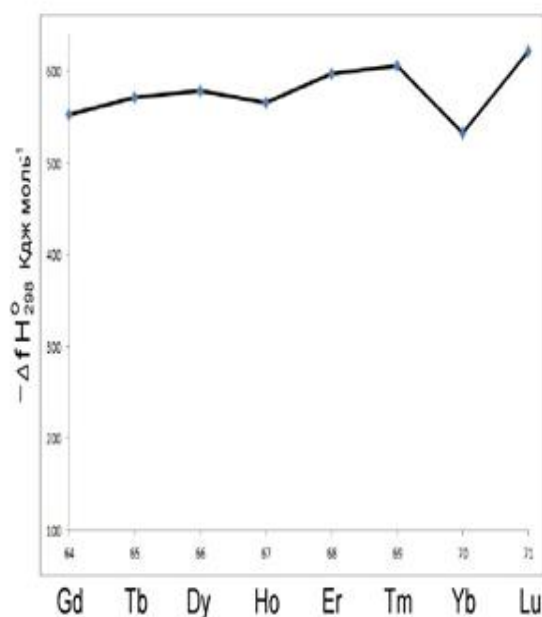
Таҳлили характеристикаҳои як қатор зергурӯҳи иттриевии борогидридҳои МНЗ бо истифодабарии характеристикаҳои термодинамикии стандартии эксперименталӣ муаянкардашудаи як қатор борогидридҳои МНЗ ва зарифҳои ҳисобкардашудаи муодилаи коррелятсионӣ гузаронида шуданд. Натиҷаҳои ҳисобкунӣ дар чадвали 8 оварда шуда графикӣ дар расми 9 таҷассум карда шудаанд.

Маълумотҳои, ки дар асоси қонуниятҳои дар борогидридҳои МНЗ-и зергурӯҳи иттриевӣ ошкоркардашуда ба даст оварда шудаанд, барои аниқкунии қиматҳои характеристикаҳои термодинамикии дигар пайвастагиҳо ба мақсади истифодаи минбаъда мусоидат мекунанд. Ин бузургӣ дар чадвали 9 оварда шудаанд.

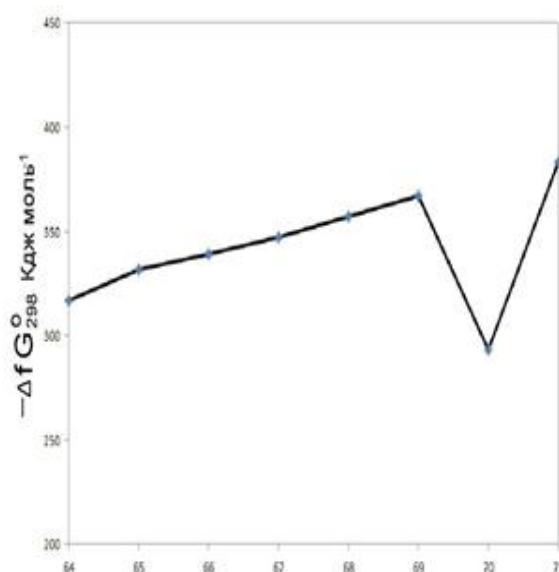
Ҷадвали 8 - Характеристики термодинамики борогидридҳои МНЗ-и зергурӯҳи иттриевӣ

Пайвастагиҳо	$-\Delta H^0$, кҶ·моль ⁻¹	S , Ҷ·моль ⁻¹ К ⁻¹	$-\Delta G$, кҶ·моль ⁻¹
$Gd(BH_4)_3$	552.6±30	73	316.6±30*
$Tb(BH_4)_3$	571.0	71	331.6
$Dy(BH_4)_3$	578.1	69	338.9
$Ho(BH_4)_3$	585.1	66	347.3
$Er(BH_4)_3$	598.4±40*	63*	356.7±40*
	598.0	64	358
$Tm(BH_4)_3$	606.5	59	367.1
* $Yb(BH_4)_3$	632.9±40*	54*	292.7±40*
$Lu(BH_4)_3$	621.5±40	50*	382.5±40

* - маълумотҳои эксперименталӣ.

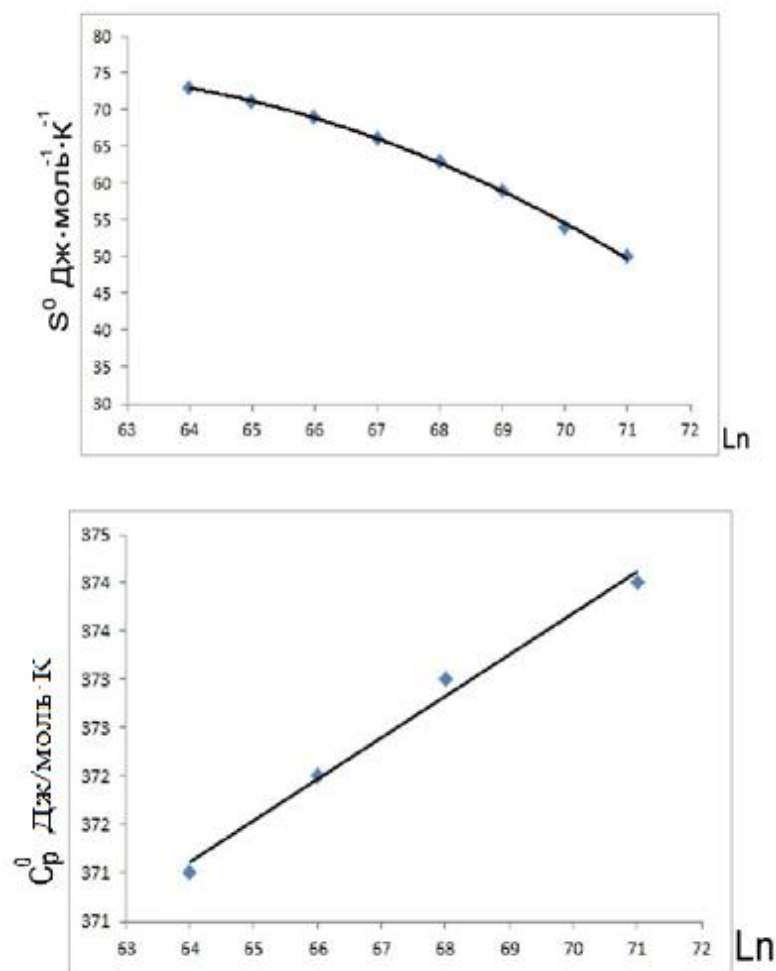


(а)



(б)

Расми 11 – Вобастагии энталпия ҳосилшавӣ (а) ва энергияи Гиббс (б) аз борогидридҳои МНЗ-и зергурӯҳи иттриевӣ аз рақами тартибии металлҳо.



Расми 12 - Вобастагии энтропия ҳосилшавӣ ва гармиғунҷоиши борогидридҳои МНЗ-и зерғуруҳи иттриевӣ аз рақами тартибии металлҳо.

Ҷадвали 9 – Характеристикаҳои термодинамикии борогидридҳои МНЗ-и зерғуруҳи иттриевӣ

$Ln(BH_4)_3$	$-\Delta H_{298}^0$, кҶ·моль ⁻¹	S_{298}^0 , Ҷ·моль ⁻¹ К ⁻¹	$-\Delta G_{298}^0$, кҶ·моль ⁻¹	C_{p298}^0 , Ҷ·моль ⁻¹ К ⁻¹
$Gd(BH_4)_3$	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

* - маълумотҳои эксперименталӣ.

ХУЛОСАҲО

1. Схемаи принципаалии технологии усули механокимиёвӣи ҳосилкунии борогидридҳои МНЗ-и зергуруҳи иттрийӣ бо таъсири хлориди лантаноидҳои мувофиқ бо борогидриди натрий қор қарда бароварда шудааст.
2. Схемаи принципаалии технологии дар муҳити диглим бо усули механокимиёвӣи ҳосилкунии алюмогидридҳои гадолиний ва эрбийи трисалватқардашуда пешниҳод қарда шудааст.
3. Хусусияти дузинагии раванди десолватсияшавӣ ва якзинагии раванди таҷзияи борогидридҳои МНЗ-и зергуруҳи иттрийӣ муқаррар қарда шудаанд. Муодилаҳои борограмма ҳосил қарда шуда, характеристикаҳои термодинамикии раванд ҳисоб қарда шудаанд.
4. Схемаи принципаалии технологии ҳосилкунии три- ва гексабороиди лантаноидҳои зергуруҳи иттрийӣ бо таҷзияи термикии борогидридҳо дар шароити мувозинатӣ қор қарда бароварда шудааст.
5. Харақистикаҳои термодинамикии стандартии борогидридҳои лантаноидҳои зергуруҳи иттрийӣ муайян қарда шудаанд. Қонунияти тағйирёбии онҳо дар ҳудуди тамоми зергурӯҳҳои лантаноидҳо муқаррар қарда шудаанд.

Натиҷаҳои асосии диссертатсия дар нашриётҳои зерин инъикос шудаанд:

-мақолаҳои дар маҷаллаҳои илмии аз қониби ҚОА-и назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон, тахриршаванда:

1. Гафуров, Б.А. Термическое разложение и термодинамические характеристики борогидридов лантанидов иттриевой подгруппы / Б.А. Гафуров, М. Икрамов, И.Б. Шоймуродов, А.Б. Бадалов, **И.З. Хакёров** // Вестник ТТУ. -2008. -№1. -С.28-31.
2. Гафуров, Б.А. Некоторые аспекты развития химии борогидридов и алюмогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, **И.З. Хакёров**, А.Б. Бадалов, В.Я. Саидов // ДАН РТ. – 2009. –Т.52. -№6. –С.456-459.
3. **Хакёров, И.З.** Синтез борогидридов лантаноидов иттриевой группы механическими методами / И.З. Хакёров, Б.А. Гафуров, У. Мирсаидов // ДАН РТ. – 2009. –Т.52. -№11. –С.866-867.
4. Гафуров, Б.А. Синтез, термическое разложение и термодинамические характеристики борогидридов лантаноидов цериевой подгруппы / Б.А. Гафуров, **И.З. Хакёров**, У. Мирсаидов, А.Б. Бадалов, В.Я. Саидов // ДАН РТ. – 2009. –Т.52. -№12. –С.941-945.
5. Gafurov, B.A. Thermal stability and Thermodynamics properties of tris tetrahydrofuranates lanthanide borohydrides / A. Badalov, **I.Z. Khakerov**,

I.U. Mirsaidov // International Journal of Hydrogen Energy, 2011, v.36, iss.1, p.1217-1219.

6. Малый патент № ТЈ 741. Способ десольватации борогидридов щелочных металлов / У.М. Мирсаидов, Б.А. Гафуров, А. Бадалов, Х. Насрулоев, И.З. Хакёров. – 2016.

маводҳои конфронсҳои илмӣ, симпозиумҳо ва семинарҳо ҷопшуда:

7. Гафуров, Б.А. Получение несольватированных борогидридов лантаноидов механохимическими методами / Б.А. Гафуров, **И.З. Хакеров**, А. Курбонбеков, А.Б. Бадалов // Материалы Нумановских чтений. – Душанбе, Институт химии им.В.И.Никитина АН РТ, 2009. - С.20-22.
8. Гафуров, Б.А. Синтез некоторых алюмогидридов лантанидов / Б.А. Гафуров, **И.З. Хакёров**, А.Б. Бадалов, В.Я. Саидов // Материалы Нумановских чтений. – Душанбе, Институт химии АН РТ. -2009.- С.41-42.
9. Gafurov, B.A. Thermal stability and thermodynamic properties of tristetrahydrofuranates lanthanide borohidrides / B.A. Gafurov, I.U. Mirsaidov, **I.Z. Khakerov**, A. Badalov // Abstr. of XI International Conference the Hydrogen Materials Science and chemistry of carbon Nano-materials. -Yalta – Crimea, 2009. -P.276-277.
10. Гафуров, Б.А. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики тристетрагидрофуранатов борогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, **И.З. Хакёров**, А.Б. Бадалов // Материалы XI Международной конференции «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов». -Ялта – Крым - Украина, 2009. -С.278-279.
11. Гафуров, Б.А. Синтез алюмогидридов редкоземельных металлов / Б.А. Гафуров, **И.З. Хакёров**, А.Б. Бадалов, В.Я. Саидов // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». –Душанбе, ТТУ, 2009. -С.30.
12. Гафуров, Б.А. Синтез несольватированных борогидридов редкоземельных металлов / Б.А. Гафуров, **И.З. Хакёров**, А. Курбонбеков, В.Я. Саидов / Там же. -С.31-32.
13. Насрулоева, Д. Синтез борогидридов редкоземельных металлов механохимическими методами / Д. Насрулоева, **И.З. Хакёров**, В.Я. Саидов, Б.А. Гафуров / Сборник научных трудов сотрудников Агентства по ядерной и радиационной безопасности Академии наук Республики Таджикистан. - Душанбе, 2010. -С.152-153.
14. Хамидов, Ф.А. Характерные особенности и термодинамические свойства процесса дегидратации $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ / Ф.А. Хамидов, А.Б. Бадалов, И.У. Мирсаидов, **И.З. Хакёров**, Ф.Д. Саломов // XVIII

Международная конференция «Химическая термодинамика в России». – Ч.1. – 2011. –С.141.

15. Хамидов, Ф.А. Характер процесса дегидратации и термического разложения пентагидратонитрата тория (IV) / Ф.А. Хамидов, А.Б. Бадалов, И.У. Мирсаидов, **И.З. Хакёров** // XI Международная конференция «Сахаровские чтения – 2011: Экологические проблемы XXI века»: Тезисы докладов. - Минск, Беларусь, 2011. -С.65.
16. Исмоилов, И.Р. Термические и термодинамические характеристики процесса плавления лантаноидов / И.Р. Исмоилов, **И.З. Хакёров**, Ф.К. Ходжаев, А.Э. Бердиев, А.Б. Бадалов // Материалы Всероссийской с международным участием научно-практической конференции. - Тюмень, ТюмГНГУ, 2015. -С.4.

АННОТАТСИЯ

ба рисолаи Ҳақёров Ибодулло Зувайдуллоевич «Асосҳои технологияи синтези механикохимиявии боро-ва алюмогидридҳои металлҳои нодирзаминии гурӯҳи иттрийӣ ва ҳосиятҳои термодинамикии онҳо» баҳри дарёфти дараҷаи илмӣ номзади илмҳои техникӣ аз рӯи таҳассуси 05.17.02-технологияи унсурҳои нодир,пошхуранда ва радиоактивӣ.

Шартҳои мусоиди синтези солватшудаи борогидридҳои лантаноидҳои зергурӯҳи иттриевии- $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) ва алюмогидридҳои якчанди ин металлҳо бо усули механикохимиявӣ муайян шудаанд. Синтез бо роҳи таъсири мутақобилаи хлоридҳои лантаноидҳои мувофиқ бо борогидриди натрий дар осебҳои куравӣ ва марказгурез анҷом дода шудааст.

Усули ҳосилкунии трисолватҳои алюмогидридҳои гадолиний ва эрбий дар шароити муқаррарӣ устувор, пешниҳод карда шудааст. Синтез дар муҳити ҳалқунандаи диглим гузаронида шудааст.

Характери дузинагӣ ва фосилаи гузариши зинаҳои раванди десолвататсия, инчунин характери якзинагии раванди таҷзияи борогидридҳои МНЗ-ии зергурӯҳи иттриевӣ дар шароити мувозинатӣ муқаррар шудаанд. Шартҳои дар ҳолати мувозинатӣ, фосилаҳои температуравии ҷоришавӣ ва схемаи кимиёвии зинаҳои алоҳидаи равандҳо муайян шудаанд.

Муодилаҳои хатҳои вобастагии фишори газҳо аз температураи равандҳои омӯхташуда тартиб ва дар асоси онҳо тавсиротҳои термодинамикӣ барои равандҳои десолвататсия, таҷзияи термикӣ ва пайваستاгиҳои алоҳидаи борогидридҳои МНЗ-и зергурӯҳи иттриевӣ муайян шудаанд.

Шартҳои синтези три- ва гексаборидҳои лантаноидҳои зергурӯҳи иттриевӣ бо роҳи таҷзияи борогидридҳои металлҳои мувофиқ дар шароити мувозинатӣ ёфта шудаанд.

Тавсиротҳои термодинамикии стандартии борогидриди лантаноидҳои алоҳидаи зергурӯҳи иттриевӣ муайян карда шудаанд. Қонуниятҳои тағйирёбии онҳо дар ҳудуди ҳамаи зергурӯҳи лантаноидҳо муқаррар карда шудаанд.

Схемаи принсипиалии технологияи ҳосилкунии боро-ва алюмогидридҳои металлҳои нодирзаминии зергурӯҳи иттриевӣ бо усули механикохимиявӣ коркард шудаанд.

Кори диссертатсионӣ аз се боб, натиҷаҳо, хулосаҳо ва рӯйхати адабиёт иборат аст. Диссертатсия дар 110 саҳифаи чопи компютерӣ баён ёфта 19 ҷадвал, 39 расм ва 119 номгӯи манбаҳои адабиётро дар бар гирифтааст.

Калимаҳои калидӣ: борогидрид, алюмогидрид, лантаноид, зергурӯҳи иттриевӣ, борид, десолвататсия, таҷзияи термикӣ, тавсироти термодинамикӣ, энталпия, энтропия, энергияи Гиббс, қонуниятҳои тағйирёбӣ.

АННОТАЦИЯ

**на диссертацию Хакёрова Ибодулло Зувайдуллоевича
«Технологические основы механохимического синтеза боро- и
алюмогидридов редкоземельных металлов иттриевой подгруппы и их
термодинамические свойства», представленной на соискание учёной
степени кандидата технических наук по специальности 05.17.02 –
технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов.**

Определены оптимальные условия синтеза десольватированных борогидридов лантаноидов иттриевой подгруппы - $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) и некоторых алюмогидридов этих металлов механохимическим способом. Синтез осуществлён путём взаимодействия соответствующих хлоридов лантаноидов с борогидридом натрия в шаровых и центробежных мельницах.

Разработан метод получения трисольватированных алюмогидридов гадолия и эрбия, устойчивые при обычных температурах. Синтез осуществлён в среде растворителя диметилового эфира диэтиленгликоля (диглима).

Установлен двухступенчатый характер и интервал протекания ступеней процесса десольватации, также одноступенчатый характер процесса термического разложения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы в равновесных условиях. Определены условия достижения равновесия в системе, температурные интервалы протекания и химическая схема отдельных ступеней процессов.

Получены уравнения кривых зависимости давления пара от температуры изученных процессов. На их основе вычислены термодинамические характеристики для процессов десольватации и термического разложения и индивидуальных соединений - борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы.

Найдены условия синтеза три- и гексаборидов лантаноидов иттриевой подгруппы термическим разложением борогидридов соответствующих металлов в равновесных условиях.

Определены стандартные термодинамические характеристики индивидуальных борогидридов лантаноидов иттриевой подгруппы. Установлены закономерности их изменения в пределах всей подгруппы лантаноидов.

Разработана принципиальная технологическая схема получения боро- и алюмогидридов редкоземельных металлов иттриевой подгруппы механохимическим методом.

Диссертационная работа состоит из трех глав, заключения, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 110 стр. компьютерного набора, включая 19 таблиц, 39 рисунков и 119 наименования литературных источников.

Ключевые слова: борогидрид, алюмогидрид, лантаноид, иттриевая подгруппа, борид, десольватация, термическое разложение, термодинамические характеристики, энтальпия, энтропия, энергия Гиббса.

ANNOTATION

On the thesis of Hakyorov Ibodullo Zubaidulloevich " Technological fundamentals of mechanochemical synthesis of boron and aluminum hydrides of rare-earth metals of yttrium group and their thermodynamic properties ", this presented for the degree of candidate of technical sciences by specialty 05.17.02 – rare earth technology, disseminated and radioactive elements.

Determining optimal synthesis condition desolated boron hydrides of the lanthanides of the yttrium subgroup- $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) and certain aluminum hydrides and these metals mechanic- chemical process. The synthesis was carried out by the interaction of the corresponding lanthanide chlorides with sodium boron hydride in spherical and centrifugal mills.

The method for obtaining three solvated aluminum hydrides gadolinium and erbium, stable at ordinary temperatures, has been developed. The synthesis was carried out in a solvent of dimethyl ether of diethylene glycol (diglyme).

The two-step character and interval of the process of desolvation process are also established, as well as the one-step character of the process of thermal decomposition of the PEM boron hydrides of the yttrium subgroup under equilibrium conditions. The conditions for achieving equilibrium in the system, the temperature intervals of flow and the chemical scheme of the individual stages of the processes are determined. The equations of the curves of the dependence of the vapor pressure on the temperature of the studied processes are obtained. On their basis, the thermodynamic characteristics for desolvation and thermal decomposition processes and individual compounds, the PEM boron hydrides of the yttrium subgroup, were calculated. Conditions for the synthesis of tri- and hexaborides of lanthanides of the yttrium subgroup by thermal decomposition of boron hydrides of the corresponding metals under equilibrium conditions are found. Thermodynamic standard and characteristics of individual-boron hydrides of lanthanides of the yttrium subgroup are determined.

The regularities of their variation within the entire subgroup of lanthanides are established. Technological basic scheme for the production of boron and aluminum hydrides of the PEM of the yttrium subgroup by a mechanic-chemical method has been developed.

The dissertation work consists of three chapters, conclusion, conclusions and a list of literature. The thesis is set out on 110 pages of computer kit, including 19 tables, 39 drawings and 119 titles of literary sources.

Keywords: boron hydride, aluminum hydride, lanthanide, yttrium subgroup, boride, desolations, thermal decomposition, thermodynamic characteristics, enthalpy, entropy, Gibbs energy, patterns of change.

Ичозат барои нашр 7.02.2018с. Барои нашр ба имзо
расидааст 16.04.2018с.Қоғазӣ офсетӣ. Формат 60x84 1/16.
Гарнитурани адаби. Нашри офсетӣ. Ҷузъи чопӣ 1,30.
Теъдод 100 дона. Фармоишии №85

ҶСК “Чопхонаи Дониш”: 734063,
ш.Душанбе, кўч. Айни 299/4