

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
АГЕНТСТВО ПО ЯДЕРНОЙ И РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ**

ХАКЁРОВ Ибодулло Зувайдуллоевич

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО
СИНТЕЗА БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛОВ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ И ИХ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

05.17.02 – технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научные руководители:

чл.-корр. АН РТ, проф., д.х.н.

А. Бадалов

кандидат химических наук

Б.А. Гафуров

Душанбе - 2018

Автор выражает искреннюю благодарность научному консультанту работы – академику АН РТ **У.М. Мирсаидову** за ценные советы и проявленное внимание к настоящей работе.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА БОРО - И АЛЮМОГИДРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	9
1.1. Общие сведения о редкоземельных металлах.....	9
1.2. Физико-химические и технологические основы получения борогидридов РЗМ.....	11
1.3. Физико-химические свойства борогидридов редкоземельных металлов.....	12
<i>1.3.1. Термическая стабильность борогидридов редкоземельных металлов</i>	12
1.4. Термические свойства азотсодержащих борогидридных комплексов РЗМ.....	19
1.5. Тензиметрическое изучение борогидридных комплексов РЗМ цериевой подгруппы.....	25
1.6. Термодинамические характеристики борогидридов РЗМ цериевой подгруппы.....	30
1.7. Растворимость борогидридов РЗМ.....	34
1.8. Рентгенографические исследования борогидридов лантаноидов.....	37
1.9. Некоторые другие свойства борогидридов РЗМ.....	40
1.10. Физико-химические основы получения и свойства алюмогидридов РЗМ.....	41
1.11. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы.....	43
ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ РЗМ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	47
2.1. Техника работы с боро- и алюмогидридами РЗМ.....	47
2.2. Исходные вещества.....	47

2.3. Методы анализа.....	50
2.4. Физико-химические основы получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы механохимическим методом.....	50
2.4.1. Разработка принципиальной технологической схемы получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы механохимическим методом.....	52
2.5. Физико-химические основы получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы с использованием вибросиловой мельницы.....	55
2.6. Физико-химические основы синтеза алюмогидридов РЗМ.....	57
2.6.1. Разработка принципиальной технологической схемы получения алюмогидридов РЗМ.....	59
2.7. Методы исследования.....	61
2.7.1. Метод ИК-спектроскопии.....	61
2.7.2. Рентгенофазовый анализ.....	61
2.7.3. Метод дифференциально-термического анализа.....	62
2.7.4. Метод тензиметрии с мембранным нуль-манометром.....	62
ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БОРОГИДРИДОВ РЗМ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ.....	64
3.1. ИК-спектры борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы.....	64
3.2. Физико-химические и технологические основы получение борогидридов лантаноидов иттриевой подгруппы	68
3.3. Термическое разложение борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы.....	73
3.4 Термодинамические характеристики борогидридов редкоземельных металлов иттриевой подгруппы.....	82
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	89
ВЫВОДЫ.....	96
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	97
ЛИТЕРАТУРА.....	98

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Редкоземельные металлы (РЗМ) и их соединения нашли применение во многих областях техники - в металлургии, химической промышленности, машиностроении, атомной технике, приборостроении, радиоэлектронике и в других областях. Они широко используются в химической промышленности (в производстве красок, лаков, пигментов); как катализаторы применяются в нефтяной промышленности; в производстве специальных сталей и сплавов, некоторых взрывчатых веществ, используются в качестве поглотителей нейтронов. Стекла, произведённые на их основе, обладают важными способностями: имеют повышенную светопрозрачность, жаро- и кислотостойкость, могут поглощать ультрафиолетовые лучи и пропускать инфракрасные лучи. Редкоземельные элементы в качестве монокристаллических соединений используют в оптоэлектронике при создании лазерных и других оптически активных и нелинейных элементов. Получены сплавы на основе неодима, самария, эрбия, иттрия, европия с *Fe-B*, обладающие высокими намагничивающими силами и рекордными магнитными свойствами, по сравнению с простыми ферросплавами, из которых возможно создание постоянных магнитов с огромными мощностями.

Среди соединений РЗМ особое место занимают борогидриды РЗМ с общей формулой $Ln(BH_4)_3$. Комплексные борогидриды РЗМ весьма реакционноспособны и являются эффективными водородоносителями. Они могут быть использованы в качестве источников водорода, активных катализаторов и восстановителей для процессов полимеризации, при получении плёночных покрытий и различных полупроводников.

Высокая энергетическая емкость способствует возможности использования борогидридов РЗМ в качестве добавок компонентов твердого ракетного топлива. Будучи носителями BH_4 -группы, борогидриды РЗМ применяются для получения высших бороводородов РЗМ. Они могут быть использованы в качестве реагентов в химическом анализе.

Из борогидридов РЗМ относительно хорошо изучены физико-химические свойства борогидридов цериевой подгруппы. Борогидриды иттриевой подгруппы изучены недостаточно.

Целью работы является усовершенствование процесса синтеза боро- и алюмогидридов ряда РЗМ иттриевой подгруппы механохимическим методом, разработка условий получения их боридов РЗМ. Изучение физико-химических и термодинамических свойств некоторых борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы. Установление закономерности изменения термодинамических свойств изученных соединений.

Основные результаты работы 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. Установлены температурный интервал, химическая схема и определены термодинамические характеристики процесса термического разложения полученных борогидридов лантаноидов. Определены условия получения три- и гексаборидов иттриевой подгруппы лантаноидов при термическом разложении борогидридов. Установлены закономерности в изменении термодинамических характеристик борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы.

Научная новизна С использованием механохимического метода проведен синтез борогидридов РЗМ с общей формулой $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Разработаны условия для получения некоторых алюмогидридов РЗМ. Изучен термический распад РЗМ иттриевой подгруппы и представлена его химическая схема, определены термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов РЗМ. Термическим разложением соответствующих борогидридов металлов, получены три- и гексабориды РЗМ иттриевой подгруппы. Показаны закономерности в изменении термодинамических характеристик борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы.

Практическая значимость Рассчитанные термодинамические значения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы расширят имеющиеся данные в банке термодинамических величин по индивидуальным веществам, будут

способствовать целенаправленному синтезу новых гидридных соединений, расширят количество гидридов, используемых в практических целях в более широких областях.

Найдены оптимальные условия получения борогидридов РЗМ и их боридов, которые могут применяться в различных отраслях наук, в частности, для защиты от нейтронов в атомной энергетике. Получен малый патент Республики Таджикистан.

Основные положения, выносимые на защиту:

- технологические основы получения $Ln(BH_4)_3$ механохимическим методом, где $Ln = Gd, Dy, Er, Tm, Yb, Lu$;
- технологические основы получения в среде диглима алюмогидридов гадолиния и эрбия;
- технологические основы синтеза боридов РЗМ иттриевой подгруппы;
- результаты исследования физико-химических свойств борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы (термодинамические характеристики, термическая стабильность, результаты ИК-спектроскопии);
- закономерности изменения термодинамических характеристик борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы.

Публикации Результаты работы отражены в 16 публикациях, из которых 4 статьи в журналах, вошедших в реестр ВАК-а при Президенте Республики Таджикистан, одна статья в международном журнале «International Journal of Hydrogen Energy» (США) и материалах 11 конференций международного (9) и республиканского (2) уровней.

Получен один малый патент РТ (2015, № ТЈ 741).

Апробация работы Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях:

А) **международных**: XI International Conference the Hydrogen Materials Sciences and chemistry of carbon Nanomaterials (Yalta-Crimea, Ukraine, 2009); XVIII конференции «Химическая термодинамика в России» (Самара, 2011); XI конференции «Сахаровские чтения - 2011. Экологические проблемы XXI

века» (Минск, Беларусь, 2011); XIX конференции по химической термодинамике в России (Москва, 2013); VII Conference on Rare Earth Development and Application (ICRE-2013) (Ganzhou city, Jiangxi province, China, 2013); Всероссийской с международным участием научно-практической конференции (Тюмень, ТюмГНГУ, 2015); научно-практической конференции, посвященной 1150-летию персидско-таджикского учёного-энциклопедиста Закария Рази (Душанбе, Институт химии АН РТ, 2015); VIII научно-практической конференция «Перспективы развития науки и образования», посвященной 25-летию государственной Независимости Республики Таджикистан и 60-летию Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими (Душанбе, 2016); XV конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-16) (Санкт-Петербург, СПбГПУ, 2016);

Б) в республиканских: VI, XIV Нумановских чтениях (Душанбе, Институт химии АН РТ, 2009, 2017); научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, Таджикский технический университет (ТТУ), 2009).

Личный вклад автора заключается в проведении синтеза индивидуальных соединений боро- и алюмогидридов редкоземельных металлов иттриевой подгруппы, а также изучении их термодинамических характеристик, в 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 трех глав, заключения, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 110 стр. компьютерного набора, включая 19 таблиц, 39 рисунков и 119 наименования литературных источников.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ (Обзор литературы)

1.1. Общие сведения о редкоземельных металлах

Как известно, редкоземельными металлами (РЗМ) называют химические элементы, которые встречаются в природе сравнительно редко. Их содержание в земной коре составляет $(1,6-1,7) \cdot 10^{-2}$ мас%. Эти элементы способны образовывать тугоплавкие оксиды, которые в воде практически не растворяются. До XIX века такие оксиды называли «землями».

Из литературы [1-3] известно, что понятие «редкоземельные элементы» возникло в конце XVIII - начале XIX века, ученые тогда считали, что данные элементы в земной коре встречаются чрезвычайно редко, в частности, они представлены двумя подсемействами: иттриевым (представлены тяжёлыми элементами – *Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Tb, Dy, Y, Gd*) и цериевым (представлены лёгкими элементами – *Eu, Sm, Nd, Pr, Ce, La*).

В настоящее время известно, что редкоземельные элементы по запасам сырья редкими не являются, но они очень рассеяны в природе. Их суммарная распространенность больше свинца в десять раз, молибдена - в пятьдесят раз, вольфрама – более чем в сто пятьдесят раз.

РЗМ обладают высокой реакционной способностью, которая значительно увеличивается при повышении температуры реакций. В [4-8] показано, что при увеличении температуры до 300-400°C редкоземельные металлы вступают в реакцию с водородом, при этом образуются RH_2 и RH_3 . Полученные соединения имеют солевой характер и являются достаточно прочными. РЗМ также при нагревании в кислородной среде способны образовывать оксиды: $R_4O_7, R_6O_{11}, R_2O_3, RO_2$ (только *Sc* и *Y* являются стойкими в кислородной среде даже при нагревании до 1000°C в связи с образованием на их поверхности защитной оксидной плёнки).

При сгорании РЗМ в атмосфере кислорода отмечается выделение значительного количества тепла. Например, сжигая 1 г лантана, отмечено выде-

ление 224,2 ккал тепла. Церий обладает своеобразным отличительным свойством – пирофорностью, при разрезании на воздухе церия он искрится.

РЗМ обладают различной химической активностью. В ряду лантаноидов отмечается снижение активности, а в ряду скандий – лантан отмечено увеличение химической активности. Таким образом, лантан является наиболее химически активным металлом, что обусловлено, с одной стороны, сокращением радиусов атомов элементов от лантана до лютеция, с другой – от лантана до скандия.

Известно, что вследствие эффекта «лантаноидной контракции» (сжатия) происходит уменьшение (на 0,15-0,2 Å) радиусов атомов лантаноидов, находящихся после лантана и в конце подгруппы становится близким с радиусом атома иттербия. Следует отметить, что уменьшение радиуса атомов лантаноидов происходит не линейно, а по более сложной зависимости с проявлением тетрад-эффекта. В результате контракции многие физико-химические свойства лантаноидов становятся очень похожими. Поэтому, одним из важнейших достижений химической технологии в XX веке считается получение лантаноидов в химически чистом виде. «Лантаноидное сжатие», также оказывает влияние на характеристики таких металлов, как платина, иридий, осмий, рений, вольфрам, тантал и гафний. Следовательно, их химические свойства близки к свойствам соответствующих элементов шестого периода.

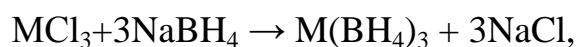
Для РЗМ в основном характерна степень окисления, равная (+3). Поэтому наиболее характерными для этих элементов можно считать оксиды с общей формулой R_2O_3 , представляющие собой тугоплавкие, крепкие и твёрдые соединения. Они, также являются основными оксидами, способны создавать основания - $R(OH)_3$, большинство элементов РЗМ хорошо взаимодействуют с молекулами воды. Авторы [1-6] отмечают, что гидроксиды редкоземельных металлов в воде малорастворимы. Все представители РЗМ активно взаимодействуют с галогенами, образуя соединения общей формулой

$RHal_3$ (Hal - галогены). Также они при нагревании взаимодействуют с селеном и серой [10-13].

1.2. Физико-химические и технологические основы получения борогидридов РЗМ

В работах [10-14] борогидриды РЗМ получали взаимодействием галогенидов соответствующих металлов с борогидридом лития или натрия в среде пиридина, диэтилового эфира, ТГФ и диглима.

Опыты в среде пиридина. Пиридин был выбран в качестве растворителя, исходя из данных о сравнительно высокой растворимости в нем $NaBH_4$ (7-8 мас% при 0-20°C), заметной растворимости хлоридов лантаноидов и практической нерастворимости хлористого натрия. Данные о растворимости трех солей позволили предположить возможность осуществления обменной реакции [13,14]:



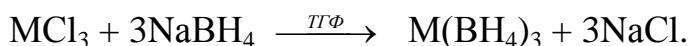
с образованием борогидрида РЗМ.

Реакцию проводят при обычной температуре совмещением прозрачных пиридиновых растворов или исходя из твердых MCl_3 и $NaBH_4$.

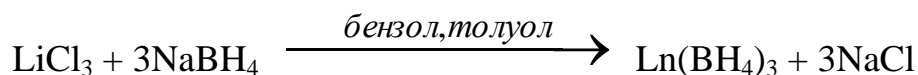
Опыты в среде диглима и эфира. Диглим был выбран для обменной реакции получения борогидридов лантаноидов, исходя из сравнительно высокой растворимости в нем $NaBH_4$, заметной растворимости хлоридов лантаноидов и практической нерастворимости $NaCl$. При совмещении прозрачных ДГ-растворов MCl_3 и $NaBH_4$ наблюдают выпадение осадка смеси $NaCl$ и борогидрида лантаноида, так получены смеси трисдиглиматов борогидридов диспрозия и гольмия с $NaCl$ [12,13].

Опыты в среде тетрагидрофурана (ТГФ). В химии борогидридов эффективным растворителем является ТГФ. Предварительно выполненные опыты взаимодействия MCl_3 и $NaBH_4$ в ТГФ показали постепенное (за 15-30 часов) уменьшение содержания хлора и накопление борогидрида РЗМ в

растворе. Отличительной особенностью взаимодействия является практическая нерастворимость одного из реагентов (NaBH_4) и продуктов реакции (NaCl) в ТГФ [12,13].



Опыты в среде бензола и толуола. Впервые установлено, что хлориды легких лантаноидов La, Ce, Pr, Nd способны реагировать с NaBH_4 и в среде ароматического растворителя с образованием несольватированных борогидридов РЗМ [11, 14] по формуле:



при достаточно интенсивном перемешивании и избытке NaBH_4 (10-15%) реакция протекает уже при 40°C и дает количественный выход борогидрида РЗМ.

1.3. Физико-химические свойства борогидридов редкоземельных металлов

1.3.1. Термическая стабильность борогидридов редкоземельных металлов

С использованием метода дифференциально-термического анализа (ДТА) исследована термическая стабильность сольватов (тетрагидрофуранатов) борогидридов редкоземельных металлов (РЗМ) (чистота препаратов $\text{M}(\text{BH}_4)_3$ составляла 99%) и некоторых азотсодержащих гидридных комплексов РЗМ [1-5].

На рисунке 1.1 приведена термограмма тетрагидрофураната борогидрида лантана, из которой видна возможность десольватации данного соединения, а также ступенчатое отщепление ТГФ. Выявлено, что содержащийся в образце ТГФ при достижении образцом 250°C конденсируется в охлажденной ловушке, установленной на пути прохождения газа. Выделяющийся при температуре свыше 260°C газ представляет собой чистый водород, по-

сколько объем газа остается без изменений и при барботаже через слой ацетона или воды не обнаруживается присутствие поглощенного бора [1-3].

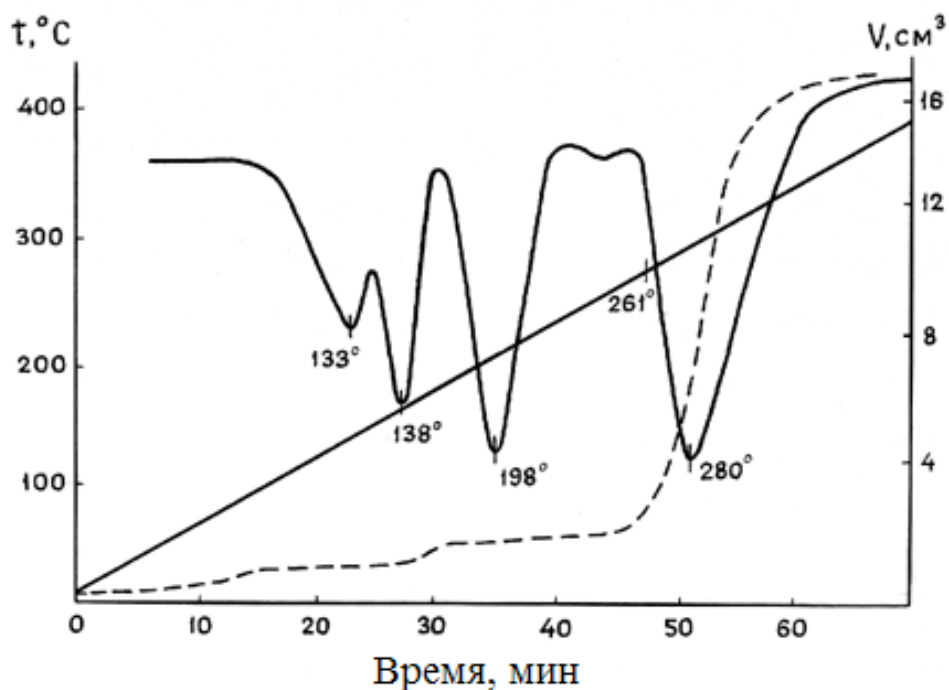


Рисунок 1.1 - Термограмма $La(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$.

Авторами [1-3] показано, что при нагревании ТГФ-сольватов борогидридов празеодима, неодима и церия, аналогично борогидриду лантана, также происходит ступенчатая десольватация.

На рисунке 1.2 приведены термограммы несольватированных $Ce(BH_4)_3$ и $La(BH_4)_3$. Как видно из рисунка 1.2, разложение этих соединений происходит в одну стадию при 253 и 261°C, соответственно, и они обладают высокой термической стабильностью. Эффекты на рисунке 1.2 практически идентичны с термограммами сольватов и температурами их последних эффектов. Отмечается факт постепенного выделения водорода и усложнения процесса пиролиза уже выше температуры 100°C при длительном (около года) хранении образцов борогидридов. Однако, как считают авторы [1-3], основной эффект при выделении водорода, остается практически без изменений.

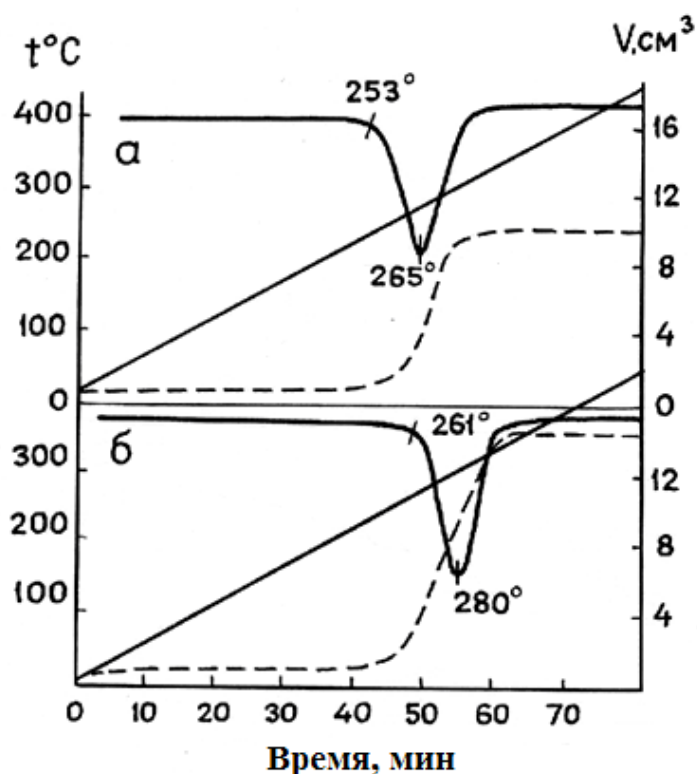


Рисунок 1.2 - Термограммы $La(BH_4)_3$ и $Ce(BH_4)_3$.

На рисунке 1.3 приведена термограмма тетрагидрофураната борогидрида гадолиния, на которой отчетливо видны два эффекта. Первый эффект в области $80-164^\circ\text{C}$ связан с потерей основного количества ТГФ и является глубоким эндотермическим эффектом, который далее переходит в экзотермический эффект распада. При экзотермическом эффекте происходит сильное распыление вещества и отмечается обильное газообразование, связанные с экзотермическим превращением и сильной деструкцией вещества, очевидно, связанными с окислением комплексного гидрида кислородом ТГФ на внутримолекулярном уровне [13, 18].

На рисунке 1.4 представлена термограмма $Er(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$.

Из рисунков 1.3 и 1.4 видно, что на термограммах $Gd(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ и $Er(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ имеются три эндотермических эффекта, связанных с потерей ТГФ - в областях $137-200^\circ\text{C}$ и $80-88^\circ\text{C}$. Эндотермический эффект в области $137-200^\circ\text{C}$ переходит при $280-317^\circ\text{C}$ в экзотермический пик, где отмечается полное разложение веществ с бурным газовыделением.

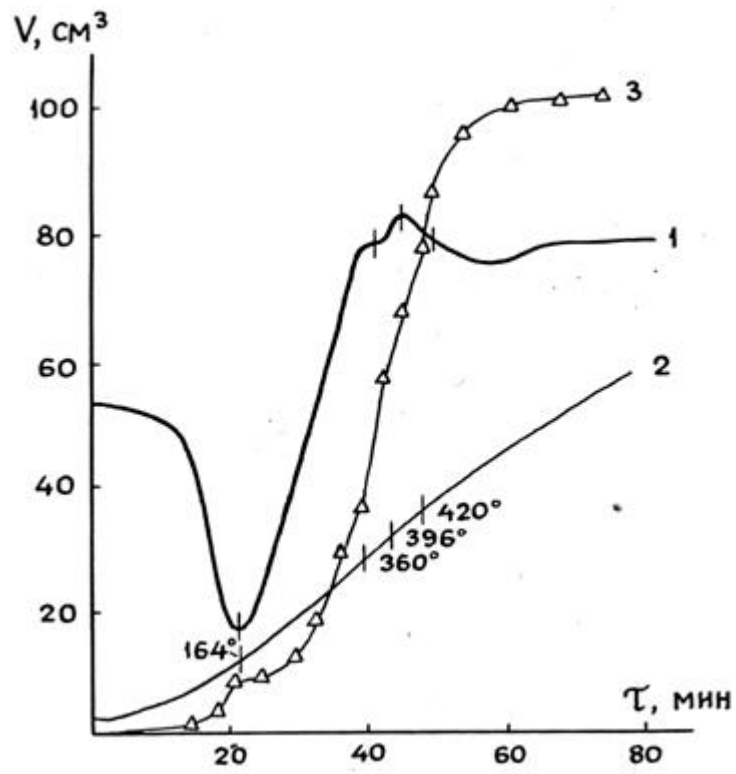


Рисунок 1.3 - Термограмма $\text{Gd}(\text{BH}_3)_4 \cdot 3\text{THF}$.

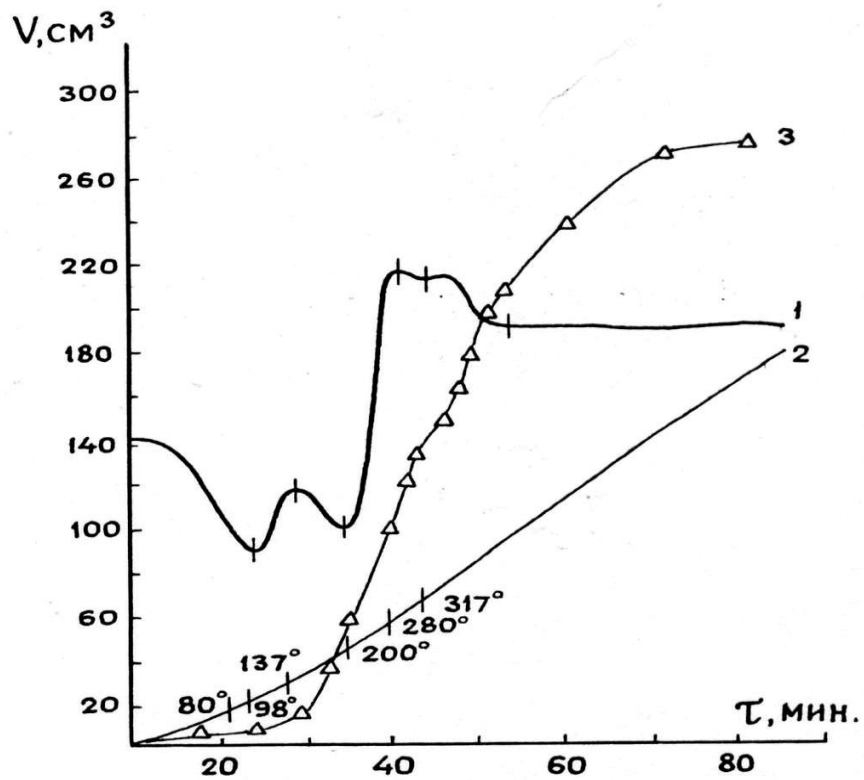
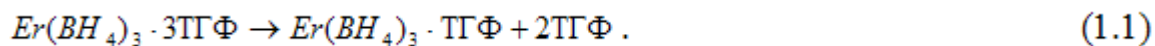


Рисунок 1.4 - Термограмма $\text{Er}(\text{BH}_3)_4 \cdot 3\text{THF}$.

Продукты частичного пиролиза борогидрида эрбия изучены в работах [13, 14]. Продукт пиролиза получали выдерживанием навески исходного $Er(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ при температуре от 135 до 140°C после первой стадии газо-выделения, затем быстро удаляли из нагреваемой зоны. Было получено вещество с характерной розовой окраской. При частичном пиролизе продукта термограмма идентична термограмме $Er(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$, однако первый эндоэффект отсутствует, при этом состав продукта соответствует брутто формуле $Er(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$. Очевидно, на первой стадии разложение $Er(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ происходит по следующей формуле:



Разложение $Yb(BH_4)_3 \cdot 2ТГФ$ и $Dy(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ начинается в интервале температур 50-80°C с выделением газа. В области 100-350°C отмечается экзотермический эффект с быстрым разложением исходных продуктов [13, 14].

Термограммы борогидридов остальных РЗМ сходны с вышеприведенными, в них, аналогично борогидридам эрбия, гадолиния, диспрозия, термический распад протекает в две стадии (таблица 1.1) [13-16].

Таблица 1.1 - Характеристические эффекты на термограммах борогидридов редкоземельных металлов [1-5]

Вещества	Эндотермический эффект, °С	Экзотермический эффект, °С	Литература
$Gd(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	52-164	410-420	[4, 5, 10]
$Tb(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	50-136	470-488	[4, 5, 10]
$Dy(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	52-180	360-400	[4, 5, 10]
$Ho(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	100-125	350-360	[4, 5, 10]
$Er(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	30-137	420-430	[10, 11]
$Yb(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	89-120	360-400	[10, 11]
$Lu(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	58-200	420-428	[10, 11]

У борогидридов РЗМ твердые пиролитические остатки представлены черными порошками, частично растворимыми в кислотах; в органических растворителях и воде не растворяются. Как показало рентгенографическое исследование пиролитического остатка борогидрида лантана, в процессе пиролиза борогидрида лантана получен борид лантана - LaB_6 (таблица 1.2). Процесс пиролиза борогидрида лантана протекает по следующему уравнению:



В таблице 1.2 приведены рентгенограммы продуктов разложения борогидрида лантана, которым характерны одинаковые интенсивности рефлексов и одинаковое расположение, в целом они похожи на рентгенограмму металлического лантана низкотемпературной модификации, а другие рефлексы отображаются в качестве кубических ячеек (пр.гр. O_m3_m), имеющих структуру CaB_6 . Размер элементарной ячейки LaB_6 составляет 4,16 Å [17, 18].

Таблица 1.2 - Рентгенограмма продукта разложения борогидрида лантана [11, 12]

Фазы	I	d, Å	10^4	hkl	10^4
			$\frac{d^2_{\text{эксп.}}}{d^2_{\text{вычисл.}}}$		$d^2_{\text{вычисл.}}$
<i>La</i>	60	3,29	-	-	-
<i>La</i>	100	3,04	-	-	-
<i>LaB₆</i>	20	2,94	1157	110	1157
<i>LaB₆</i>	30	2,404	1730	111	1733
<i>LaB₆</i>	50	2,080	2311	200	2311
<i>La</i>	80	1,883	-	-	-
<i>LaB₆</i>	10	1,862	2884	211	2889
<i>La</i>	10	1,412	-	-	-

При изучении сольватированных борогидридов РЗМ выявлена их значительная прочность связей с молекулами ТГФ (для большинства РЗМ) и высокая термическая стабильность при температуре до 160°C по сравнению с ковалентными борогидридами гафния и циркония. По результатам ДТА сделаны заключения, что к отщеплению ТГФ без разрушения борогидрида способны только сольватированные ТГФ борогидриды церия, неодима, празеодима и лантана, то есть первых четырех элементов ряда лантаноидов. Для тяжелых лантаноидов (от гадолиния до лютеция) иттриевой подгруппы их несольватированные борогидриды нельзя получить при термовакуумной сушке сольватированных продуктов [10, 13, 14].

У.М. Мирсаидовым и сотр. [13,14] синтезированы двойные борогидриды металлов со щелочными металлами. На рисунке 1.5 приведены термограммы двойных гидридов $\text{LiEr}(\text{BH}_4)_4 \cdot 4\text{ТГФ}$ и $\text{LiDy}(\text{BH}_4)_4 \cdot 4\text{ТГФ}$, на которых в связи с потерей большей части ТГФ в области $50\text{-}155$ и $70\text{-}135^{\circ}\text{C}$ отмечается глубокий эндоэффект. Также, в интервале температур от 140 до 360°C отмечается экзоэффект, при котором происходит разложение исходных веществ и выделение водорода.

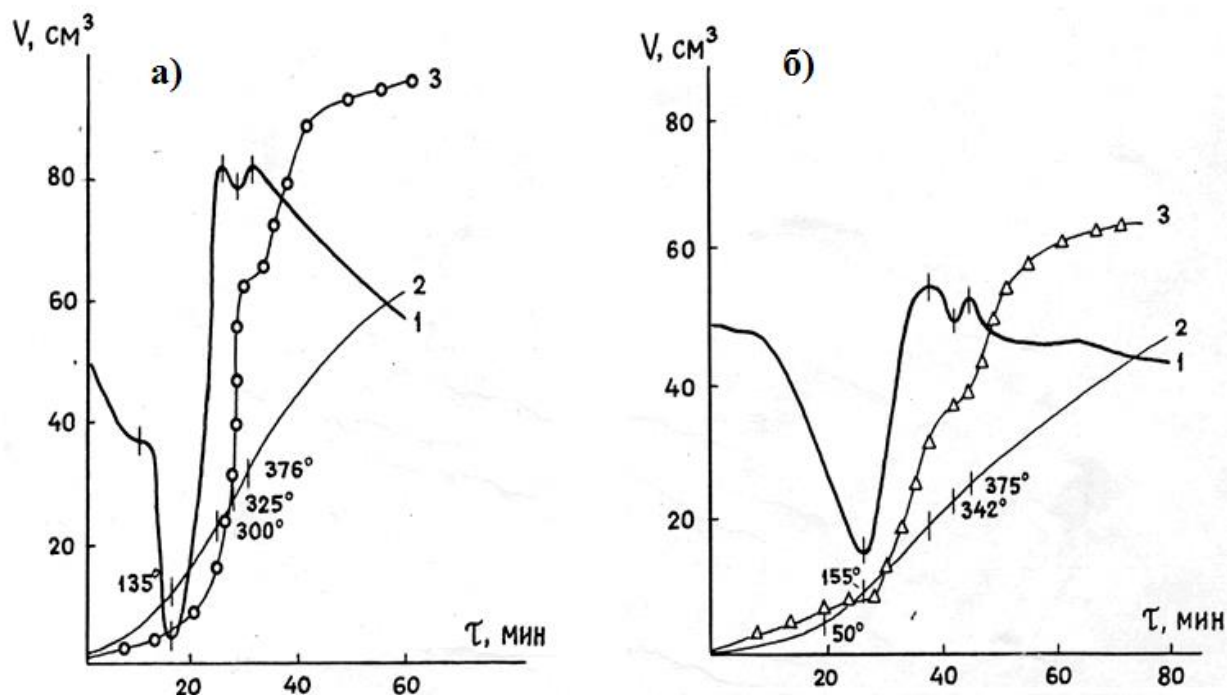


Рисунок 1.5 - Термограмма комплексов: а) $\text{LiDy}(\text{BH}_4)_4 \cdot 4\text{ТГФ}$, б) $\text{LiEr}(\text{BH}_4)_4 \cdot 4\text{ТГФ}$.

Отмечено, что не удастся провести десольватацию двойных борогидридов $LiM(BH_4)_4 \cdot nTGF$ ($n=6-8$), поскольку при термовакуумной сушке происходит отщепление только двух молекул ТГФ в результате чего образуются гекса- и тетрагидрофуранаты [13,14].

1.4. Термические свойства азотсодержащих борогидридных комплексов РЗМ

В работах [21-23] методами термоволюграфии и термографии исследовано пиролитическое разложение гидразинатов и этилендиаминатов борогидридов лантана, гадолиния и лютеция в интервале температур 20-500°C.

Термолиз соединений состава $Ln(BH_4)_3 \cdot 4En$ (где Ln - лютеций, гадолиний и лантан) происходит аналогично термолизу сольватов борогидридов РЗМ, отличающемуся лишь тем, что начальная температура разложения этилендиаминных соединений ниже на 30-50°C, чем у тристетрагидрофуранатов $Ln(BH_4)_3 \cdot nTGF$ (рисунок 1.6) [21-23].

Пиролитическое разложение борогидридов лютеция, гадолиния и лантана, содержащих в координационной схеме гидразин с формулой $Ln(BH_4)_3 \cdot 4N_2H_4$, представлено на рисунке 1.7. Как видно из рисунка 1.7, на кривой ДТА зарегистрированы два эндотермических эффекта в диапазоне температур от 90 до 149°C, которые можно объяснить частичным удалением гидразина. Далее они переходят в экзоэффекты, соответствующие отщеплению оставшихся молекул гидразина и разложению $Ln(BH_4)_3$ при 258, 262 и 266°C, соответственно [12-14].

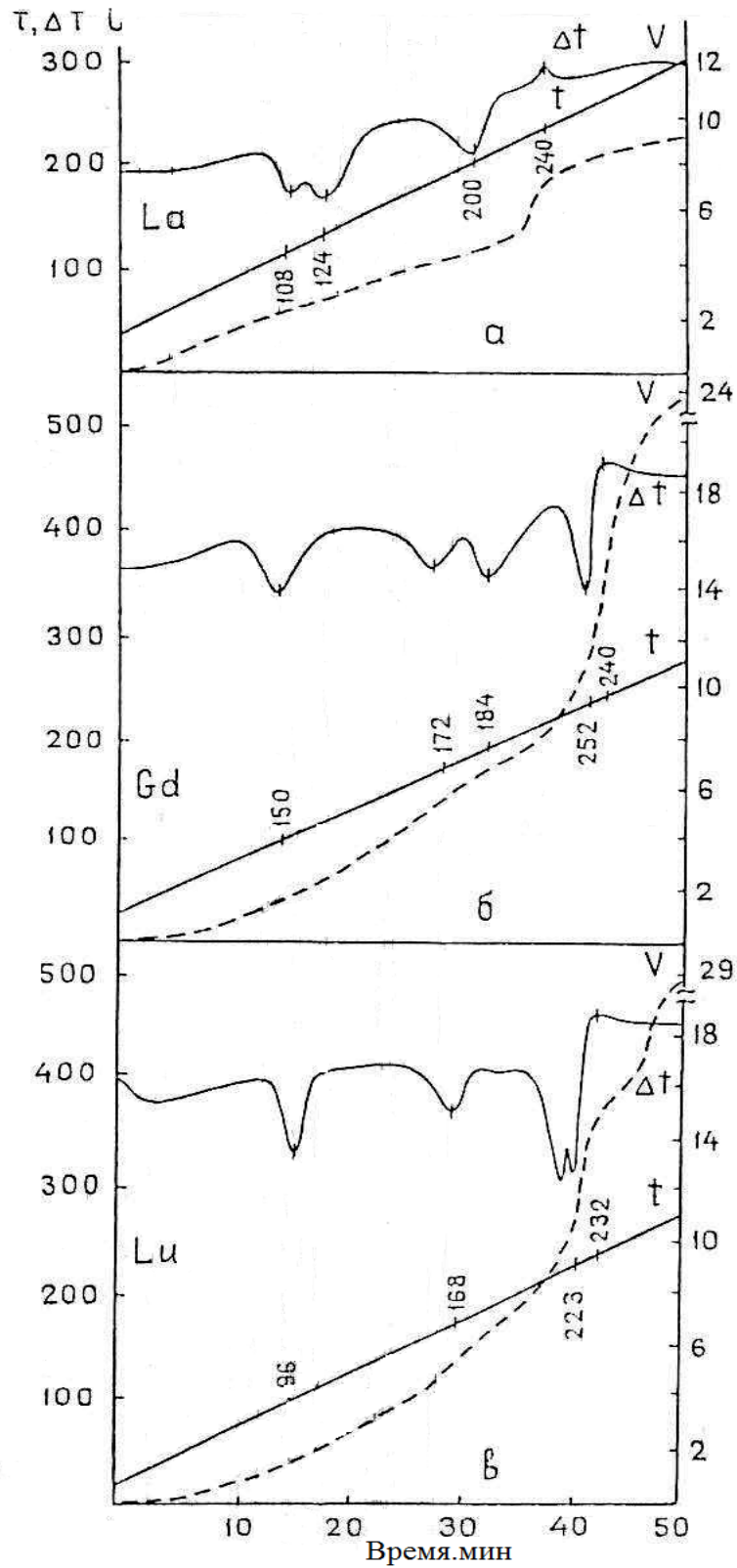


Рисунок 1.6 - Термоволюмограммы:

а) $La(BH_4)_3 \cdot 4En$,

б) $Gd(BH_4)_3 \cdot 4En$,

в) $Lu(BH_4)_3 \cdot 4En$.

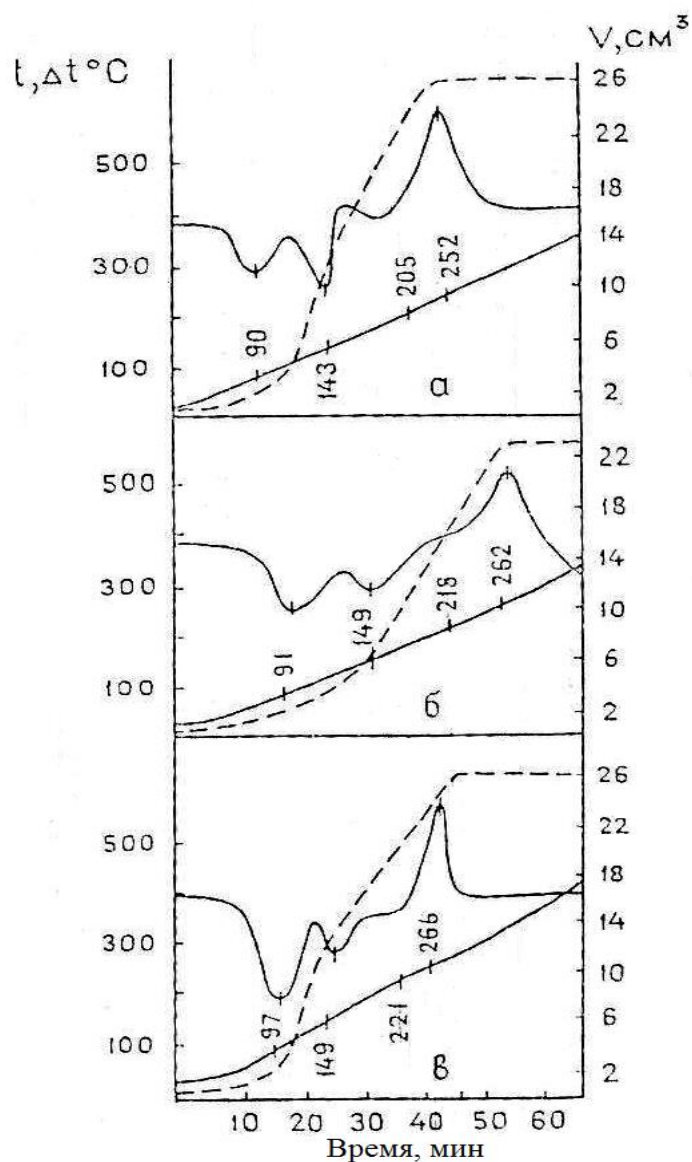
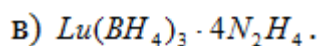
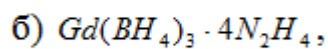
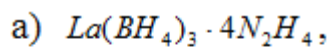
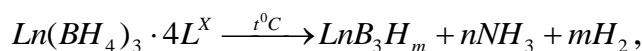


Рисунок 1.7 - Термоволюмограммы:



Необходимо отметить, что в процессе разложения гидразинатов и этилендиаминатов, как видно из термограмм (рисунки 1.6 и 1.7), в отличие от сольватов борогидридов РЗМ, отмечается усиленное газовыделение при более низких температурах. Это, по-видимому, обусловлено взаимодействием при нагревании гидразина и *En* с BH_4 -группами, в результате которого выделяется водород и аммиак:



где L^X - N_2H_4 и En .

Авторами [10, 101] на примере $La(BH_4)_3 \cdot 4N_2H_4$ для выявления термической устойчивости борогидридов РЗМ было проведено изотермическое нагревание исходного продукта в вакууме, далее выдерживание его в течение двух часов при определенной температуре.

Как показал химический анализ продуктов термоллиза гидразината лантана (таблица 1.3), молекулы гидразина отщепляются по следующей схеме:

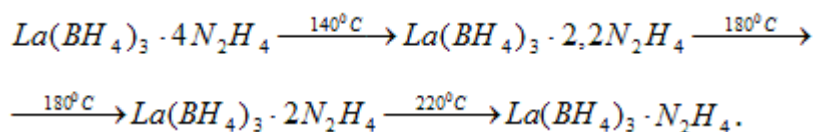


Схема пиролиза $La(BH_4)_3 \cdot 4N_2H_4$ подтверждает термограмму указанных соединений (рисунок 1.7).

Таблица 1.3 - Результаты элементного анализа [10, 23]

Состав соединения до термоллиза	°C	Время, ч	Элементный анализ, %				Состав соединения после термоллиза
			La	B	H _{своб.}	N ₂ H ₄	
$La(BH_4)_3 \cdot 2N_2H_4$	220	2	63,8	14,9	5,5	15,9	$La(BH_4)_3 \cdot N_2H_4$
$La(BH_4)_3 \cdot 2,3N_2H_4$	180	2	56,3	13,1	4,9	25,7	$La(BH_4)_3 \cdot 2N_2H_4$
$La(BH_4)_3 \cdot 4N_2H_4$	140	2	53,8	12,5	4,6	29,1	$La(BH_4)_3 \cdot 2,3N_2H_4$

В [21-24] показано, что в процессе пиролиза гидразинатов борогидридов РЗМ в температурном интервале от 90 до 220°C выделяются три молекулы N_2H_4 и при практически полном разложении образцов удаляется лишь одна молекула N_2H_4 , при этом отмечается бурное выделение гидридного водорода.

Твердые пиролитические остатки после термического разложения соединения $Ln(BH_4)_3 \cdot nTГФ$ представляют собой черные порошки,

$Ln(BH_4)_3 \cdot 4N_2H_4$ - светло-коричневые, $Ln(BH_4)_3 \cdot 4En$ - темно-коричневые порошки, растворимые только при кипячении в минеральных кислотах и практически нерастворимые в органических растворителях и воде [23-26].

На рисунке 1.8 представлены термограммы $Ln(BH_4)_3 \cdot 4En$. Как видно из рисунка 1.8, уже при температуре $60^\circ C$ начинается потеря массы и в температурном интервале от 70 до $350^\circ C$ во всех случаях на кривых ДТА проявляются экстремальные точки, которые на кривой ТГ соответствуют точке перегиба [23-26].

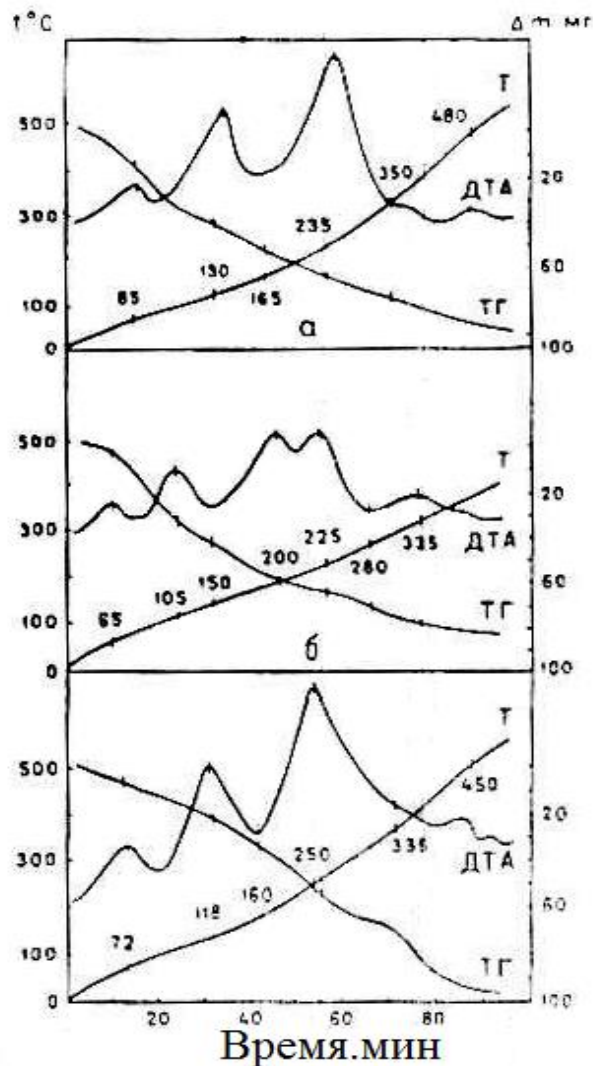


Рисунок 1.8 - Дериватограммы:

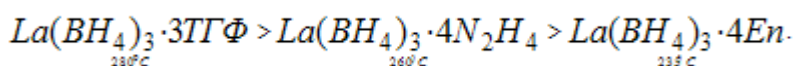
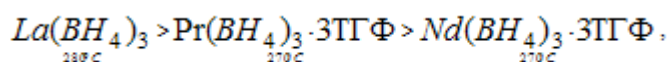
- а) $La(BH_4)_3 \cdot 4En$,
- б) $Gd(BH_4)_3 \cdot 4En$,
- в) $Lu(BH_4)_3 \cdot 4En$.

Процесс распада на воздухе этилендиаминатов, как видно из характера кривых ДТА, отличен от распада данных соединений в атмосфере аргона. Как видно из термограмм, он происходит иначе, то есть при разложении конечного продукта $Ln(BH_4)_3$ отмечаются экзоэффекты, а не эндоэффекты. Данное различие можно объяснить тем, что параллельно с процессами разложения образцов одновременно происходит процесс их окисления кислородом воздуха.

При температуре свыше 350°C происходит процесс дальнейшего окисления продуктов распада, который характеризуется проявлением экзоэффектов.

В работе [103] отмечается, что процесс термолиза $Gd(BH_4)_3 \cdot 4En$ незначительно отличается от термолиза этилендиаминатов лютеция и лантана, так как в случае с гадолинием отмечается «гадолиниевый излом», характеризующий графики зависимости свойств соединений лантаноидов.

Авторами [23-26] полученные результаты по термическому распаду En и N_2H_4 борогидридов РЗМ свидетельствуют о том, что термическая стабильность в ряду РЗМ изменяется монотонно при переходе от одного элемента к другому, а также при замене в координационной сфере лигандов борогидридов. Так, например, в случае с борогидридами РЗМ с различными и одними и теми же лигандами, термическая стабильность изменяется следующим образом:



В работах [23-26] отмечается, что данное изменение термической стабильности борогидридов РЗМ зависит от природы и состава координируемого лиганда, а также изменения свойств лантаноидов в зависимости от их ионного радиуса.

1.5. Тензиметрическое изучение борогидридных комплексов РЗМ цериевой подгруппы

Для гидридных комплексов тензиметрический метод является эффективным методом при изучении их распада. В данной работе и в работах ряда исследователей [27-29] использован статический метод с мембранным нульманометром.

В работах [11,18] для изучения распада были синтезированы борогидридные ТГФ-комплексы редкоземельных металлов подгруппы церия состава $Ln(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ (Ln – лантан, самарий).

Изучение проводилось без удаления ТГФ, с конденсацией и удалением растворителя, в равновесных и неравновесных условиях. Исходные вещества и продукты пиролиза исследовались с применением рентгенофазового анализа [11, 12, 17].

Авторами работ [30-32] были изучены процессы термического разложения борогидридов РЗМ, кроме того, предварительно исходные вещества исследовались в неравновесных условиях.

На рисунках 1.9 и 1.10 представлены результаты изучения термической стабильности сольватов борогидридов La и Nd в неравновесных условиях, из которых виден ступенчатый характер барограмм. Первая и вторая ступени характеризуют процесс отщепления ТГФ, третья ступень характеризует разложение борогидридов La и Nd . На кривых барограмм имеется пологая площадка, свидетельствующая о разделении ступеней разложения и отщепления [30-32].

На рисунках 1.11-1.13 представлены результаты исследования процессов отщепления $Nd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ и $La(BH_4)_3 \cdot 3TGF$. Изучение процессов проводилось с конденсацией ТГФ в неравновесных условиях. Из рисунков 1.11-1.13 видно, что процесс отщепления $Nd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ и $La(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ сохраняет ступенчатый характер, соответственно, при температурах 395 и 410 К. Как видно, начало конденсации ТГФ отмечается на холодном участке от-

ростка. На третьей ступени происходит разложение чистого борогидрида лантана [11,12].

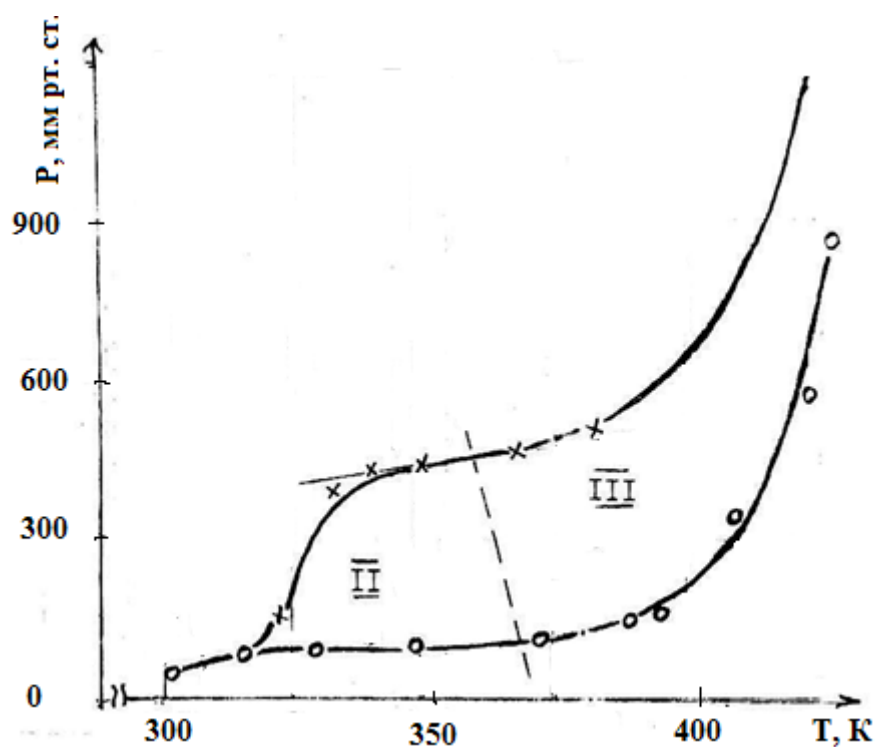


Рисунок 1.9 - Барограмма процессов отщепления и разложения $La(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ без удаления TGF в неравновесных условиях.

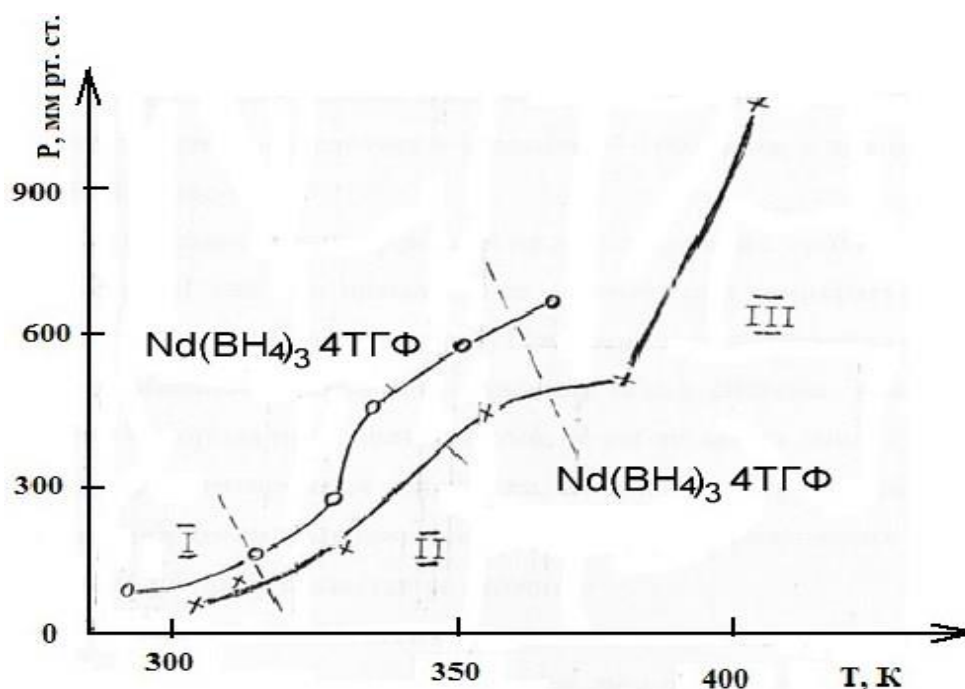


Рисунок 1.10 - Барограмма процессов отщепления и разложения $Nd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ в неравновесных условиях.

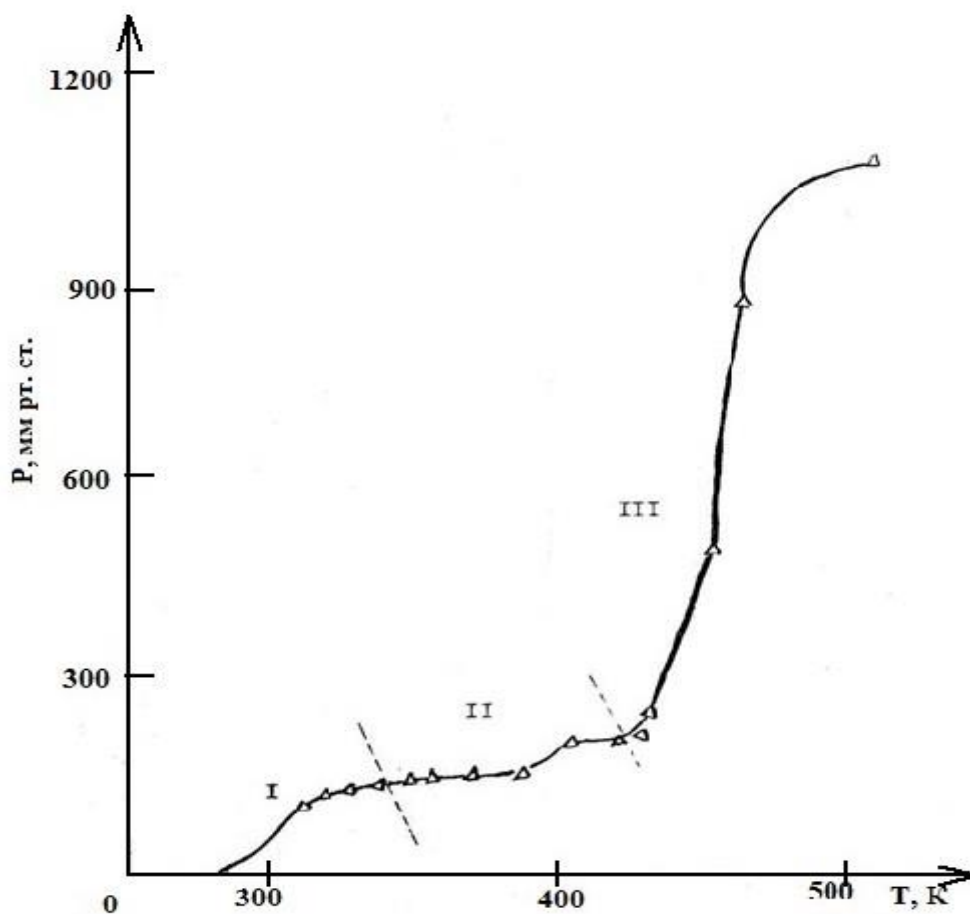


Рисунок 1.11 - Барограмма процессов отщепления и разложения $La(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ в неравновесных условиях (с конденсацией TGF).

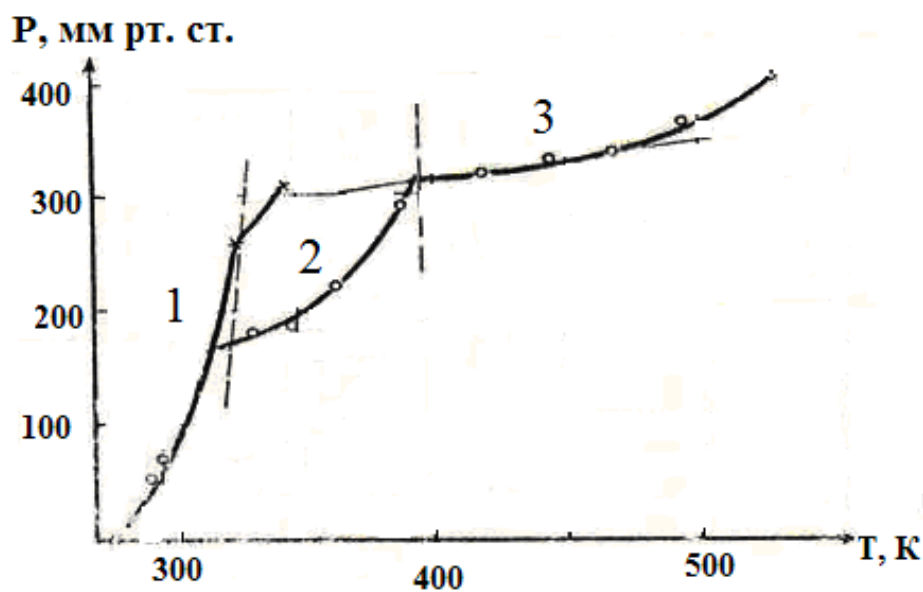


Рисунок 1.12 - Барограмма процессов отщепления и разложения $Nd(BH_4)_3 \cdot 2,5TGF$ в неравновесных условиях (с конденсацией TGF).

Опыты в изотермических условиях проводились с использованием температурных данных переходных состояний изученных систем. Для всех исследуемых соединений, авторами [10, 11, 17, 18] была проведена серия опытов по определению времени, при котором в системах достигалось равновесное давление. Для этого, в системе через определенный интервал (12-23 часа) времени измеряли давление, пока оно не стабилизировалось до постоянных значений. Если в системе давление не изменялось в течение 8-10 часов при заданной температуре считали, что равновесие в системе достигнуто. Для процесса отщепления время, при котором достигалось равновесное давление, составляло в среднем от 90 до 100 часов, для процесса разложения время достижения равновесия составляло от 150 до 180 часов.

Начало конденсации на холодном конце отростка отщепленного ТГФ во всех изученных системах отмечалось в интервале близких температур, составляющих от 380 до 390 К [17, 18].

На рисунке 1.13 представлены результаты исследования процесса отщепления ТГФ из комплексов борогидридов РЗМ цериевой подгруппы - $Ln(BH_4)_3 \cdot 3TГФ$ ($Ln = La, Nd, Sm$).

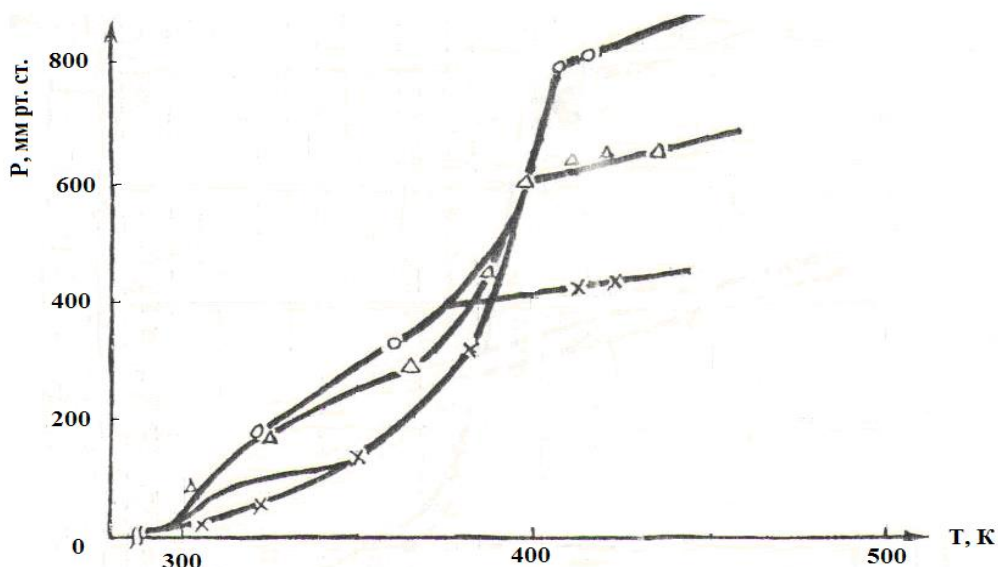


Рисунок 1.13 - Барограмма процесса отщепления ТГФ из $Sm(BH_4)_3 \cdot 3TГФ$ в равновесных условиях.

Как видно из графика зависимости $LgP_{\text{TГФ}} = f(1/T)$, приведенного на рисунке 1.14, данная зависимость представлена двумя прямыми линиями. На первой линии происходит первая ступень отщепления из состава ТГФ-комплексов борогидридов РЗМ молекул ТГФ, на следующей – вторая ступень отщепления. Поэтому для получения прямой линии регрессии в виде уравнения каждая отдельная линия обрабатывалась методом наименьших квадратов, с использованием следующего уравнения [15-18]:

$$LgP_{\text{,мм.рт.ст.,ТГФ}} = B + A/T \cdot 10^3.$$

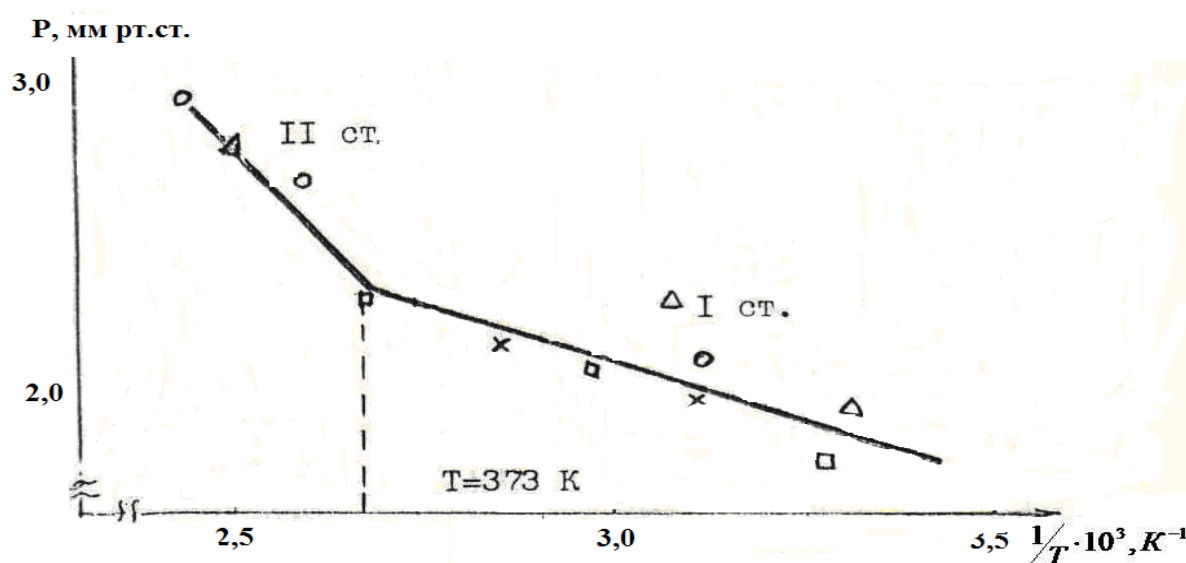


Рисунок 1.14 - Зависимость $LgP_{\text{TГФ}} = f(1/T)$ при отщеплении ТГФ из $Sm(BH_4)_3 \cdot 3TГФ$ в равновесных условиях.

В таблице 1.3 представлены значения коэффициентов А и В, рассчитанные для двух ступеней процесса отщепления молекул ТГФ из состава исследованных сольватов борогидридов РЗМ цериевой подгруппы.

В работах [17, 18] в результате проведения исследований получены сведения о возможности полного удаления ТГФ из состава борогидридов РЗМ и условиях проведения процесса. Найдены границы окончания процесса отщепления из состава исследованных комплексов молекул ТГФ, что расширяет возможности получения индивидуальных борогидридов РЗМ и проведения дальнейших исследований по изучению их свойств.

Таблица 1.3 - Значения коэффициентов уравнения барограммы процесса отщепления молекул ТГФ из состава $Ln(BH_4)_3 \cdot nTGF$

Соединение	$LgP, \text{мм.рт.ст.}, TGF = B + A/T \cdot 10^3$					
	I ступень			II ступень		
	A	B	интервал температур	A	B	интервал температур
$La(BH_4)_3 \cdot 3TGF$	-0,812	4,433	300-380	-3,296	10,661	380-395
$Nd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$	-0,976	4,279	300-370	-4,589	14,026	370-390
$Sm(BH_4)_3 \cdot 3TGF$	-0,738	4,314	300-373	-2,662	9,427	373-390

1.6. Термодинамические характеристики борогидридов РЗМ цериевой подгруппы

А. Бадаловым и сотр. [33-44] было проведено изучение процесса термического разложения и определены термодинамические характеристики борогидридов РЗМ в зависимости от порядкового номера РЗМ. Исследование проведено методом тензиметрии с использованием мембранного нуля-манометра. Методами химического, газовольюметрического и рентгенофазового анализов определена химическая схема процесса термического разложения борогидридов некоторых лантаноидов. На кривых зависимости термодинамических свойств от порядкового номера РЗМ было определено проявление тетрад-эффекта.

Также были изучены термодинамические характеристики борогидридов РЗМ цериевой подгруппы с использованием экспериментально установленных стандартных термодинамических характеристик отдельных борогидридов лантаноидов и вычисленных из корреляционного уравнения [30-38] значений коэффициентов. Результаты расчетов графически представлены на рисунках 1.15 и 1.16 и в таблице 1.4.

Рассчитывая термодинамические характеристики борогидрида европия, была введена поправка, составившая 6,8% от расчетных значений соответствующих свойств данного соединения.

Таблица 1.4 - Стандартные термодинамические характеристики борогидридов РЗМ цериевой подгруппы

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*	264.0±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	386.0
<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	386.0
* - экспериментальные данные [9].			

Из рисунков 1.15 и 1.16 и таблицы 1.4 видно, что оценочные и экспериментально полученные термодинамические характеристики удовлетворительно согласованы, кроме определенного по результатам эксперимента значения S_{298}^0 для *Nd*(BH₄)₃, которое выпадает из общей закономерности. Поэтому для *Nd*(BH₄)₃ рекомендуется использовать оценочное значение S_{298}^0 , которое является более достоверным.

Как видно из рисунка 1.15, график зависимости ΔG_{298}^0 и ΔH_{298}^0 борогидридов РЗМ от порядкового номера РЗМ для цериевой подгруппы представлен в виде двух частей. При возрастании количества электронов на f-подуровне (от 2 до 6) у борогидридов РЗМ подгруппы церия отмечается

резкое увеличение термодинамической стабильности, далее для Eu (f^7) отмечено резкое снижение стабильности.

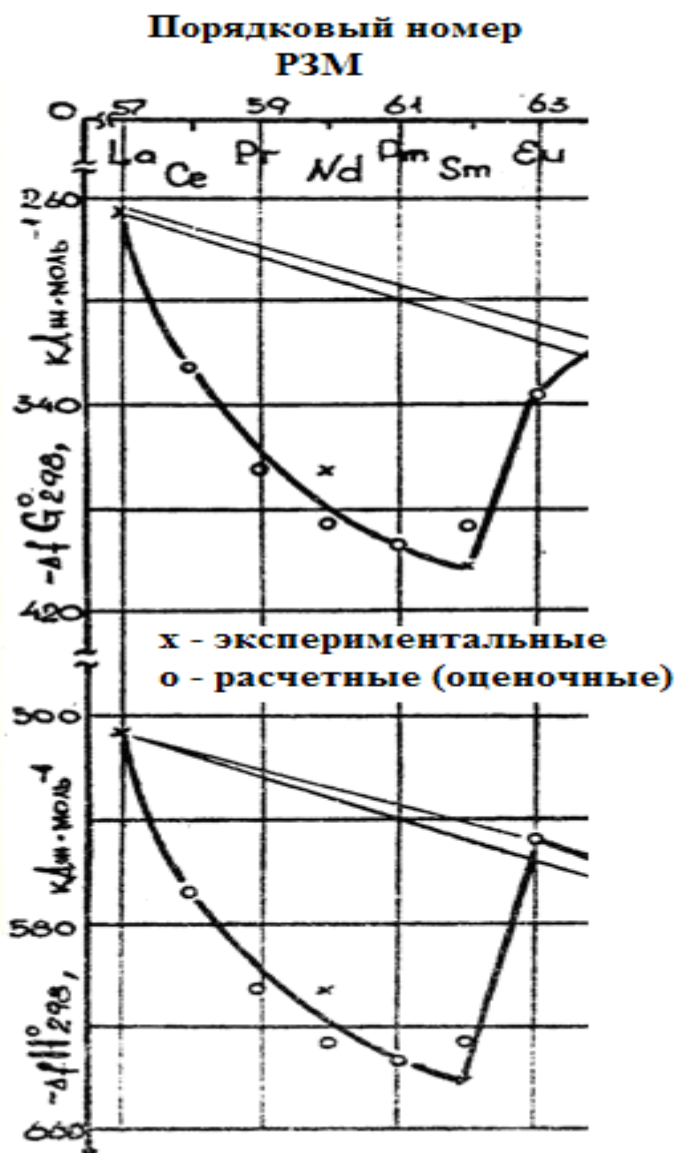


Рисунок 1.15 - Зависимость энтальпии образования и энергии Гиббса борогидридов РЗМ цериевой подгруппы от порядкового номера РЗМ.

Как видно из рисунка 1.16, в начале графической зависимости S_{298}^0 борогидридов РЗМ цериевой подгруппы от порядкового номера (N_f) происходит увеличение энтропии, далее значения энтропии снижаются. График зависимости S_{298}^0 от N_f порядкового номера РЗМ, в отличие от других термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов,

представлен прямой линией, на которой значения незначительно возрастают (в пределах $5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

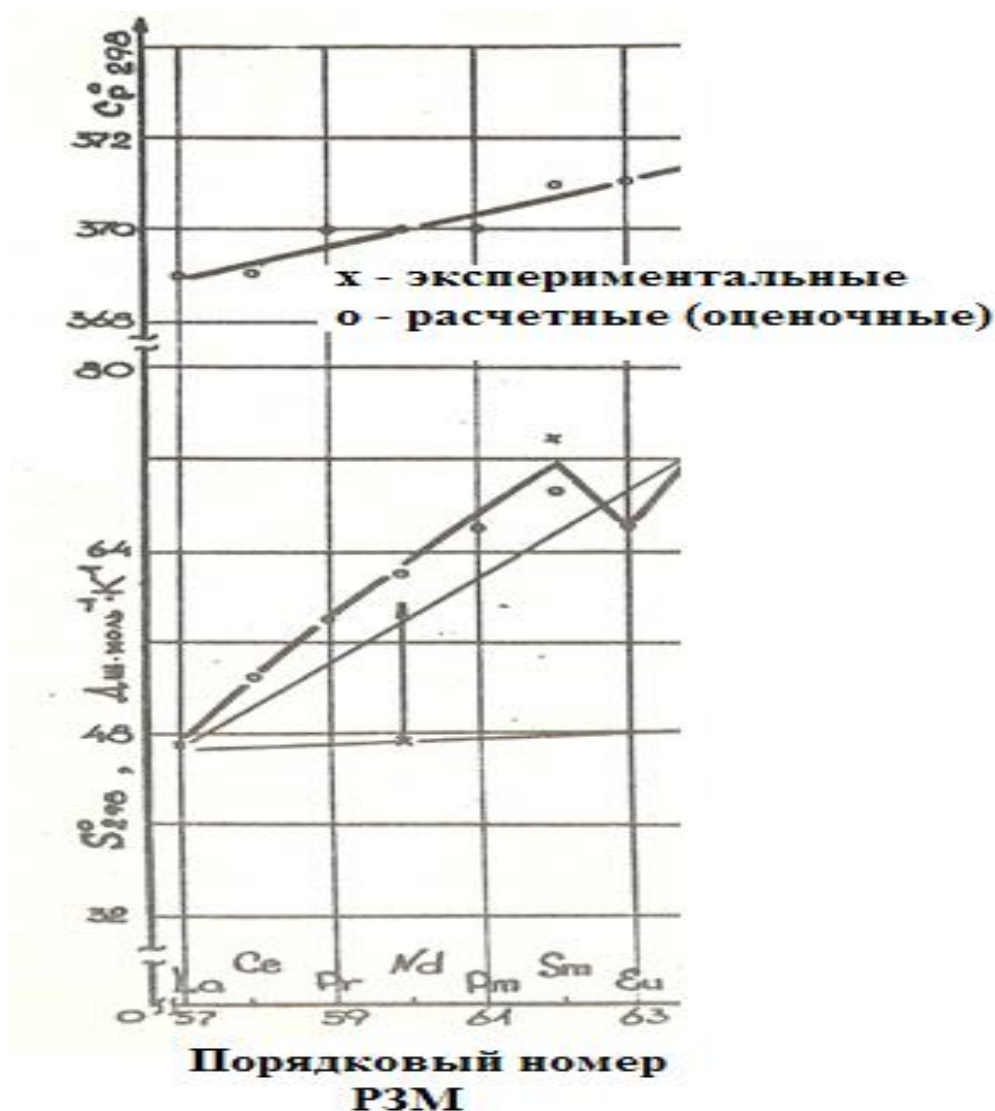


Рисунок 1.16 - Зависимость энтальпии образования и теплоемкости борогидридов РЗМ для подгруппы церия от порядкового номера РЗМ.

С помощью полученных результатов можно представить достаточно полную картину по термодинамическим характеристикам борогидридов РЗМ цериевой подгруппы, что позволяет найти закономерности в изменении термодинамических свойств борогидридов РЗМ цериевой подгруппы.

Результаты, полученные в процессе исследования, на основании выявленных закономерностей среди борогидридов РЗМ цериевой подгруппы

позволят скорректировать значения термодинамических характеристик других соединений РЗМ, а также в дальнейших исследованиях использовать более точные значения термодинамических характеристик этих соединений. В таблице 1.5 для борогидридов лантаноидов приводятся найденные термодинамические характеристики.

Таблица 1.5 - 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
* - экспериментальные данные.				

1.7. Растворимость борогидридов РЗМ

У.М. Мирсаидовым с сотрудниками в системах $Ln(BH_4)_3$ -ТГФ равновесие изучалось в широком температурном интервале, определен состав твердых кристаллизующихся фаз [13, 14, 20, 42-52]. В таблице 1.6 представлены результаты изучения растворимости борогидридов лантаноидов, из которой видно, что растворимость $Ln(BH_4)_3$ увеличивается при повышении температуры.

В системах $Ln(BH_4)_3$ -ТГФ и в тройных системах борогидридов щелочных и щелочноземельных металлов проведено изучение растворимости борогидридов РЗМ [48-58].

Система $La(BH_4)_2 - LiBH_4$ - ТГФ и $Ce(BH_4)_3 - LiBH_4$ - ТГФ, 25°C

В работах [11, 20] показано, что в исследуемой системе возможно увеличение растворимости $La(BH_4)_3$ до 6,5 моль%, если увеличить концентрацию $LiBH_4$ до 12 мас%. Дальнейшее увеличение концентрации $LiBH_4$ не увеличивает растворимость, а снижает ее. В системе $Ce(BH_4)_3-LiBH_4-TГФ$ отмечается аналогичная ситуация с растворимостью, однако существует различие в том, что в системе с церием происходит кристаллизация дисольвата борогидрида церия.

Таблица 1.6 - Растворимость борогидридов РЗМ в тетрагидрофуране, мас% (изотермический метод)

№ п/п	Элемент	Порядковый номер	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C
1	Лантан	57	-	2,10	2,30	-	-	-
2	Церий	58	-	-	-	-	-	-
3	Празеодим	59	5,10	-	6,20	-	7,80	-
4	Неодим	60	5,12	6,30	7,80	11,50	-	15,00
5	Самарий	62	6,10	7,90	8,60	13,10	17,40	-
6	Европий	63	4,12	6,30	6,80	8,00	10,10	-
7	Гадолиний	64	5,60	6,10	6,28	6,65	9,93	13,90
8	Тербий	65	-	-	6,20	-	9,21	11,90
9	Диспрозий	66	4,72	5,61	6,02	6,95	8,52	10,50
10	Гольмий	67	3,12	-	5,83	-	9,32	13,27
11	Эрбий	68	4,02	4,95	5,67	6,75	8,17	9,25
12	Тулий	69	3,08	-	4,59	-	7,70	9,84
13	Иттербий	70	4,46	-	5,47	6,08	8,53	10,17
14	Лютеций	71	-	-	8,61	-	11,58	14,36

Система $Gd(BH_4)_3-LiBH_4-TГФ, 25°C$

Авторами [11, 20] совместная растворимость системы изучалась в интервале концентраций компонентов от 0 до 30,5 моль%. Растворимость сис-

темы при использовании более высоких концентраций не определена, так как происходит резкое возрастание вязкости раствора и, как следствие, разделение фаз затрудняется. Из изотермы растворимости данной системы видно, что в результате взаимодействия компонентов образуется двойной борогидрид лития и гадолиния, изотерма представляет собой две ветви кристаллизации - соединения $Gd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ и двойной новой системы $Gd(BH_4)_3 \cdot LiBH_4 \cdot 6TGF$.

Система $Ln(BH_4)_3 - LiBH_4 - TGF$ ($Ln = Dy, Er, Ho, Tm$) [52, 55]

В связи с известной повышенной вязкостью, растворимость $Ln(BH_4)_3$ и $LiBH_4$ в ТГФ изучена в пределах концентраций $LiBH_4$ до 30 моль% при 25°C. На изотермах растворимости представлены две ветви кристаллизации - двойного борогидрида $LiLn(BH_4) \cdot nTGF$, (где $n=6 \div 8$) и трисольвата $Ln(BH_4)_3 \cdot 3TGF$.

Борогидриды РЗМ можно получить реакцией взаимодействия борогидрида натрия и соответствующих хлоридов в среде ТГФ. В ходе реакции в жидкой фазе возможно образование примесей натрия, однако сам борогидрид натрия в ТГФ практически не растворяется. Авторы работ [56, 57] исследовали природу взаимодействия перехода в раствор натрия, а также провели поиск оптимальных условий получения борогидридов РЗМ, свободных от натрия. Для этого были выбраны системы борогидрид натрия-, борогидрид РЗМ - ТГФ, в которых исследовалась растворимость. Растворимость в системах $Ln(BH_4)_3 - NaBH_4 - TGF$ ($Ln =$ лантан и гольмий) исследовалась при температуре 25°C.

Отмечено, что при 25°C $NaBH_4$ растворяется в ТГФ слабо, его растворимость составляет всего 0,04 мас%, однако при введении $Ln(BH_4)_3$ в систему отмечается взаимный рост растворимости, как борогидрида натрия, так и $Ln(BH_4)_3$. Увеличение в растворе концентрации борогидрида лантаноидов влечет за собой увеличение концентрации борогидрида натрия [56, 57].

Объяснить рост растворимости $NaBH_4$, когда параллельно присутствует

борогидрид лантаноидов, можно тем, что в результате взаимодействия в растворе происходит образование двойного борогидридного комплекса $LaM(BH_4)_4$, таким же образом получены комплексы лития с лантаноидами группы иттрия.

Совместная растворимость алюмогидридов РЗМ и борогидридов редкоземельных металлов изучена в работах [11, 20, 58].

В [11, 20] представлена изотерма растворимости системы $La(BH_4)_3$ – $Mg(BH_4)_2$ -ТГФ, состоящая из двух ветвей кристаллизации - $Mg(BH_4)_2 \cdot 3ТГФ$ и $La(BH_4)_3 \cdot 4ТГФ$, относящейся к эвтоническому простому типу.

Полученные изотермы растворимости $La(BH_4)_3$ - $Ca(BH_4)_2$ -ТГФ дают возможность предположить, что образуется непрерывный ряд, представленный твердыми растворами. Твердые растворы образуются ввиду близости кристаллохимических радиусов ионов кальция и лантана.

1.8. Рентгенографические исследования борогидридов лантаноидов

Авторами [59] изучено соединение $Y(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$, показано, что оно представлено орторомбической формой (пр.гр. $P_{всп}$; $d = 9,314 \text{ \AA}$; $C = 14,597 \text{ \AA}$) и по строению аналогично соединению $Gd(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ (рисунок 1.17).

На основании полученных результатов, так как ионные радиусы Y^{3+} , Gd^{3+} и Nd^{3+} (0,92; 0,97 и 1,04 \AA соответственно) близки по размерам, в работе [60] отмечают, что соединения $Ln(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ (где $Ln = Lu^{3+}$, Nd^3 , La^{3+}) представляют собой изоструктурные соединения с борогидридами гадолиния и иттрия.

Для индцирования рефлексов порошкограмм борогидридов лютеция, неодима и лантана использовали аналитический метод. Для некоторых борогидридов лантаноидов, были рассчитаны параметры элементарных ячеек [20], приведенные в таблице 1.7.

У.М. Мирсаидовым и др. [14, 26] изучена структура борогидрида лантана, имеющего состав $La(BH_4)_3 \cdot 3,5ТГФ$, представленная на рисунке 1.18.

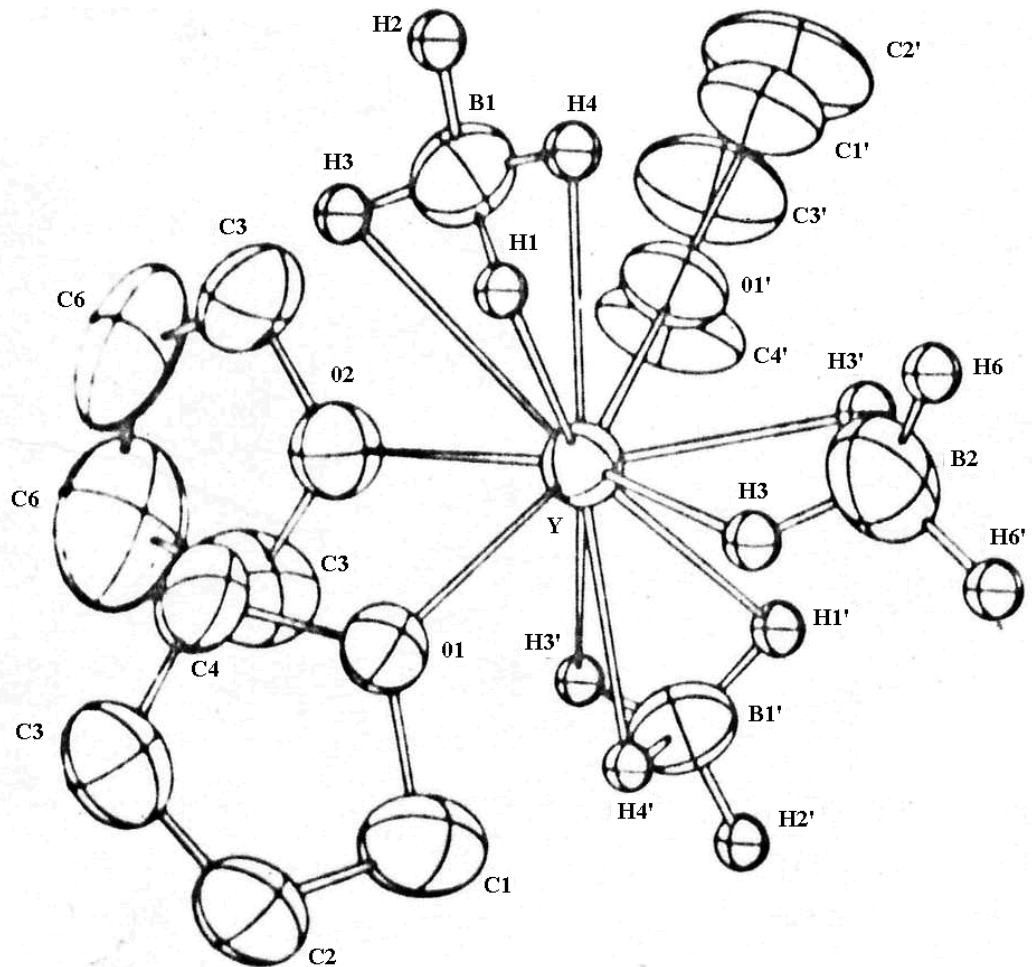


Рисунок 1.17 - Структура $Y(BH_4)_3 \cdot 3THF$.

Таблица 1.7 - Параметры элементарных ячеек некоторых борогидридов состава $Ln(BH_4)_3 \cdot 3THF$ [59, 60]

Соединение	d	b	c	z	v	Данные работ
$La(BH_4)_3 \cdot 3THF$	9,284	14,57	14,49	4	1960	[60]
$Nd(BH_4)_3 \cdot 3THF$	9,275	14,53	14,46	4	1949	[60]
$Gd(BH_4)_3 \cdot 3THF$	9,26	14,49	14,43	4	1936	[59]
$Lu(BH_4)_3 \cdot 3THF$	9,241	14,44	14,37	4	1917	[60]
$Y(BH_4)_3 \cdot 3THF$	9,314	14,597	14,54	4	1977	[59]

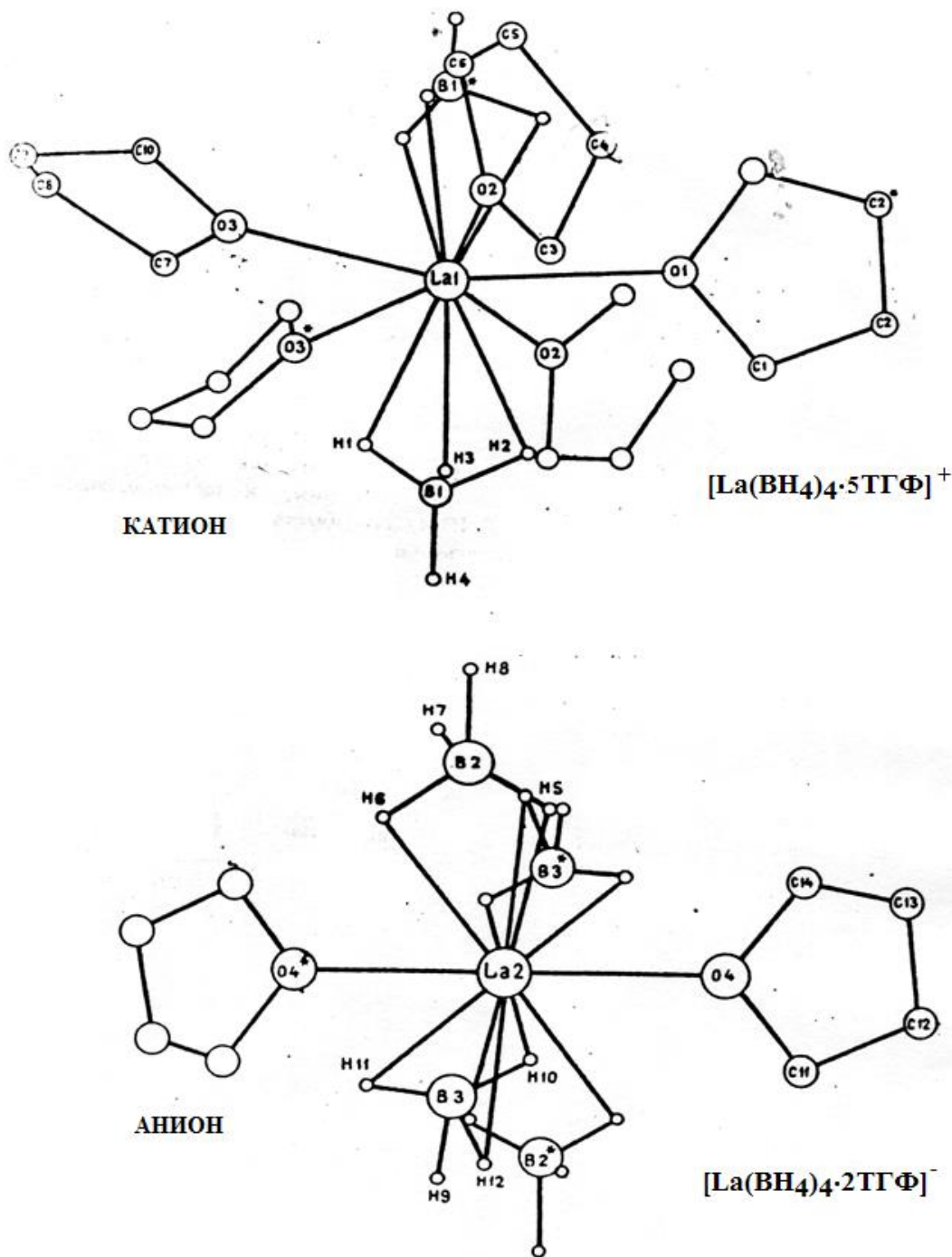


Рисунок 1.18 - Структура $La(BH_4)_3 \cdot 3,5TGF$.

Структурные исследования показали, что при кристаллизации тетрагидрофураната борогидрида лантана из раствора образуется ионная соль, представляющая собой комплекс $[La(BH_4)_2 \cdot 5TGF]^+ [La(BH_4)_4 \cdot 2TGF]^-$, имеющий би- и тридентатные борогидридные группы.

Эти результаты радиально отличны от результатов, полученных при исследовании растворов $La(BH_4)_3$ в ТГФ методом ЯМР, в которых показано,

что в данном соединении все протоны борогидридных групп эквивалентны друг другу. Данная закономерность отмечается при исследовании практически всех известных борогидридов металлов, которую можно объяснить тем, что процессы внутримолекулярного обмена быстро протекают (в шкале времени ЯМР), параметры спектра ЯМР усредняются. Метод ЯМР-спектроскопии не является точным методом для точного определения природы данных взаимодействий.

В катионе полиэдр атома лантана (I) представлен правильной пентагональной бипирамидой, в экваториальной плоскости которой располагаются атомы кислорода тетрагидрофурана, а на вершинах расположены атомы бора (от связанных тридентатно борогидридных групп) (рисунок 1.18). У атома лантана (2) координационное число составляет 12.

1.9. Некоторые другие свойства борогидридов РЗМ

Авторами работ [61-67] в молекулах $Ln(BH_4)_3$ при проведении ИК-спектроскопии борогидридов РЗМ установлены два различных типа связи аниона BH_4 -групп, в которых участвуют, как «мостиковые» H_m , так и «концевые» H_k атомы водорода.

В [64-66] с помощью метода ЯМР-спектроскопии показана способность $Ln(BH_4)_3$ к комплексообразованию с $LiBH_4$ в тетрагидрофуране.

Авторами работ [13, 14] был проведен цикл исследований в области борогидридов РЗМ и их комплексов, по результатам которого были рекомендованы следующие области для применения $Ln(BH_4)_3$:

- в качестве катализаторов полимеризации органических соединений;
- как вещества, используемые в синтезе комплексных соединений с заданными физико-химическими свойствами, имеющие различные лиганды;
- как источник получения боридов РЗМ различного состава и высших бороводородных анионов B_nH_m , применяемых при изготовлении электродов для проведения термоядерного синтеза;

- как компоненты для карбонитрирования и борирования сплавов, добавление которых повышает их прочность, жаро-, износо- и коррозионно-стойкость сплавов.

1.10. Физико-химические основы получения и свойства алюмогидридов РЗМ

Так как синтез борогидридов РЗМ подробно описан в работах и монографиях [11-18, 20], в настоящем подразделе рассмотрены свойства и синтез алюмогидридов РЗМ. Одним из наиболее важных классов водородных соединений алюминия являются алюмогидриды $M^n(AlH_4)_n$, из которых $LiAlH_4$ является основным источником получения гидрида алюминия и других алюмогидридов металлов. Кроме того, $LiAlH_4$ является восстановителем функциональных групп различных органических соединений. Авторами [67] проведены детальные исследования алюмогидридов щелочных и щелочно-земельных металлов.

Метод прямого синтеза алюмогидридов в расплавах предложен Т.Н. Дымовой и сотр. [67], который осуществляется по схеме:



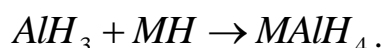
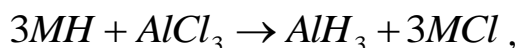
Данный метод в настоящее время считается самым эффективным по скорости и выходам конечных продуктов, в сравнении со способами синтеза в органической среде, отличающимися многостадийностью, малой скоростью и потенциальной опасностью расщепления растворителя, возможного вызвать взрыв. В [84-86, 97] отмечается, что необходимы исследования по поиску перспективных направлений в получении алюмогидридов, усовершенствованию аппаратных решений и конструкций для прямого синтеза данных соединений.

Для получения алюмогидридов металлов применяется основная реак-

ция (по Шлезингеру):



которая осуществляется в присутствии сольватирующего растворителя, способствующего растворению синтезированного алюмогидрида. С помощью реакции Шлезингера получены тетрагидридоалюминаты натрия и кальция в среде ТГФ. Реакция алюмогидридов металлов складывается из двух стадий [70-72]:



Образование гидрида алюминия по данной реакции является лимитирующим фактором. В процессе реакции на поверхности кристалла гидрида металла при введении в избытке $AlCl_3$ образуется гидрида алюминия AlH_3 , который вступает во взаимодействие с MH . При использовании LiH в среде Et_2O (классическая реакция) в растворе продуктом реакции будет являться растворимый алюмогидрид лития ($LiAlH_4$). Для ускорения протекания реакции в раствор добавляют готовый $LiAlH_4$ и тщательно перемешивают [63].

Известно, что алюмогидриды переходных металлов менее устойчивы в сравнении с соединениями металлов I и II групп. При проведении синтеза при комнатной температуре не удастся обнаружить алюмогидриды, образуются только продукты их дальнейшего восстановления или разложения [64-69].

При взаимодействии комплексных бромидов меди, растворимых в эфире, или Li_4CuBr_7 с $LiAlH_4$ при $-80^\circ C$ образуется желто-лимонный осадок, содержащий $CuAlH_4$, реакция сопровождается выделением водорода [74]:



При повышении температуры выделяется водород и образуется Cu , CuH и Al . Хлорид меди в среде эфире энергично взаимодействует с $LiAlH_4$ с образованием хлорида лития и металлической меди [74].

Реакцией раствора $LiAlH_4$ в ТГФ с твердым CuI при $-78^\circ C$ с последу-

ющим промыванием осадков при -78 и -40°C получены, соответственно, CuAlH_4 и Cu_3AlH_6 , [69]. При температуре -40°C в процессе реакции образуются основные продукты - Cu , H_2 и йодалан H_2AlI .

При взаимодействии алюмогидрида лития и эфирных растворов бромида церия образуется алюмогидрид церия – $\text{Ce}(\text{AlH}_4)_3$, который разлагается уже при температуре -40°C [78, 79]. Алюмогидрид иттрия получен в среде диэтилового эфира взаимодействием алюмогидрида лития с бромидом иттрия [81].

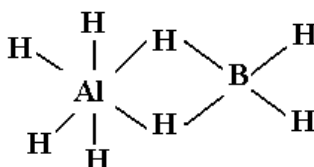
В работах [82, 83] проведен синтез и получен ряд алюмогидридов редкоземельных металлов в среде органических растворителей.

1.11. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы

Исходя из представленного литературного обзора, проведена оценка проблематики алюмогидридов и борогидридов РЗМ, являющихся важнейшими представителями водородных соединений. Параллельное изучение алюмогидридов и борогидридов целесообразно и закономерно в связи с тем, что алюминий и бор являются представителями III группы Периодической таблицы Д.И.Менделеева, их простейшие гидриды общей формулой ЭH_3 способны присоединять гидрид-ионы H^- , с получением гидрид-анионов (боро- и алюмогидридных групп). При этом BH_4^- -группа проявляет высокую устойчивость, так как бор является сильным акцептором. Таким образом, для изучения свойств алюмогидридов удобной моделью являются борогидриды металлов. Боро- и алюмогидридные группы имеют сходство, которое проявляется в строении (обе группы имеют тетраэдрическое строение), а также сходство в ряде реакций с их участием, которые основаны на гетеролитическом и ионном равновесиях:



Присоединение алюмо- и борогидридных групп происходит по ковалентному и ионному типам, однако в алюмогидридной группе (AlH_4 -группа) более проявляется ионный характер химических связей. AlH_4 -группа, в отличие от BH_4 -группы, проявляет способности к расширению координационной сферы от 4 до 6, так как является координативно ненасыщенной. Это является следствием того, что у атома алюминия вакантные d-орбитали более энергетически доступны по сравнению с атомом бора. Это свойство алюминия отражается в существовании бор-алюминиевых комплексов с мостиковыми фрагментами, открытых Вибергом [84-87]:



Имеющиеся подобные соединения со смешанными лигандами также свидетельствуют о проведении параллельных исследований свойств боро- и алюмогидридов металлов.

Среди всего ряда алюмогидридов металлов более подробно изучены свойства и характеристики алюмогидридов щелочноземельных и щелочных металлов. Для них разработаны методы получения, изучены основные характерные реакции, известны кристаллические структуры, плотности, значения термической стабильности, термодинамические константы и другие характеристики.

Гораздо в меньшей степени изучены алюмогидриды лантаноидов, их физико-химические свойства, представленные в литературных источниках, часто носят противоречивый характер.

В настоящее время имеется ряд обзоров и монографий, в которых авторами представлены обобщенные экспериментальные данные по структуре боро- и алюмогидридов металлов, их физико-химическим свойствам, возможностям применения.

Интерес к боро- и алюмогидридам металлов растет, так как они все

больше находят свое применение в качестве источников водорода, энерго- емких эффективных горючих, как избирательно действующие восстановите- ли функциональных групп для ряда органических соединений [14-18].

При получении и очистке алюмогидридов металлов возникает ряд сложностей, связанных с высокой реакционной способностью и незначи- тельным выбором пригодных растворителей для этих соединений, в частно- сти, для алюмогидридов лантаноидов [13, 83, 85].

Из литературного обзора видно, что в настоящее время известны и находятся на различных стадиях изучения борогидриды многих элементов Периодической системы Д.И.Менделеева. Однако индивидуальные борогид- риды получены лишь для отдельных переходных металлов. Для тяжелых переходных металлов получены только борогидриды, имеющие смешанные лиганды. Большинство борогидридов получено в виде сольватов [13, 86].

Способы, разработанные для получения борогидридов переходных ме- таллов, являются трудновоспроизводимыми и сложными в исполнении. Разработанные методы получения борогидридов с участием диборана, хотя и способствовали открытию многих новых борогидридов металлов, имеют ряд недостатков, среди которых получение недостаточно чистых конечных про- дуктов. Известными способами получения борогидридов являются реакции обмена борогидридов щелочных металлов с их галогенидами в растворах и твердой фазе. В растворах протекание реакции зависит от отношений раство- римости и природы растворителя. Поэтому внимание исследователей направлено на правильный подбор реакционных сред и реагентов реакции, а также их соотношений.

Многие борогидриды металлов получены в виде сольватов в среде азот- или кислородсодержащих растворителей донорного типа, таких как алифатические и ароматические амины, пиридин, эфиры полигликолей, ТГФ [13].

Выбор темы настоящей работы основан на малом количестве данных о борогидридах РЗМ иттриевой подгруппы.

Синтез борогидридов РЗМ в среде ТГФ обменной реакцией их галогенидов с $LnBH_4$ не дает возможности получения продуктов, свободных от хлора, в связи с последовательным замещением хлора в хлоридах лантаноидов на BH_4 -группу и многоступенчатостью реакции. В обменной реакции промежуточным продуктом является хлорид лития, который в ТГФ растворяется лишь частично, в результате чего в конце реакции получается не чистый борогидрид, сильно загрязненный хлоридом лития. Получение борогидридов лантаноидов обменной реакцией их хлоридов с борогидридами других щелочных металлов, за исключением тетрагидробората лития, изучалось У.М. Мирсаидовым и сотр. в работах [13-18].

В настоящей работе проведены исследования по синтезу борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы. Особое внимание уделено термическому распаду борогидридов РЗМ и изучению свойств продуктов их термического превращения. Рассмотрена возможность получения алюмогидридов некоторых РЗМ иттриевой подгруппы.

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ РЗМ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

2.1. Техника работы с боро- и алюмогидридами РЗМ

Все эксперименты в процессе исследования, включая сборку аппаратов, введение реагентов, разделение фаз, сушку и др., были проведены в среде инертного газа, отбор проб для анализа проводили, используя перчаточные изолирующие боксы. Перед началом работ аппаратура всегда проверялась на герметичность. В процессе проведения анализов пробы разлагались сначала спиртом, далее дистиллированной водой, затем кислотой из соображений безопасности, а также для того, чтобы не потерять часть анализируемых веществ.

Все реагенты, используемые в синтезе, высушивались и подвергались химическому анализу. Органические растворители очищали от влаги и перекисей кипячением над щелочью (*NaOH* или *KOH*) с обратным холодильником в течение 3-4 часа, затем перегоняли над *CaH₂*.

2.2. Исходные вещества

Для получения безводных хлоридов РЗМ использовали методику, разработанную в [25]. Металл или его оксид растворяли в растворе соляной кислоты и упаривали полученный раствор. Для удаления кристаллизационной воды полученный раствор кристаллогидратов $LnCl_3 \cdot nH_2O$ прокаливали с аммонийной солью или высушивали в вакууме при высоких температурах. Также использовали метод экстракции из водных растворов $LnCl_3 \cdot nH_2O$ органическими растворителями, которые затем удаляли из системы при повышенных температурах в вакууме [25].

В лаборатории химии гидридов Института химии АН Республики Таджикистан для обезвоживания хлоридов РЗМ (кроме скандия) был разработан эфирно-кислотный метод, согласно которому кристаллогидрат $LnCl_3 \cdot nH_2O$ (~10 г) растворялся в концентрированной соляной кислоте (35 мл). Далее в

раствор добавляли от 100 до 150 мл диэтилового эфира, затем при температуре 40-150°C отгоняют кислоту, используемую в качестве растворителя. Затем высушивают выпавшие кристаллы в вакууме при температуре от 170 до 200°C в течение двух часов [25].

По методике были получены безводные хлориды, представляющие собой порошки, которые подвергли дальнейшему элементному анализу. На термограммах полученных безводных хлоридов РЗМ видно, что они практически однотипны, на них не проявляется эффект отщепления воды, отчетливо проявляются пики плавления веществ при нагревании и пики затвердевания веществ при охлаждении. Для примера на рисунке 2.1 представлена термограмма обезвоженного $LaCl_3$, имеющая характерные пики.

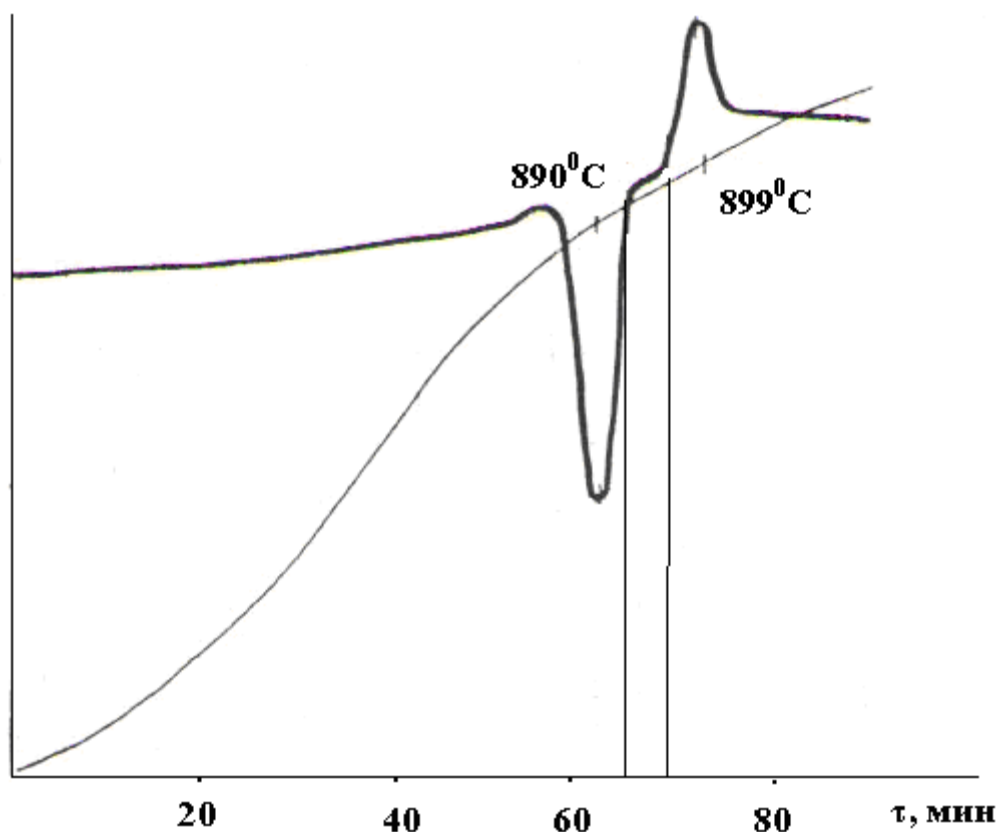


Рисунок 2.1 - Термограмма обезвоженного $LaCl_3$.

Для очистки технического борогидрида натрия, содержащего 70-80% основного вещества, использовали комбинированный метод очистки, состоящий из двух стадий. На первой стадии борогидрид натрия очищали от при-

месей перекристаллизацией из 1 н водно-щелочного раствора $NaOH$, вторая стадия - очистка основного продукта от $NaOH$ – перекристаллизацией из диглимового (ДГ) раствора. Продукт, полученный в процессе эксперимента, анализировали на содержание натрия, бора и гидридного водорода. Содержание борогидрида натрия в конечном продукте составляло не менее 99 мас%. На рисунке 2.2 представлена термограмма борогидрида натрия. При проведении идентификации конечного продукта можно констатировать, что полученные термограммы, рентгенограммы и ИК-спектры практически идентичны литературным данным [17, 18, 86].

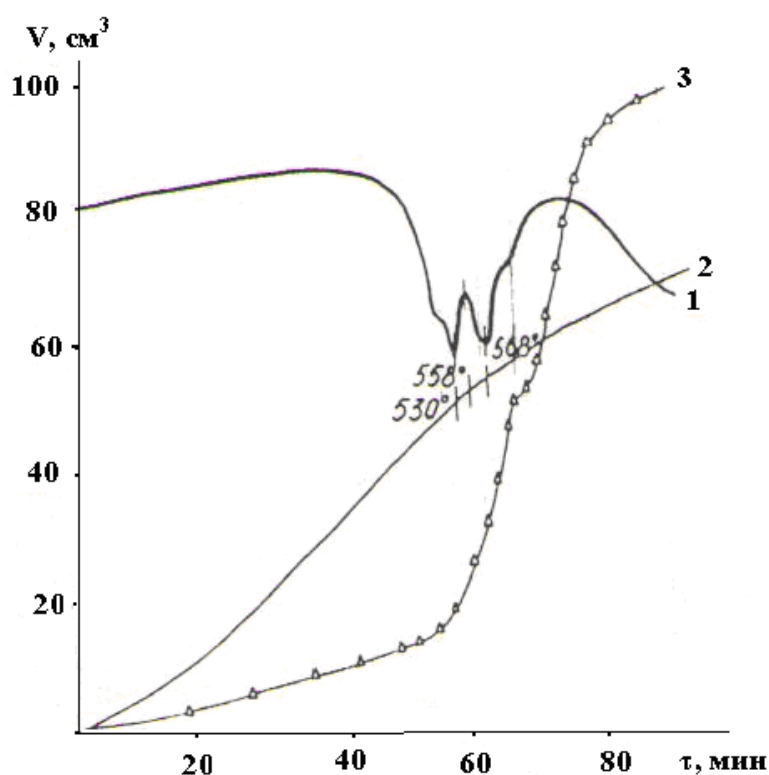


Рисунок 2.2 - Термограмма $NaBH_4$.

$LiAlH_4$ очищали растворением в диэтиловом эфире и подвергали кристаллизации. Раствор $LiAlH_4$ отстаивали до прозрачности, затем добавляли толуол и при температуре от 60 до 70°С упаривали [87].

2.3. Методы анализа

Для элементного анализа пробу разлагали спиртом, затем водой и азотной кислотой, разбавляли до определенного объема и из аликвоты определяли выше указанные элементы.

Бор определяли потенциометрическим титрованием маннитоборной кислоты щелочью ($NaOH$) [80].

РЗМ определяли комплексонометрическим титрованием трилоном-Б.

Алюминий определяли комплексонометрически, учитывая способность Al к образованию прочных комплексных соединений с производными ЭДТА.

Натрий и литий определяли методом пламенной фотометрии. В качестве стандартов использовали растворы хлоридов [81].

Гидридный водород определяли волюмометрически при разложении прямой навески слабым раствором соляной кислоты. Расчеты производили исходя из гидролиза гидрид-содержащего вещества в соответствии со схемой: $H^- + H^+ \rightarrow H_2$.

Углерод и водород определяли сжиганием навески в токе кислорода по стандартным методикам.

Хлор определяли аргентометрическим методом по Фольгарду.

2.4. Физико-химические и технологические основы получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы механохимическим методом

Технология механохимического синтеза в лабораторных и промышленных масштабах широко применяется для синтеза различных материалов. Для синтеза гидридов металлов механохимический был использован метод, использованный в работах [14-18].

Нами для синтеза борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы использовались планетарная шаровая (рисунок 2.3) и центробежная мельницы (рисунок 2.4) [98].

При использовании планетарной шаровой мельницы для обработки порошков, в процессе измельчения в веществе отмечаются структурные из-

менения. Вещество приобретает реакционную способность, в нем происходит образование множества дефектов. В процессе обработки нескольких веществ между ними происходят химические реакции. Однако, чтобы механохимическая реакция прошла, необходимо к порошку подвести определенное количество механической энергии.



Рисунок 2.3 – Планетарная шаровая мельница.

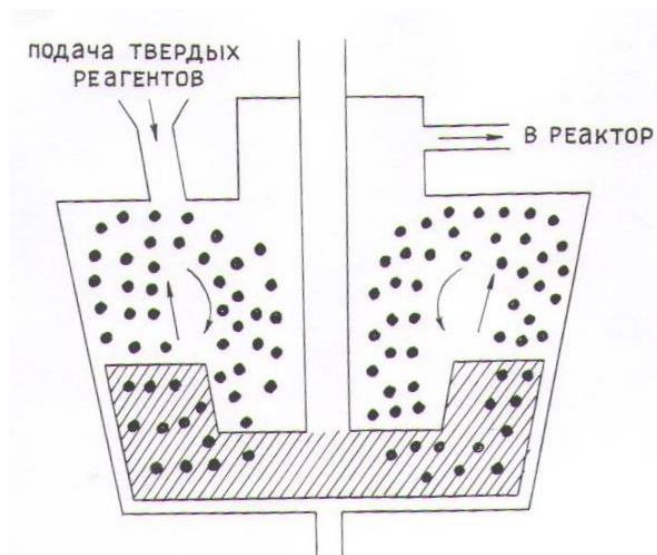
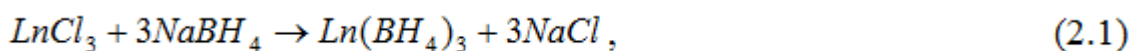


Рисунок 2.4 - Схема центробежной мельницы.

Энергию в порошок можно подвести при помощи планетарной мельницы-активатора (рисунок 2.3), если увеличить скорость вращения централь-

ной оси и барабанов. Шары в планетарной мельнице импульсно воздействуют на порошок, и сила такого воздействия (а также последствия, в виде степени превращения в химическую реакцию) зависят от ускорения, с которым эти шары двигаются внутри барабана в поле центробежных сил. Ускорение зависит от радиуса и квадрата угловой скорости центральной оси. Также квадратично, с оборотами, возрастает нагрузка на опоры вращения.

Методы получения борогидридов РЗМ описаны в работах [18-20, 25]. Процесс синтеза борогидридов лантаноидов нами проводился в центробежной и планетарной мельницах по ключевому уравнению:



(где Ln = РЗМ иттриевой подгруппы).

Нами установлено, что в синтезе по уравнению (2.1) использование планетарной и центробежной мельниц способствует интенсивному перемешиванию реагентов, реакция протекает без участия растворителя с высокой скоростью. Реакция протекает за 20-30 мин, выход конечного продукта близок к количественному выходу.

2.4.1. Разработка принципиальной технологической схемы получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы механохимическим методом

Для проведения процесса получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы механохимическим методом необходима тщательная подготовка исходных веществ.

Все процессы проводятся в инертной атмосфере.

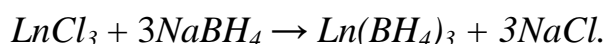
Технологический процесс получения исходных веществ $LnCl_3$ и $NaBH_4$ в общем технологическом процессе разделен на отдельные фрагменты.

На рисунке 2.5 представлена принципиальная технологическая схема получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы механохимическим методом.

Технологическая схема состоит из подготовки безводных хлоридов РЗМ иттриевой подгруппы по методике [25].

Безводный LnCl_3 с содержанием основного вещества более 99% подаётся в реактор. NaBH_4 также необходимо очистить от примесей (в две стадии). На первой стадии путем растворения NaBH_4 в растворе NaOH выделяем кристаллический $\text{NaBH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Затем $\text{NaBH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ растворяем в диглиме и из полученного диглимового раствора выделяем NaBH_4 с содержанием основного вещества более 98%.

Чистые исходные вещества LnCl_3 и NaBH_4 загружаются в реактор для твердофазного синтеза, где протекает синтез борогидридов РЗМ по реакции:



Из твердых продуктов путем растворения в ТГФ выделяем $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{ТГФ}$, где Ln – РЗМ иттриевой подгруппы.

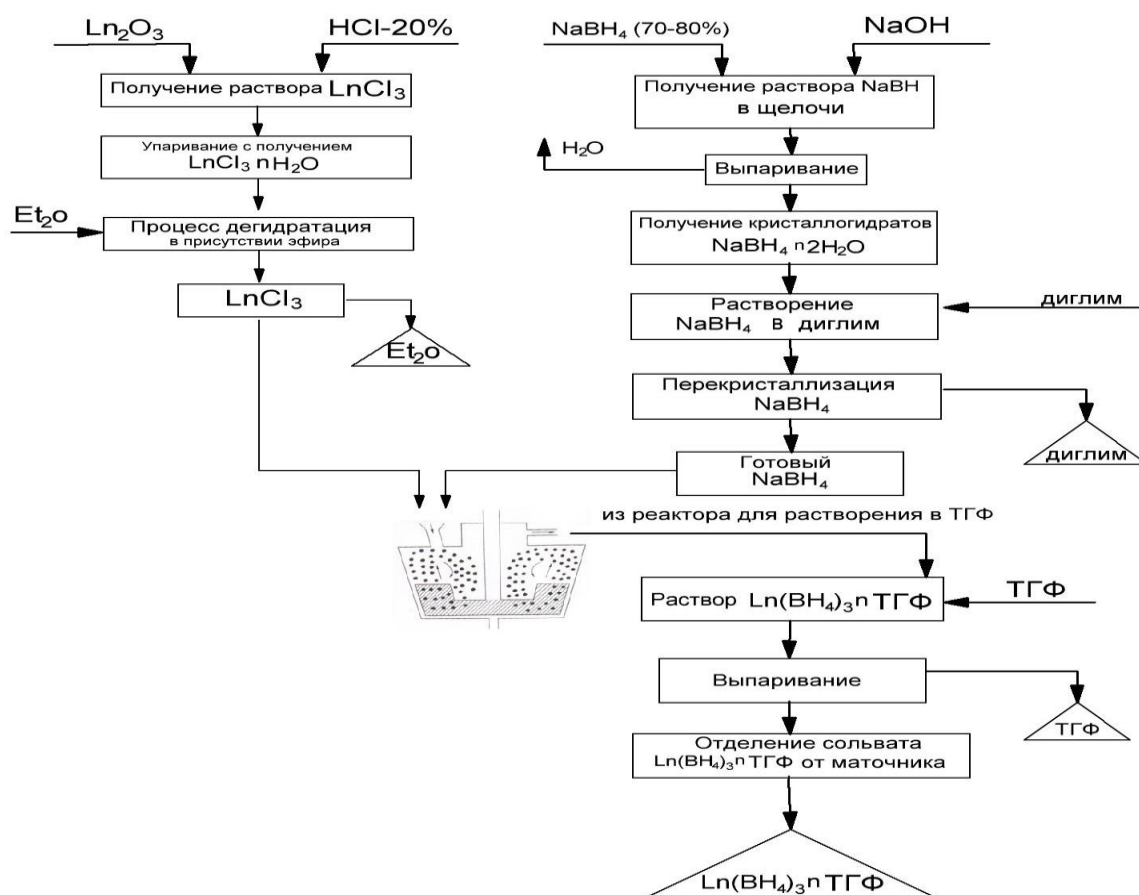


Рисунок 2.5 - Принципиальная технологическая схема получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы механохимическим методом.

В таблице 2.1 приведены результаты синтеза борогидридов РЗМ иттри-

ево́й подгруппы в центробежной мельнице.

Процесс синтеза проводили в атмосфере инертного газа, включая загрузку реакторов, обработку на центробежной мельнице реакционных смесей, а также подготовку образцов для исследования. Смесью борогидрида натрия с хлоридами лантаноидов обрабатывали 20-30 минут механическим методом.

Показано, что реакция $LnCl_3$ с $NaBH_4$ протекает в течение 10-30 мин с количественным выходом борогидридов РЗМ при достаточно интенсивном перемешивании, $NaBH_4$ для реакции необходимо дозировать в избытке 20-30%. Таким образом, были получены борогидриды Gd , Tb , Yb , Lu , которые растворяли в ТГФ до получения прозрачного раствора, из которого были получены борогидриды гадолиния, эрбия, иттербия и лютеция в виде сольватов.

В таблице 2.2 приведены результаты получения $Ln(BH_4)_3$ в планетарной мельнице.

Таблица 2.1 - Взаимодействие хлоридов лантаноидов с борогидридом натрия в центробежной мельнице

№ опы-та	Взято, г		Соотношение реагентов	Продолжительность процесса, мин	Элементный анализ продукта, %			Выход, %	Соединение
	$LnCl_3$	$NaBH_4$			Ln	B	H		
1	9,0	5,8	1 : 4,6	30	37,5	7,6	2,8	83,5	$Gd(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$
2	29,0	10,2	1 : 7	30	39,3	8,9	3,2	86,9	$Er(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$
3	39,1	10,1	1 : 7	30	46,8	9,0	3,3	87,2	$Yb(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$
4	12,0	9,7	1 : 6,0	30	47,8	8,8	3,2	89,0	$Lu(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$

Таблица 2.2 - 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	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	$Lu(BH_4)_3 \cdot 3TGF$

Полученный продукт далее растворяли в ТГФ с получением прозрачного раствора, из которого далее испарением растворителя выделяли борогидриды лантаноидов иттриевой подгруппы. Основные параметры синтеза представлены в таблице 2.2. Таким образом, синтезированы сольваты РЗМ иттриевой подгруппы.

Для исследования физико-химических свойств синтезированных борогидридов РЗМ применяли метод рентгенофазового анализа (с помощью дифрактометра ДРОН-2), а также метод ИК-спектроскопии (спектрофотометр ИС-20), ИК-спектры были сняты в области от 400 до 4000 cm^{-1} . Параметры полученных сольватированных борогидридов лантаноидов иттриевой подгруппы хорошо коррелируют с результатами работ [14-18].

2.5. Физико-химические основы получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы с использованием вибросиловой мельницы

Разновидностью аппаратуры, которая разработана в Институте минерального сырья и механохимии (ИМСМХ) СО РАН является виброшаровая мельница [89, 90].

Для синтезов борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы нами, также использована вибросиловая установка конструкции ИМСМХ СО РАН [84] с реактором 90 cm^3 , нагрузкой стальных шаров (50-200 г), частотой колебаний 23 Гц, амплитудой стальных шаров 10 мм.

Условия опытов получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы приведены в таблице 2.3 [100].

Оказалось, что реакция хлоридов РЗМ с $NaBH_4$ также протекает за 20-25 мин и дает количественный выход борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы.

Полученный в процессе синтеза продукт был растворен в тетрагидрофуране (ТГФ) и из прозрачного раствора получен $Lu(BH_4)_3 \cdot nTГФ$.

Для исследования физико-химических свойств синтезированных борогидридов РЗМ применяли метод рентгенофазового анализа (с помощью дифрактометра ДРОН-2), а также метод ИК-спектроскопии (спектрофотометр ИС-20), ИК-спектры были сняты в области от 400 до 4000 $см^{-1}$. Свойства полученного $Lu(BH_4)_3 \cdot nTГФ$ совпадают с данными, которые приведены в работе [13, 14].

Таблица 2.3 - Условия и результаты типичных опытов получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы на виброустановке [100]

		Борогидриды				
		<i>Gd</i>	<i>Yb</i>	<i>Dy</i>	<i>Tm</i>	<i>Lu</i>
Исходные вещества	MCl_3	3.0	3.0	4.7	6.0	4.0
	$NaBH_4$	1.92	3.20	3.10	5.50	3.22
	Отношение $\frac{MCl_3}{NaBH_4}$	1:4.5	1:4.5	1:4.6	1:5.1	1:5.8
Время синтеза (мин)		20	20	20	25	25
Выход продукта, %		83.2	80.5	66.0	77.1	89.1
Анализ продукта	М	37.2	37.1	38.0	46.7	47.7
	В	7.5	7.5	7.6	8.9	8.8

после экс- тракции ТГФ, мас%	Н	2.8	2.7	2.8	3.3	3.2
	С	-	-	-	30.5	24.8
Атомное отношение	М:В:Н	1:3:12	1:3.04:11.96	1:3:12	1:2.99:12.3	1:3:11.9
Состав продукта		Gd(BH ₄) ₃ ·3ТГФ	Yb(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	Dy(BH ₄) ₃ ·3ТГФ	Tm(BH ₄) ₃ ·3ТГФ	Lu(BH ₄) ₃ · 3ТГФ

2.6. Физико-химические основы синтеза алюмогидридов РЗМ

В литературных источниках имеется недостаточное количество сведений об алюмогидридах лантаноидов. Условия синтеза, $Ln(AlH_4)_3 \cdot nL$ описаны только в нескольких работах [80-83].

Используя результаты, представленные в [80-83], нами в среде диметилового эфира диэтиленгликоля (диглима, ДГ) получены алюмогидриды лантаноидов иттриевой подгруппы, в частности, гадолиния и эрбия. Температура синтеза поддерживалась в пределах от -30 до +15°C [82, 83]. Синтезированы сольватированные алюмогидриды гадолиния и эрбия состава: $Gd(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$ и $Er(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$. Наличие AlH_4^- -аниона в синтезированных продуктах подтверждено характеристическими частотами поглощения в ИК-спектрах. В таблице 2.4 представлены некоторые параметры синтеза отдельных алюмогидридов РЗМ.

Таблица 2.4 - Синтез алюмогидридов лантаноидов

Алюмо-гидриды	$Y(AlH_4)_3 \cdot Et_2O$ [72]	$Ce(AlH_4)_3$ [71]	$Er(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$ [наши данные]	$Gd(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$ [наши данные]	$Dy(AlH_4)_3 \cdot 5ТГФ$ [74]	$Er(AlH_4)_3 \cdot Et_2O$ [74]
Термическая устойчивость, °С	135 [72]	-40 [71]	90	90	95 [74]	95 [74]

Из таблицы 2.4 видно, что по физико-химическим параметрам алюмогидридов РЗМ имеется мало информации, также можно отметить, что пути синтеза данных алюмогидридов необходимо совершенствовать. Лишь немногие алюмогидриды лантаноидов синтезированы в индивидуальном состоянии.

Диглим является эффективным растворителем для проведения синтеза алюмогидридов РЗМ, так как, способствует выделению сольватов $Ln(AlH_4)_3 \cdot nДГ$, поэтому в большинстве случаев взаимодействие $LnCl_3$ с $LiAlH_4$ нами осуществлялось в среде диглима. Протекание процесса катализировалось отношениями растворимости и природой данного растворителя.

В химии алюмогидридов лантаноидов актуальным является направление, направленное на поиск практического применения этих соединений. Эти соединения не нашли своего применения в качестве реагентов, в отличие от алюмогидридов щелочных металлов. Алюмогидриды лантаноидов используются в каталитической химии. В этой области для алюмогидридов лантаноидов необходимо проведение детальных структурных исследований, так как в процессе проведения исследований возможно связать каталитические свойства веществ с их строением, и на основе этого разработать модели комплексных лантаноидов с заданными каталитическими свойствами.

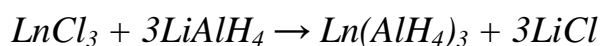
2.6.1. Разработка принципиальной технологической схемы получения алюмогидридов лантаноидов иттриевой подгруппа

Для разработки технологической схемы получения алюмогидридов РЗМ необходима подготовка исходных веществ – $LiAlH_4$ и $LnCl_3$.

Разработанная принципиальная технологическая схема получения алюмогидридов РЗМ представлена на рисунке 2.6.

Технологическая схема получения алюмогидридов РЗМ от $Ln(BH_4)_3$ отличается тем, что синтез проводят непосредственно в среде диглима в реакторе, так как при твердофазном синтезе $Ln(AlH_4)_4$ сразу разрушается из-за неустойчивости алюмогидридов РЗМ.

При синтезе $Ln(AlH_4)_3 \cdot nДГ$ также проводим процесс получения хлоридов РЗМ иттриевой подгруппы по методике [25]. $LiAlH_4$ для очистки растворяем в диэтиловом эфире, частично упариваем и добавляем толуол. Из эфир-толуольного раствора выделяем очищенный алюмогидрид лития с содержанием основного вещества более 98%. Очищенные исходные вещества загружаем в реактор и по реакции:



в среде диглима получаем алюмогидриды РЗМ иттриевой подгруппы. Из диглимовых растворов путем высаливания толуолом выделяем сольваты $Ln(AlH_4)_3 \cdot nДГ$.

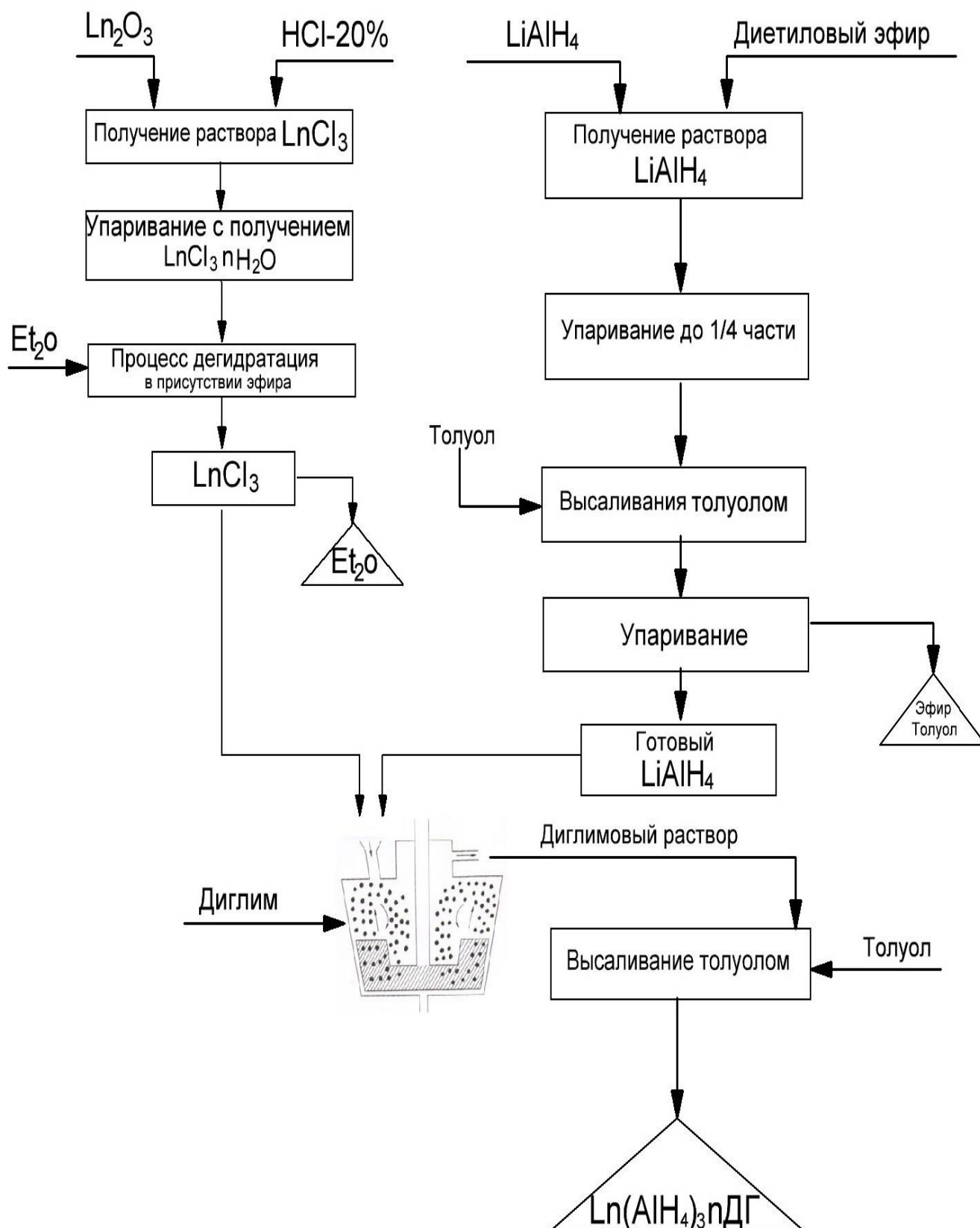


Рисунок 2.6 - Принципиальная технологическая схема получения алюмогидридов РЗМ иттриевой подгруппы механохимическим методом.

2.7. Методы исследования

В настоящей работе при изучении строения, термодинамических и термических характеристик борогидридов лантаноидов использованы следующие физико-химические методы: рентгенофазовый анализ, ДТА, ИК-спектроскопия, тензиметрический метод с использованием мембранного нуля-манометра.

2.7.1. Метод ИК-спектроскопии

ИК-спектроскопию проводили на спектрофотометре Specord JR-75, спектры снимались в области от 400 до 4000 см⁻¹. Образцы для исследований были подготовлены в виде суспензии на основе вазелинового масла, полученные растворы капиллярным тонким слоем вносились в кюветы. Вазелиновое масло предварительно подготавливали для проведения анализов путем высушивания в вакууме нагреванием с металлическим натрием.

2.7.2. Рентгенофазовый анализ

Для рентгенофазового анализа использовали дифрактометр TUR-M62 с гониометрическим устройством HCG-3 (CuK_α-излучение). Излучение выбирали по рекомендации [88], где для неорганических соединений предлагалось в качестве наилучшего сочетания использовать CuK_α-излучение со значением λ, равным 1,5418 Å (никелевый фильтр). Использовать лучи с большей длиной волны (CrK_α, FeK_α и др.) нерационально, так как они усиливают проявление вторичного излучения, так же как нежелательно использовать с длиной волны λ, равной 0,709 Å (характеризующееся малыми длинами волн). MoK_α-излучение имеет меньшую разрешающую способность и точность измерения межплоскостных расстояний, чем CuK_α-излучение. Полученные дебаеграммы индицировали аналитическим методом Хесса-Липсона. Расчет дебаеграмм проводили, используя следующие формулы [88]:

$$\sin^2 \theta_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2, \quad (2.2)$$

$$\frac{I}{d_{hkl}} = \frac{h^2}{d^2} + \frac{k^2}{d^2} + \frac{L^2}{c^2}. \quad (2.3)$$

Расчетную плотность оценивали в соответствии со следующей формулой:

$$\rho_{\text{выч.}} = 1,66MZ / V, \quad (2.4)$$

где: V – объем элементарной ячейки;

M – молекулярная масса вещества;

Z – число формульных единиц в элементарной ячейке.

Для параметров элементарных ячеек методом наименьших квадратов вычислены ошибки определения, которые составили 0,1-0,3%. Ошибки определения рассчитывали на компьютере, применяя стандартные подпрограммы: «Метод Хесса-Липсона» и «Метод наименьших квадратов».

Образцы для исследований растирали в порошок в высушенном боксе, затем тонкий слой порошка наносили на стеклянную пластинку, сверху закрывали пленкой из тефлона, потом снова кольцом из оргстекла, которое по диаметру соответствовало пластинке для исключения попадания к образцу доступа воздуха.

2.7.3. Метод дифференциально-термического анализа

Процессы синтеза борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы изучались также методом дифференциально-термического анализа. При нагревании исследуемых соединений применяли метод термогравиметрии. Исследование проведено на дериватографе марки Q-1500Д системы «Паулик-Паулик-Эрдей», скорость роста температуры регулировали в пределах 5-10 градусов. Эталонным образцом был выбран прокаленный оксид алюминия.

2.7.4. Метод тензиметрии с мембранным нуль-манометром

Статический метод с использованием мембранного нуль-манометра использовался в качестве одного из главных методов при проведении исследования.

Использование тензиметрического метода, как основного экспериментального метода, вызвано рядом причин. Среди них основными были осо-

бенности работы с объектами наших исследований - легкоокисляющимися и гигроскопичными веществами, и замедленность во времени исследуемых процессов.

Для исследований применялась тензиметрическая установка с использованием мембранного нуль-манометра. В работах [27, 28] приведены описание данной установки, ее устройство и принцип работы. В настоящее время данный метод широко применяется при изучении процессов в гомогенных и гетерогенных системах.

В нашей тензиметрической установке в качестве манометра использовалась плоская мембрана из кварца и стекла «пирекс», имеющая по сравнению с мембранами других типов ряд положительных свойств и обладающая удобством в обращении [17, 18].

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БОРОГИДРИДОВ РЗМ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ

3.1. ИК-спектры борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы

В настоящей главе для борогидридов лантаноидов иттриевой подгруппы нами изучены ИК-спектры данных соединений.

Информацию о природе связи анионного BH_4^- -лиганда с атомами металлов получали исследованием инфракрасной области поглощения ИК-спектров. ИК-спектры обладают высокой чувствительностью к характерным связям BH_4^- -лиганда тетрагидроборатов (ТГБ), вследствие чего использование метода ИК-спектроскопии позволяет выявить строение молекул исследуемых соединений, в частности, число принадлежащих BH_4^- -лиганду координационных мест, а также наличие «концевых» и «мостиковых» атомов водорода.

Авторами [79-81] методом ИК-спектроскопии изучены полученные индивидуальные тетрагидробораты РЗМ и тетрагидрофуран (ТГФ)-комплексов на их основе. На ИК-спектрах ранее изученных индивидуальных $Ln(BH_4)_3$ цериевой подгруппы и кислородсодержащих ТГФ-комплексов отмечены три полосы поглощения. Две группы полос поглощения в области от 2200 до 2400 cm^{-1} свидетельствуют о наличии «мостиковых» атомов водорода в области валентных колебаний BH_4^- -лиганда. Полосы поглощения в области от 2400 до 2500 cm^{-1} соответствуют колебаниям «концевых» атомов водорода. В интервале от 1100 до 1280 cm^{-1} отмечаются резкие пики деформационных колебаний, а на низких частотах от 560 до 580 cm^{-1} незначительные колебания скелета М-В.

В ИК-спектрах индивидуальных борогидридов лантаноидов отмечаются три группы полос поглощения, которые хорошо согласуются со спектрами, раскрывающими механизм мостиковой связи между BH_4^- -лигандом и металлом, что свидетельствует о том, в молекулах $Ln(BH_4)_3$ протоны водорода имеют различный характер.

Среди ТГФ-комплексов борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы состава $Ln(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ в ряду гадолиний \rightarrow лютеций в ИК-спектрах незначительно меняется положение полос поглощения (В-НМ - от 2200 до 2400 cm^{-1} и для В-НК - от 2450 до 2490 cm^{-1}). Что является характерным для физико-химических свойств РЗМ, имеющих незначительные различия.

Для исследованных соединений борогидридов лантаноидов общей формулой $Ln(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ (где $Ln = Gd, Tb, Yb, Lu$) отмечается сходство ИК-спектров поглощения с описанными в литературе [103] спектрами ковалентных тетрагидроборатов 3d-переходных металлов, в частности, $Hf(BH_4)_4$ и $Zr(BH_4)_4$.

Нами изучено получение борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы на примере гадолиния, тербия, иттербия и лютеция путем взаимодействия трех ТГФ-комплексов, и синтезированы соответствующие борогидриды.

Для борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы на спектрофотометре SPECORD IP-75 сняты ИК-спектры в области от 400 до 4000 cm^{-1} .

На рисунках 3.1 и 3.2 представлены ИК-спектры исходных ТГФ-комплексов тетрагидроборатов гадолиния, тербия, иттербия и лютеция. Следует отметить их существенное отличие от ИК-спектров полученных этилендиаминатов и гидразинатов тетрагидроборатов соответствующих металлов [21, 22].

В ИК-спектрах полученных комплексных азотсодержащих соединениях борогидридов состава $Ln(BH_4)_3 \cdot 4L$ отмечается отсутствие сильной характеристической полосы поглощения - синглета в области от 2450 до 2490 cm^{-1} , которая относится к «и ее валентным колебаниям. Данный факт свидетельствует, что в результате реакции происходит взаимодействие аминогруппы азотсодержащего лиганда с «концевыми» атомами водорода BH_4 -группы и образуются «мостиковые» связи по схеме В-Н_к-NH₂. Данная связь образуется в результате переноса электронной плотности к аминогруппе от «концевых» атомов водорода, а также по всей молекуле тетрагидробората в целом происходит перераспределение электронной плотности.

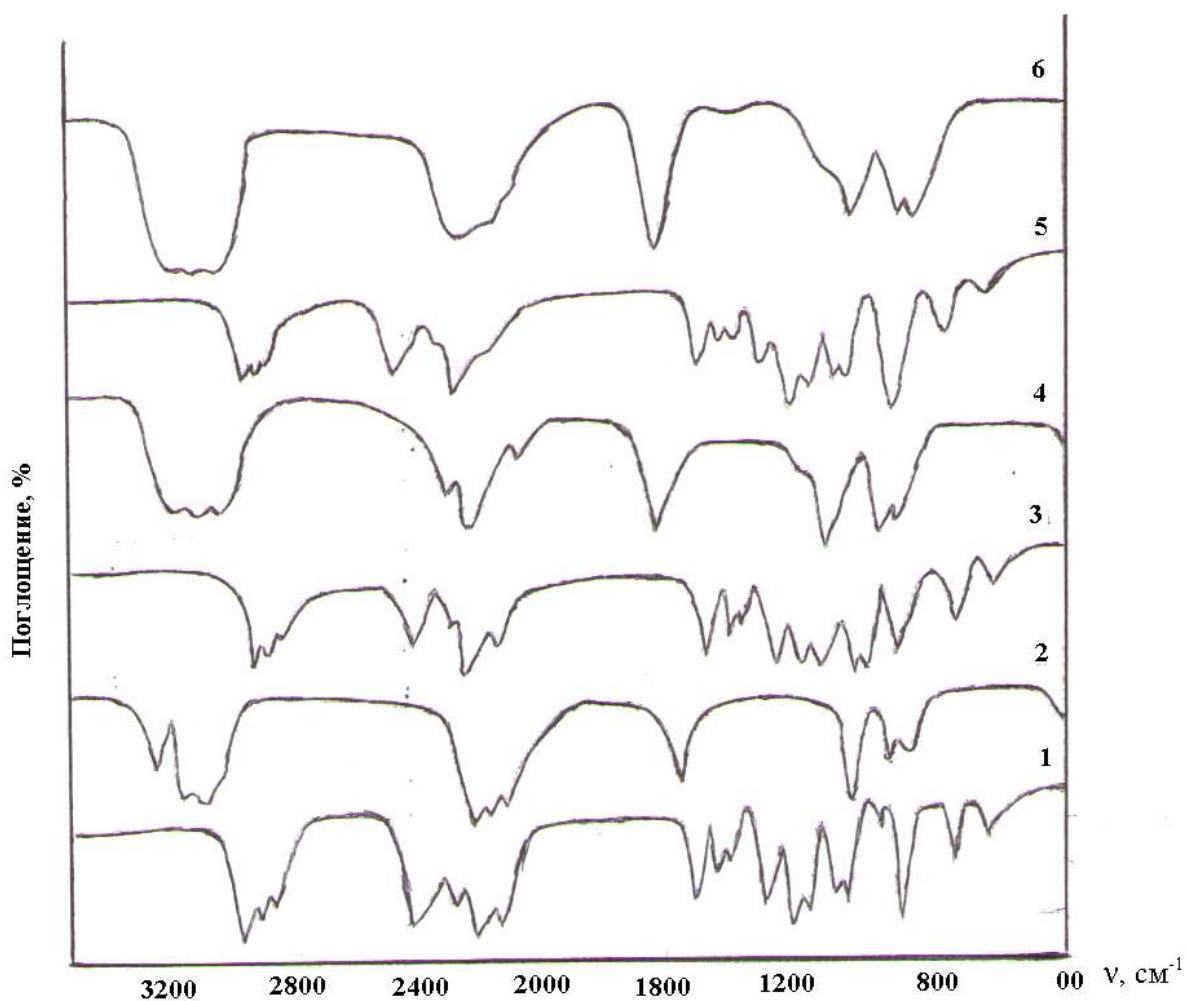


Рисунок 3.1 - ИК-спектры:

- 1 – $Er(BH_4)_3 \cdot 3TGF$; 2 - $La(BH_4)_3 \cdot 4N_2H_4$; [данная работа]
 3 – $Gd(BH_4)_3 \cdot 3TGF$; 4 - $Gd(BH_4)_3 \cdot 4N_2H_4$; [данная работа]
 5 – $Lu(BH_4)_3 \cdot 3TGF$; 6 - $Lu(BH_4)_3 \cdot 4N_2H_4$; [данная работа].

Для $Ln(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ соответствующих металлов полосы поглощения в области от 560 до 585 см^{-1} , относимые по координате М-В, в отличие от исследуемых азотсодержащих комплексов, смещаются в область от 410 до 430 см^{-1} , что подтверждает более сильное взаимодействие атомов лантаноида с BH_4^- -лигандом.

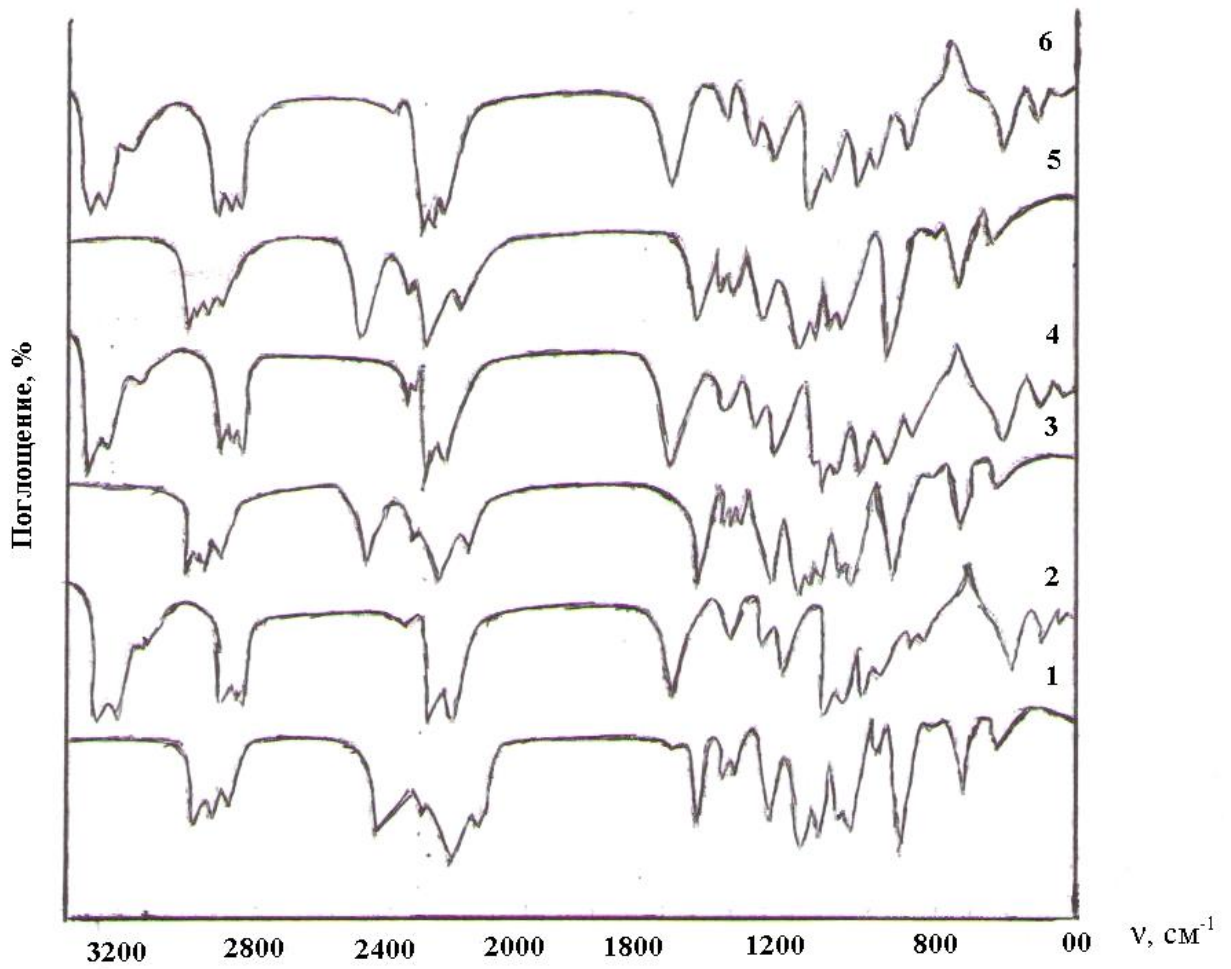


Рисунок 3.2 - ИК-спектры:

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

Результаты ИК-исследований $Ln(BH_4)_3 \cdot 3TGF$, а также синтезированных азотсодержащих гидразинатов и этилендиаминатов лантаноидов на примере борогидридов лантана, гадолиния и лютеция свидетельствуют о изоструктурности этих соединений с ранее известным $Ln(BH_4)_3$. Ввиду близости ионных, атомных радиусов и свойств лантаноидов в целом, можно предположить аналогичную, свойственную и характерную типу структуру и координацию BH_4 -лиганда для всего ряда комплексных соединений $Ln(BH_4)_3$. При этом одна из BH_4 -групп бидентатно, а две других тридентатно связаны с атомом редкоземельного металла.

На основании ИК-спектров, приведенных в работах [18-20, 103] сделан вывод о том, что в комплексах борогидридов лантаноидов присутствуют азотсодержащие лиганды и BH_4^- -группа.

3.2. Физико-химическое и технологическая основы получения боридов из борогидридов лантаноидов иттриевой подгруппы

Бориды - соединения бора с металлами находят все более широкое применение в промышленности, технике и технологии [19]. Высокая жаро- и механическая прочность некоторых боридов делает их перспективными компонентами жаропрочных сплавов, особенно композиционных материалов, армированных боридными волокнами или дисперсно упрочненных боридами.

Бориды имеют исключительно широкие возможности для многовариантного комбинирования связей металл-металл, металл-бор, бор-бор. Многообразие боридных фаз обеспечивает возможность направленного изменения их физических, химических и прочностных свойств.

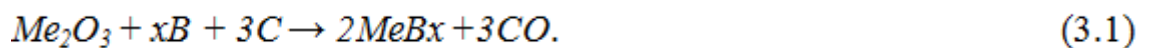
Увеличение содержания бора в бориде при переходе от низших (по содержанию бора) к высшим приводит к формированию жестких ковалентных связей В-В. Оно сопровождается все большим участием нелокализованных электронов в образовании стабильных $2s1\ 2p2$ - и $2s1\ 2p3$ -конфигураций бора. Теплоты образования и температуры плавления боридов отражают характер и прочность межатомных связей. Уменьшение теплот образования при переходе от низших боридов к высшим свидетельствует о том, что по мере усложнения структурных элементов в атомах бора происходит ослабление связи Ме-В вследствие передачи части электронов, ответственных за связь Ме-В, на усиление ковалентных связей В-В.

Большинство боридов имеет металлическую электропроводность. Из этого следует, что связь Ме-В имеет металлический характер. Высокая электропроводность боридов связана с образованием единой энергетической зоны проводимости, составленной из перекрывающихся орбиталей металла и

бора. Вместе с этим связи В-В являются ковалентными. Все многообразие структурных типов боридов можно разделить на две группы. К первой относятся низшие (по содержанию бора) бориды составов от Me_3B до MeB_2 , структуры которых носят основные черты кристаллической решетки металла. Вторую группу представляют высшие бориды состава MeB_2 , MeB_4 , MeB_6 , MeB_{12} и MeB_x (где $x > 12$), в которых основную роль играют атомы бора, образующие сложные структурные комплексы (цепи, сетки, каркасы и др.).

Бориды редкоземельных металлов (РЗМ) в настоящее время нашли свое применение при производстве ряда электровакуумных устройств повышенной мощности. Гексаборид лантана применяется, как катодный материал, который составляет важный узел оборудования в осуществлении термоядерного синтеза. Боридные соединения РЗМ также являются перспективным направлением в различных областях инновационных технологий.

Разработаны различные методы для синтеза боридов лантаноидов, в частности, нагревание в атмосфере водорода смеси оксидов РЗМ, углерода и бора при температуре от 1500 до 1800°C по следующей реакции:



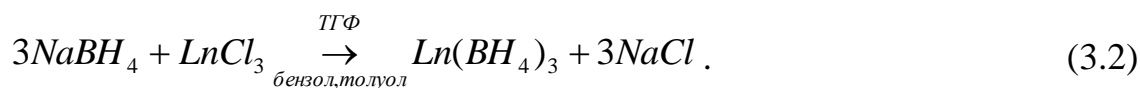
Данный способ применим для получения фазы MB_x (где $x=3-4$ для гадолиния, лантана, иттербия и празеодима), а также с его помощью синтезированы тетрабориды самария, празеодима, урана, тория и гексабориды лантаноидов.

Однако синтезированные вышеуказанным методом гексабориды содержали некоторое количество примесей исходных веществ. Трибориды лантаноидов MB_3 не были синтезированы в качестве индивидуальных соединений из фаз переменного состава MB_x (где $x=3-4$).

Для осуществления синтеза боридов лантаноидов по известным методам необходимы специальные температурные условия, а также использование специальной аппаратуры для создания и поддержания высокого давления и температуры.

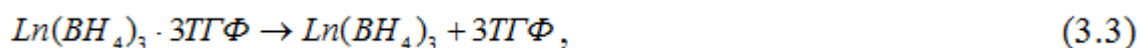
Цель данного раздела исследовательской работы заключалась в синтезе

ранее неизвестных соединений – триборидов и гексаборидов РЗМ иттриевой подгруппы - уже известных в литературе. Поставленная цель достигается путем термолиза, то есть разложением при нагревании тетрагидрофуранатов борогидридов РЗМ состава $Ln(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ и целевого продукта $Ln(BH_4)_3$, синтезированных ранее по обменной реакции:



Термическое разложение тетрагидрофуранатов борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы проводилось в течение двух стадий:

а) при постепенным увеличении температуры от 100 до 250°C со скоростью 20°C/час в вакууме из тетрагидрофуранатов борогидридов РЗМ удалялись молекулы ТГФ:



б) целевой продукт термически разлагали в вакууме повышением температуры от 250 до 700°C со скоростью 50°C/час:



При термическом разложении индивидуальных борогидридов лантаноидов наблюдается отсутствие первой стадии.

Трибориды лантаноидов получали следующим способом: необходимое количество $Ln(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ помещали в кварцевую трубку с отводом для вакуумирования. Трубчатую печь в вакууме нагревали от начальной температуры в 100°C до 250°C со скоростью 20°C/час и помещали в нее кварцевую трубку с веществом. Продукт выдерживали в печи при температуре 250°C в течение трех часов, затем температуру повышали до 700°C со скоростью 50°C/час и выдерживали продукт в течение 2 часов. Далее полученный продукт охлаждали до постоянного веса и проводили элементный анализ. Содержание бора определяли потенциометрическим титрованием манитоборной кислотой, а содержание Ln - методом комплексонометрии с уротропиновым буфером в присутствии индикатора метилтимоловый синий.

Если из состава целевого продукта $Ln(BH_4)_3$ по реакции (3.3) удалить

молекулу ТГФ, то при увеличении скорости нагрева выше 20°C происходит реакция взаимодействия борогидрида лантаноида с координированным тетрагидрофураном, в результате конечный продукт загрязняется кислородом и углеродом. Для индивидуальных борогидридов лантаноидов термическое разложение протекает по реакции (3.4) в одну стадию.

На основе вышеприведённых особенностей нами разработана принципиальная технологическая схема получения триборида лантаноидов, которая приведена на рисунке 3.3.

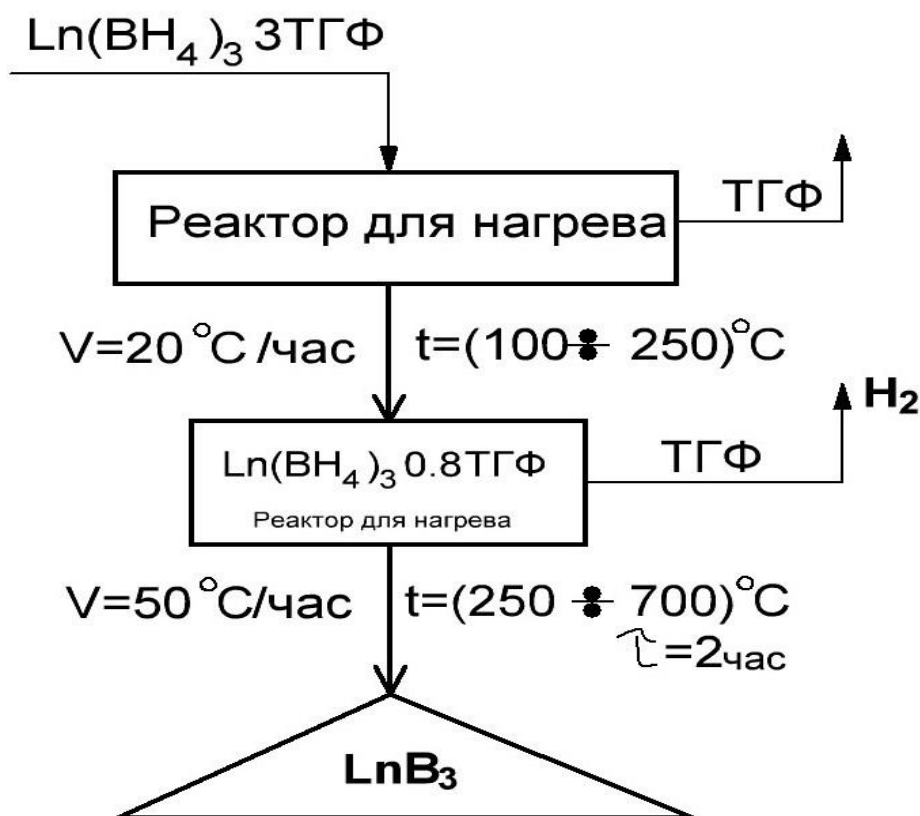
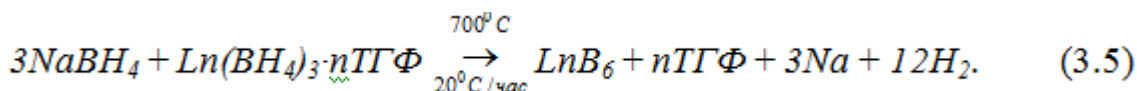


Рисунок 3.3- Принципиальная технологическая схема получения триборида лантаноидов иттриевой подгруппы.

По аналогии термического разложения триборидов LnB_3 , нами также разработаны методы синтеза гексаборидов РЗМ, не известных в литературе, синтез осуществляли из расчета концентраций основных веществ смеси $\text{NaBH}_4 : \text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ в соотношении 3:1 по следующей реакции:



По реакции (3.5) получали гексабориды лантаноидов, после термиче-

ского разложения и охлаждения до постоянного веса проводили водно-кислотную обработку для устранения примесей и получения конечных продуктов реакции.

Нами также разработана принципиальная технологическая схема получения гексаборида лантаноидов приведённая на рисунке 3.4.

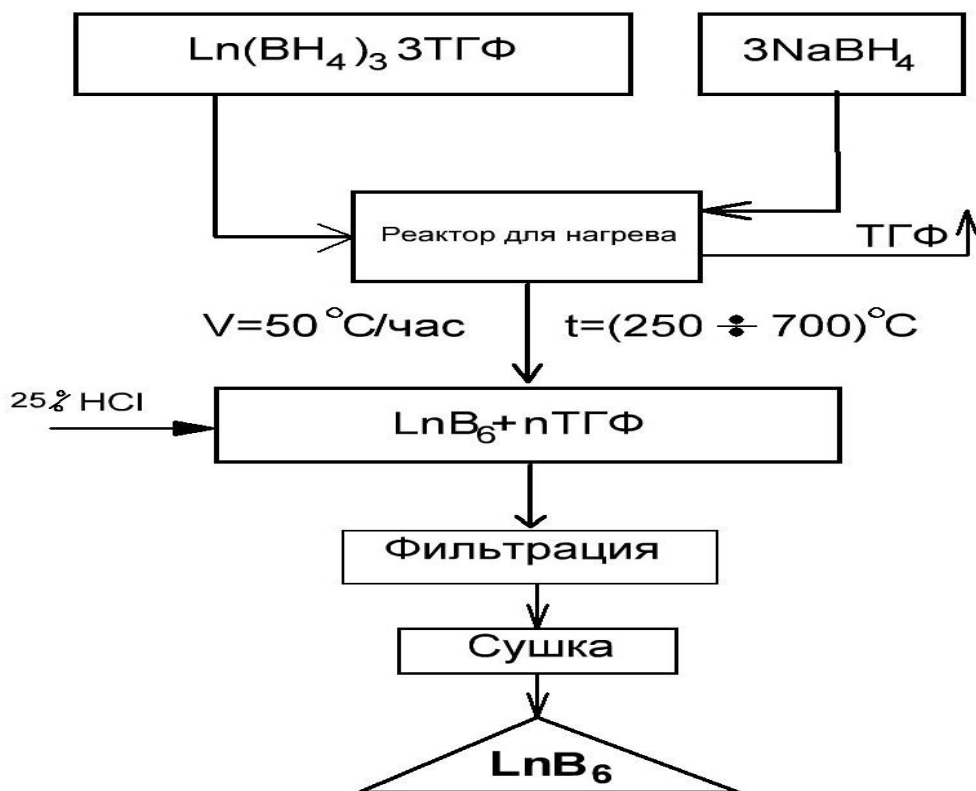


Рисунок 3.4- Принципиальная технологическая схема получения гексаборида лантаноидов иттриевой подгруппы.

Синтезированные три- и гексабориды РЗМ иттриевой подгруппы получены в виде темно-коричневых порошков, нерастворимых в органических растворителях и воде, а растворимые только кипячением в минеральных кислотах.

Выход полученных три- и гексаборидов РЗМ иттриевой подгруппы составлял 96-98% из расчета содержания основных веществ. В таблице 3.1 представлены результаты опытов термического разложения борогидридов лантаноидов и их смеси с $NaBH_4$, а также результаты элементного анализа.

Таким образом, после проведения исследований по термическому разложению борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы и их смеси с $NaBH_4$ в

соотношении 3:1 (реакции (3.4)-(3.5)) нами разработан доступный метод синтеза три- и гексаборидов лантаноидов, достоинствами которого являются более мягкие условия проведения синтеза и отсутствие специализированного оборудования.

Таблица 3.1 - Данные элементного анализа и продуктов термического разложения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы

№	Исходное соединение	Масса исходных реагентов		Найдено, мас%		Вычислено, мас%		Выход, %	Соединение
		г	моль	<i>Ln</i>	<i>B</i>	<i>Ln</i>	<i>B</i>		
1.	<i>Gd(BH₄)₃ индив.</i>	3	16,0	81,50	18,3	81,91	18,5	97,0	<i>GdB₃</i>
2.	<i>Er(BH₄)₃·3ТГФ</i>	6	14,0	83,20	16,0	83,91	16,5	96,6	<i>ErB₃</i>
3.	<i>3NaBH₄ : Gd(BH₄)₃</i>	10	18,8	69,9	28,7	70,8	29,2	97,6	<i>GdB₆</i>
4.	<i>3NaBH₄ : Lu(BH₄)₃</i>	10	18,2	71,7	26,61	72,96	27,04	97,3	<i>LuB₆</i>

3.3. Термическое разложение борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы

При исследовании распада борогидридов РЗМ нами применялся статический метод, с использованием мембранного нуль-манометра, как основной экспериментальный метод [28, 29].

В качестве объектов исследования были получены ТГФ-комплексы борогидридов общей формулой $Ln(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$, где $Ln = Gd, Tm, Er, Yb, Lu$. Была поставлена задача получения индивидуальных соединений, выявления условий и характера процессов по удалению молекул ТГФ из состава соединений, а также изучение термического распада полученных соединений.

Исследовались равновесные и неравновесные условия протекающих процессов, с удалением и без удаления координированного растворителя

ТГФ. Для идентификации полученных продуктов проводили рентгенофазовый анализ, как исходных веществ, так и продуктов пиролиза.

До исследования процессов термического распада борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы, с каждым индивидуальным соединением в отдельности проводили опыты в неравновесных условиях.

На рисунке 3.5 представлены результаты изучения неравновесных условиях термической устойчивости тетрагидрофуранатов борогидрида эрбия.

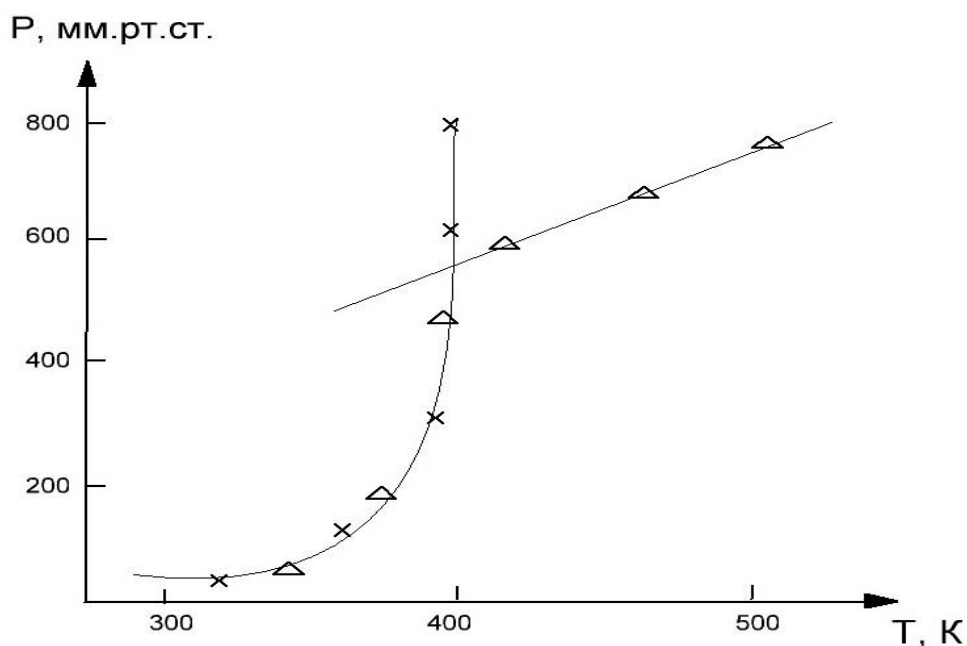


Рисунок 3.5 - Барограмма процессов отщепления и разложения $Er(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ в неравновесных условиях (с конденсацией ТГФ).

Процесс отщепления из соединения $Er(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ молекул ТГФ происходит в течение одной стадии, в которой при температуре 395 К отмечается конденсация растворителя ТГФ.

Чтобы получить термодинамические характеристики различных химических или фазовых превращений, нужны результаты по давлению в равновесной системе. Опыты в изотермических условиях проводились по полученным значениям температуры переходных состояний исследуемых систем.

Были проведены серии опытов для всех исследуемых соединений с целью определения времени, необходимого для достижения равновесного давления в системе. Для этого в течение определенного промежутка времени (от 12 до 23 часов) измеряли давление в системе, пока оно не стабилизировалось до постоянного значения. Когда в системе давление не менялось в течение 8-10 часов, считали, что при данной температуре достигнуто равновесие. Для процесса отщепления период достижения равновесного давления равен в среднем от 90 до 100 часов, для процесса разложения – составляет в среднем от 150 до 180 часов.

Равновесие в изучаемых процессах мы исследовали по двум направлениям: при повышении температуры - прямом ходе процесса, а также при снижении температуры - обратном ходе процесса. Снижение температуры создавало замедленное снижение в системе давление. При обратном ходе не отмечалось заметного снижения давления водорода, давление начинало снижаться только при увеличении времени выдержки в два-три раза. Истинного равновесия, то есть полного воспроизводства кривых при обратном и прямом ходе процессов при данных условиях не удалось достичь.

При обратном ходе достижения равновесия кривые температурных зависимостей давления водорода расположены выше линий газового расширения, что подтверждает расположение между этими двумя кривыми равновесного давления.

Изучение процесса по отщеплению молекул ТГФ из состава комплексов $Ln(BH_4)_3 \cdot nTGF$ (где Ln = гадолиний, эрбий и иттербий, $n=2-3$) проводили в условиях равновесия в стандартизированном мембранном нуль-манометре.

Мембранная камера имела известный объем (10-20 см³), соответствующему которому бралась навеска исследуемого вещества (от 25 до 40 мг) с таким расчетом, чтобы давление в условиях эксперимента поддерживалось максимально возможным. Возможность разделения по температуре процессов отщепления и разложения способствовала удалять весь растворитель ТГФ по

окончании процесса отщепления и следующий процесс проводить с той же навеской.

Процесс отщепления молекул ТГФ считался завершенным при появлении на барограмме линий газового расширения при нагревании, после чего мембрана охлаждалась на 5-10 градусов, и из мембранной камеры удалялся ТГФ. Далее мембрану герметизировали, снова помещали в печь и нагревали. Предыдущий процесс считался полностью завершенным, если до начала процесса разложения отмечалось отсутствие давления в системе.

Начало конденсации отщепленного ТГФ во всех изученных системах на холодном конце отрезка отмечалось в небольшом интервале температур, от 380 до 390 К.

На рисунках 3.6 -3.8 представлены экспериментальные данные, полученные в процессе отщепления молекул ТГФ из состава борогидридных комплексов РЗМ общей формулой $Ln(BH_4)_3 \cdot nTГФ$ ($Ln = Gd, Er, Yb, Lu$).

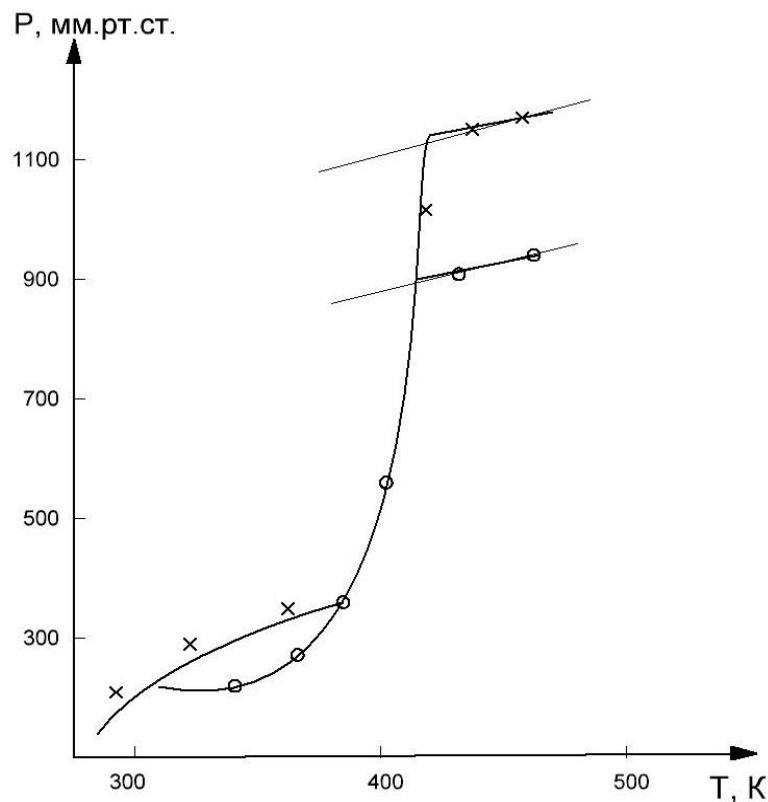


Рисунок 3.6 - Барограмма процесса отщепления ТГФ из $Gd(BH_4)_3 \cdot 3TГФ$ в равновесных условиях.

На рисунках 3.6-3.8 видно, что характеры процесса, проведенного, как в равновесных, так и в неравновесных условиях, идентичны. Однако в неравновесных условиях отмечается смещение второй ступени в область более высоких температур, по сравнению с равновесными условиями процесса. Проведенные расчеты изучения процесса отщепления из состава ТГФ-комплексов борогидридов РЗМ молекул ТГФ, показывают, что на первой ступени происходит отщепление малой части ТГФ – в среднем от 35 до 40%, на второй ступени происходит отщепление остальной части ТГФ.

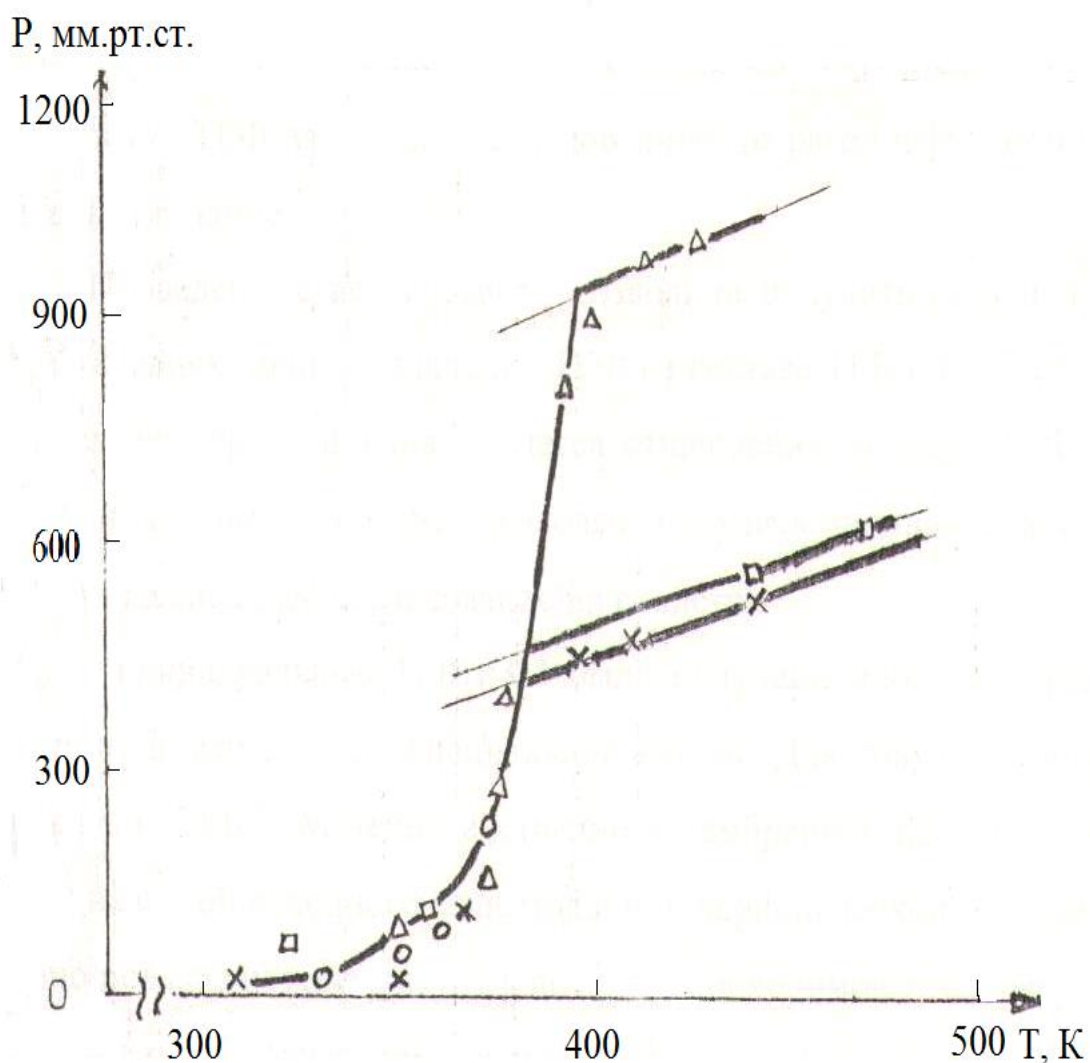


Рисунок 3.7 - Барограмма процесса отщепления ТГФ из $Er(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ в равновесных условиях.

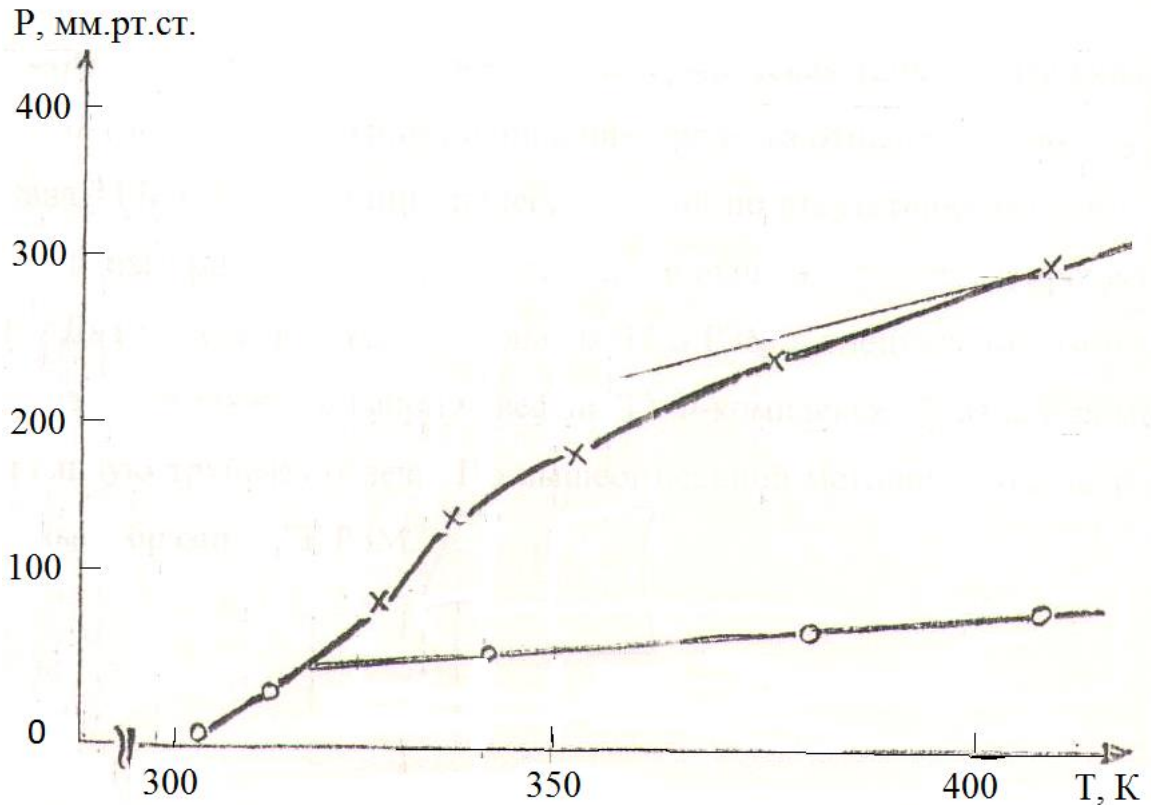


Рисунок 3.8 - Барограмма процесса отщепления ТГФ из $Yb(BH_4)_3 \cdot 2,5TGF$ в равновесных условиях.

Как видно из рисунков 3.9-3.11, приведенные в виде зависимости LgP мм рт.ст. ТГФ $= (1/T)$ экспериментальные данные подтверждают наличие в данной зависимости двух прямых линий, первая из которых ответственна за первую ступень отщепления молекул ТГФ, а вторая – за вторую ступень отщепления из состава ТГФ-комплексов борогидридов РЗМ молекул ТГФ. В связи с чем для обработки каждой линии отдельно был использован метод наименьших квадратов. В результате была получена прямая линия регрессии по следующему уравнению:

$$LgP_{\text{мм.рт.ст., ТГФ}} = B + A/T \cdot 10^3.$$

В таблице 3.2 представлены значения коэффициентов А и В, вычисленные по результатам обеих ступеней процесса отщепления из состава исследованных тетрагидрофуранатов борогидридов РЗМ молекул ТГФ.

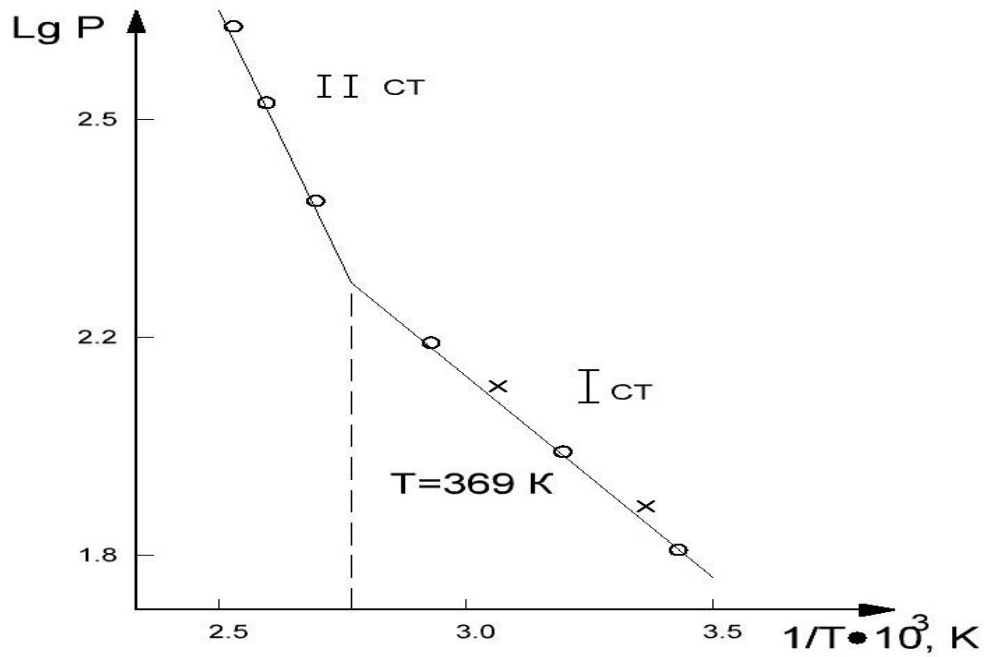


Рисунок 3.9 - Зависимость $LgP_{\text{TГФ}} = f(1/T)$ при отщеплении ТГФ из $Gd(BH_4)_3 \cdot 3TГФ$ в равновесных условиях.

Таблица 3.2 - Значения коэффициентов уравнения барограммы процесса отщепления молекул ТГФ из состава $Ln(BH_4)_3 \cdot nTГФ$

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

В результате проведенных исследований получены сведения о протекании процесса частичного или полного удаления из состава борогидридов РЗМ молекул ТГФ. Найдены интервалы, характеризующие окончание процесса по отщеплению молекул ТГФ из состава исследованных комплексов,

что способствует получению индивидуальных борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы и проведению дальнейших исследований их свойств.

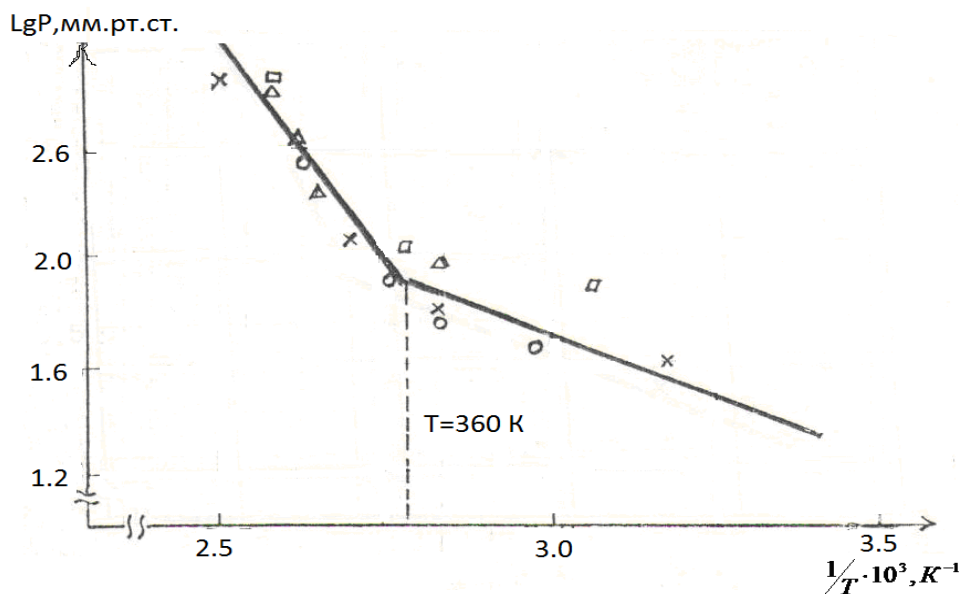


Рисунок 3.10 - Зависимость $LgP_{\text{TГФ}} = f(1/T)$ при отщеплении ТГФ из $\text{Er}(\text{VH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$ в равновесных условиях.

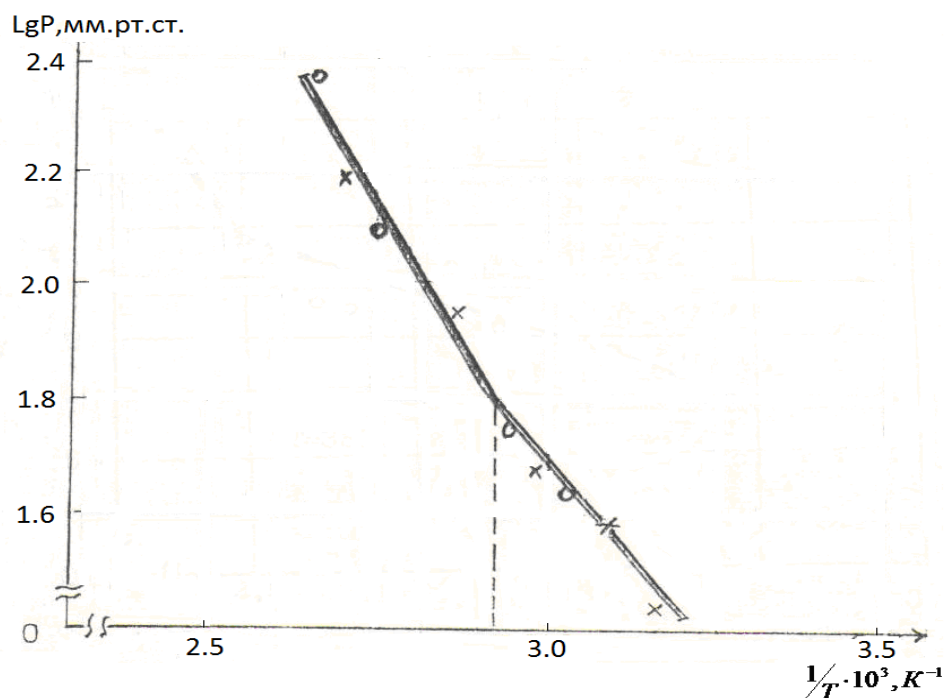
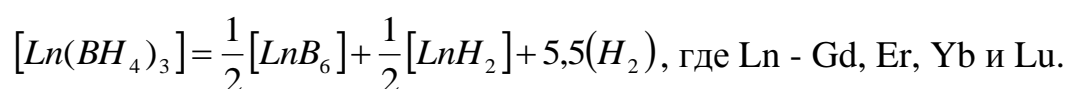


Рисунок 3.11 - Зависимость $LgP_{\text{TГФ}} = f(1/T)$ при отщеплении ТГФ из $\text{Yb}(\text{VH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$ в равновесных условиях.

Десольватированные борогидриды лантаноидов иттриевой подгруппы были получены непосредственно в мембранной камере по завершению про-

цесса десольватации их исходных образцов при соответствующих температурах.

Полученные, таким образом непосредственно в мембранной камере десольватированные борогидриды некоторых лантаноидов иттриевой подгруппы – $Ln(BH_4)_3$ (Ln – Gd, Er, Yb и Lu) были подвергнуты термическому разложению. Исследование процесса термического разложения борогидридов проведено в равновесных условиях. Процесс термического разложения изученных борогидридов лантаноидов протекает в одну стадию по следующей схеме:



Барограммы изученных процессов, приведённые в виде $LgP=f(1/T)$, выражаются уравнениями, которые приведены в таблице 3.3.

По этим уравнениям (таблица 3.3), с учётом литературных сведений по теплоёмкости борогидридов и других компонентов изученных соединений, были рассчитаны стандартные термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов лантаноидов иттриевой подгруппы, которые приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.3 - Уравнения процесса термического разложения борогидридов лантаноидов

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

Таблица 3.4 - Стандартные термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов 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
$Gd(BH_4)_3$	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

3.4 Термодинамические характеристики борогидридов редкоземельных металлов иттриевой подгруппы

Авторами работ [17, 18] на кривой зависимости термодинамических характеристик борогидридов РЗМ от их порядкового номера установлено проявление тетрад-эффекта с использованием метода тензиметрии с мембранным нуль-манометром, а также подтверждено методами газовольюмометрии, рентгенографии и химическим методом анализа.

На основании полученных результатов системного анализа термодинамических характеристик изученных соединений РЗМ по аналогии проведен анализ термодинамических характеристик борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы.

Анализ термодинамических характеристик борогидридов РЗМ проведён полуэмпирическим методом, разработанным Полуэктовым Н.С. с сотрудниками [40, 47]. Метод позволяет учитывать вклад 4f-электронов (N_f), орбитальных (L) и спиновых (S) элементов движения ионов лантаноидов на искомую характеристику соединений. Системный анализ проведён по корреляционному уравнению

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

Оценку термодинамических характеристик ряда борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы проводили, используя установленные экспериментально стандартные термодинамические характеристики некоторых борогидридов РЗМ и рассчитанные коэффициенты корреляционного уравнения. Результаты расчетов графически представлены на рисунках 3.10-3.11 и в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Термодинамические характеристики борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	S_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹	$-\Delta G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹
<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.			

Как видно из рисунка 3.12, для рассматриваемых соединений график зависимости ΔG_{298}^0 и ΔH_{298}^0 борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы от порядкового номера РЗМ состоит из одной части. От гадолия отмечается прямолинейный рост термодинамической стабильности борогидридов

лантаноидов в зависимости от увеличения количества f-электронов. У борогидрида иттербия наблюдается заметное отклонение от общей закономерности изменения свойств, характерных для соединений иттриевой подгруппы. Отличительные свойства иттербия обусловлены его электронным строением.

Для борогидрида европия при оценке термодинамических характеристик вводилась поправка, составляющая $\sim 7,0\%$ от расчетных значений соответствующих свойств данного соединения.

Из таблицы 3.5 и рисунков 3.12-3.13 видно, что экспериментальные термодинамические характеристики удовлетворительно согласуются с оценочными значениями.

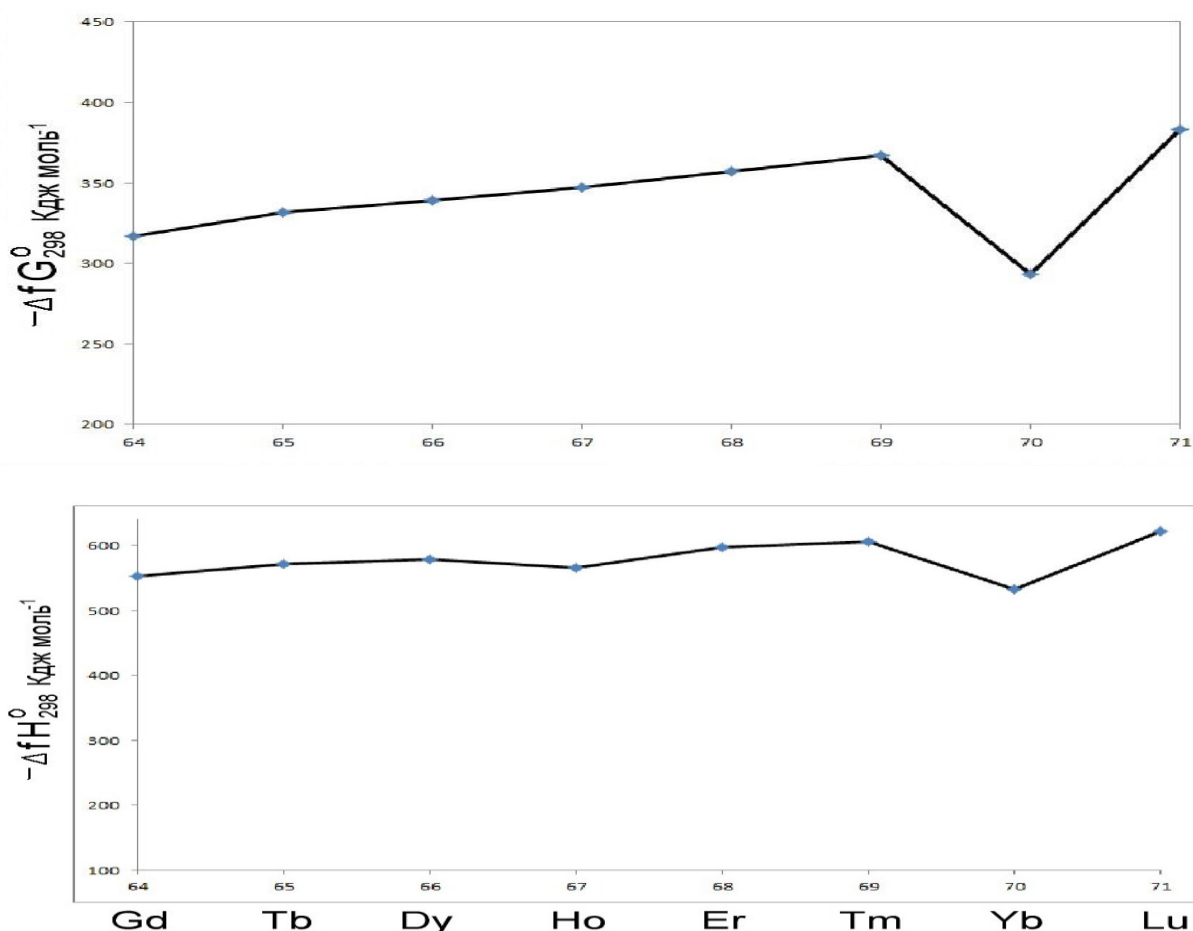


Рисунок 3.12 - Зависимость энтальпии образования и энергии Гиббса борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы от порядкового номера металлов.

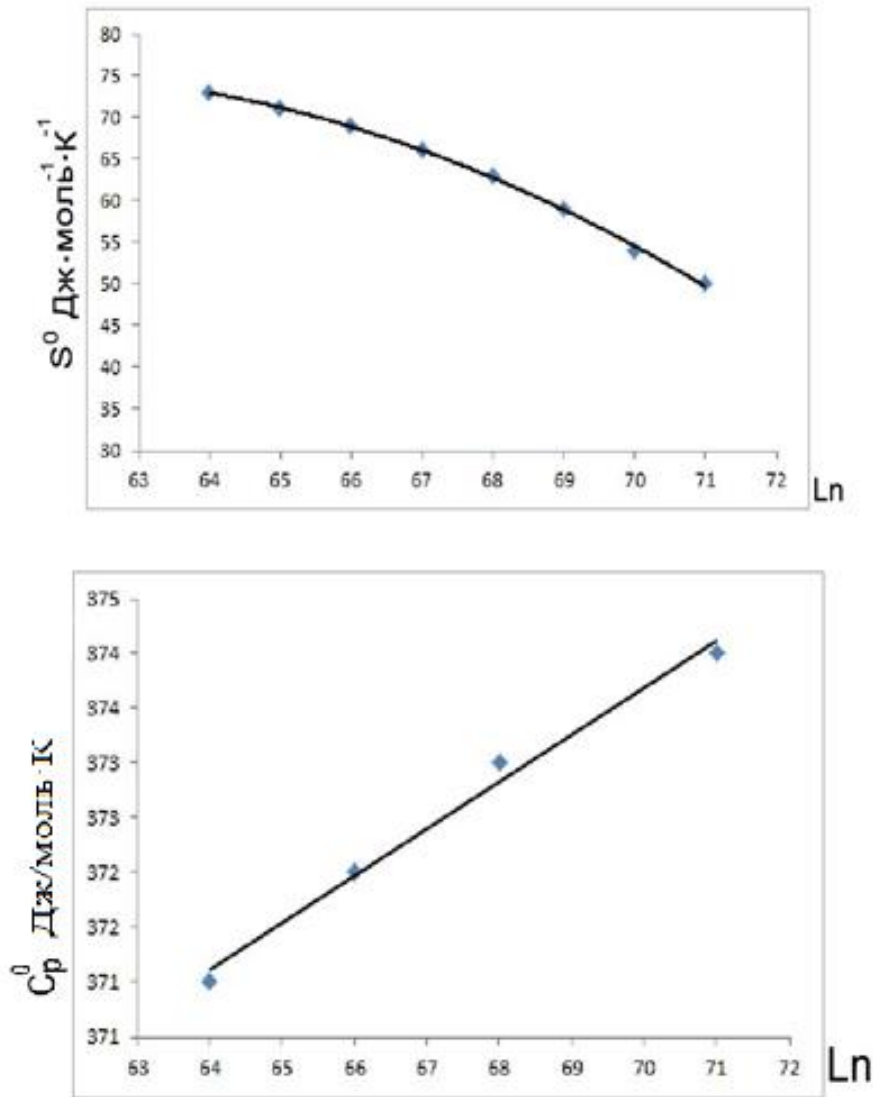


Рисунок 3.13 - Зависимость энтропии и теплоемкости борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы от порядкового номера металлов.

Как видно из рисунка 3.13, график зависимости S_{298}^0 борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы от N_f (порядковый номер) имеет характер прямой линии. В начале зависимости отмечается рост значений энтропии, а далее происходит снижение значений энтропии. График зависимости $C_{p_{298}}^0$ от порядкового номера металла отличается от графиков зависимости других термодинамических характеристик борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы, он представлен прямой линией, на которой значения увеличиваются незначительно, в пределах ± 5 Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Для уточнения рассчитанных экспериментальных значений термодинамических характеристик борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы полученные нами графики сравнивали с имеющимися в литературе кривыми зависимостями термодинамических свойств от порядкового номера металла соединений трехвалентных ионов РЗМ. В результат сравнения отмечается, что полученные нами зависимости термодинамических характеристик (ΔH_{298}^0 , ΔG_{298}^0 и S_{298}^0) идентичны литературным данным для указанных характеристик.

Из рисунка 3.12 виден проявляющийся гадолиниевый излом на графике зависимости энтальпии от порядкового номера металла. Его проявление характеризуется одинаковыми вкладами угловых орбитальных моментов движения лантаноидов с трехвалентными ионами в обеих половинах ряда, что свидетельствует о том, что у коэффициентов γ' и γ'' одинаковый знак.

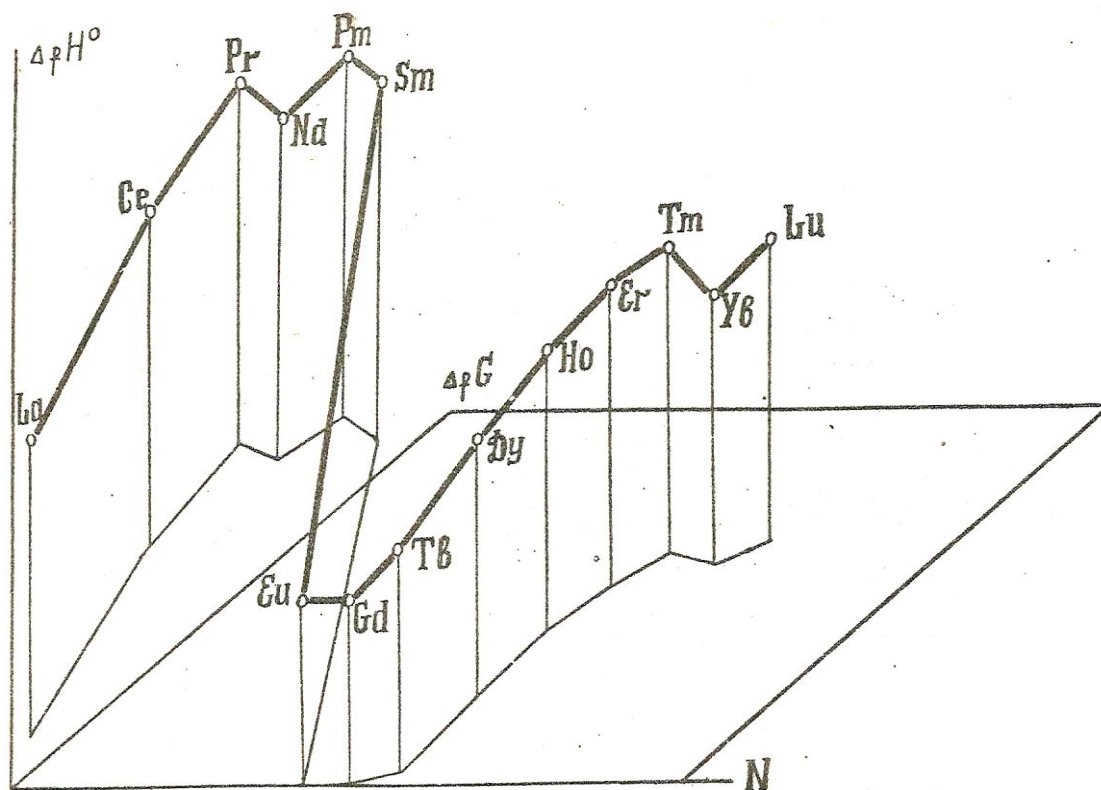


Рисунок 3.14 - Взаимозависимость $\Delta fH^0 - \Delta fG^0 - N_f$ для борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы.

Наличие гадолиниевого излома на графиках зависимости ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0 от порядкового номера металла объясняется тем, что в первой половине ряда отмечается большой вклад угловых спиновых моментов, тогда как для второй половины ряда отмечается почти нулевое значение одного из коэффициентов (γ'').

В результате проведенных исследований для борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы получены их полные термодинамические характеристики, что позволит выявить закономерности в изменении термодинамических характеристик для всего ряда борогидридов редкоземельных металлов.

Полученные данные на основе выявленных закономерностей среди борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы также способствуют уточнению значений термодинамических характеристик для других соединений в целях дальнейшего использования. Эти величины представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Стандартные термодинамические характеристики борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы

$Ln(BH_4)_3$	$-\Delta H_{298}^0$, 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
$Gd(BH_4)_3$	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.				

Таким образом, использование полуэмпирического метода учета орбитальных и спиновых моментов движения ионов лантаноидов (Ln^{3+}) позволило установить закономерности в изменении термодинамических характеристик борогидридов лантанидов всего ряда $M(BH_4)_3$, а также для борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы экспериментально установлено проявление тетрад-эффекта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Редкоземельные элементы являются активными металлами, проявляющими валентность, равную трем. Ионы редкоземельных металлов отличаются замечательными свойствами в связи с тем, что отличие между ними (в общем) не связано с валентными (внешними) электронами. Однако свойство лантанидного сжатия вызывает закономерные незначительные изменения свойств в ряду лантан → лютеций, которые проявляются при растворимости различных соединений и основности гидроокисей РЗМ.

В целом, и физические и химические свойства редкоземельных элементов служат отражением своеобразной природы семейства лантаноидов. Более детально они рассмотрены в специальных монографиях и нам нет нужды говорить о них. Мы рассмотрим некоторые особенности всего ряда борогидридов РЗМ.

В силу развития свойств РЗМ и их безводных хлоридов, условия получения безводных хлоридов заметно изменяются в ряду лантаноидов от лантана до лютеция. Эти условия, также наблюдаются для борогидридов РЗМ.

Редкоземельные элементы, близкие по свойствам, можно разделить на индивидуальные соединения методом ионообменной хроматографии на катионите, используя различия констант нестойкости их комплексных соединений, проявляющиеся при различных значениях pH. В основе их разделения методом ионообменной хроматографии находится существование различий свойств их комплексных соединений, так как именно в комплексных соединениях возможно более полное и точное определение строения электронных оболочек и величин ионных радиусов. Для борогидридов РЗМ разделение можно провести, используя степень растворимости $Ln(BH_4)_3$ в ТГФ (рисунок 4.1).

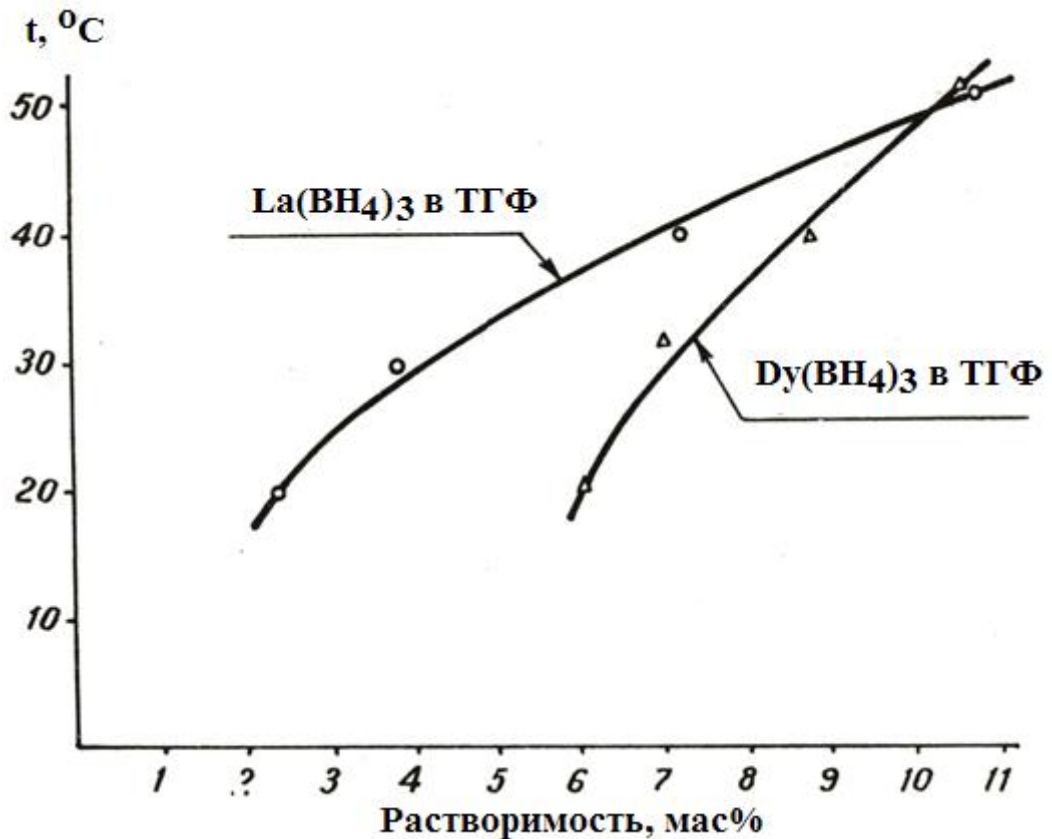


Рисунок 4.1 - Изменение растворимости борогидридов лантана и диспрозия в зависимости от температуры.

Для борогидридов РЗМ отмечается зависимость повышения растворимости от увеличения температуры, однако для различных соединений данная зависимость проявляется в различной степени (таблица 1.6, глава 1). Для борогидридов редкоземельных металлов цериевой подгруппы растворимость увеличивается в 3-4 раза при повышении температуры от 20 до 50°C, для соединений РЗМ иттриевой подгруппы - только в два раза. Это свойство борогидридов РЗМ различных подгрупп можно использовать при получении индивидуальных борогидридов РЗМ. Из рисунка 4.1 видно, что при охлаждении раствора первоначально будет кристаллизоваться борогидрид лантана.

Поскольку химические свойства элементов определяются структурой наружных оболочек их атомов, то 4f-орбиты электронов должны располагаться в глубине атомов. Теоретически f-электроны могут быть и у атомов элементов, предшествующих лантаноидам, например у цезия ($Z=55$), бария

($Z=56$) и лантана ($Z=57$), но их орбиты проходили бы тогда во внешних областях атомов и энергии связи электронов были бы невелики. Будем считать, что при переходе от лантана к церию и далее сжатие 4f-орбит происходит лишь постепенно. Но в этом случае 4f-электроны окажут непосредственное влияние на химические свойства атомов, так как смогут входить в химические соединения. Своеобразие редкоземельного семейства исчезнет, оно как бы выродится, и каждый лантаноид будет представлять собой четкую химическую индивидуальность. Однако этого нет на самом деле, ибо близость свойств редкоземельных элементов - непреложный факт. Следовательно, где-то около нижней границы лантаноидов происходит резкое перемещение орбиты 4f из наружных областей атомов в глубинные, которое наблюдается для борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы.

Заметим, что химики до сих пор широко используют деление редкоземельных элементов на цериевую и иттриевую подгруппы. Однако если такое разделение не вызывает возражения с точки зрения физики и однозначно определяется порядком заполнения электронами f-подуровня, то четкой химической границы между цериевыми и иттриевыми элементами в большинстве случаев не удастся провести.

Химия комплексных лантаноидов начала эффективно развиваться во второй половине XX в. Первая работа, описывающая синтез алюмогидрида лития, была опубликована в 1947 году [70], что послужило началом развития химии комплексных гидридов металлов. До настоящего времени синтезировано большое количество алюмо- и борогидридов металлов, выпуск некоторых комплексных гидридов происходит в промышленных масштабах.

Химия алюмо- и борогидридов ониевого катионов и непереходных металлов использует между атомами металлов только ионный тип связи, и многочисленные исследования свойств соединений данного класса не нашли других типов связывания ионов этих соединений.

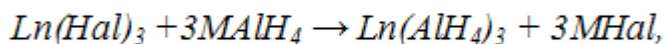
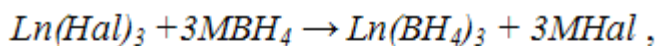
В химии алюмо- и борогидридов непереходных металлов было проведено множество успешных исследований и получены множество полезных

результатов. Однако исследования в области химии комплексных гидридов переходных элементов, во второй половине XX в. представляли собой исследования поискового характера и не достигли каких-либо значительных результатов. Появившиеся в 50-70-х годах XX в. публикации по химии комплексных гидридов переходных элементов были малочисленны, имели описательный характер, выводы были предположительными. Данная тенденция объяснялась тем, что соединения данного типа были крайне неустойчивыми, отсутствовали физико-химические методы исследования, позволяющие детально исследовать их строение и свойства, не были найдены пути и перспективы использования данных соединений.

Такое «пренебрежение» к этому разделу химии вполне объяснимо туманными перспективами их использования, их неустойчивостью и отсутствием набора физико-химических методов, позволяющих детально и надежно исследовать строение получаемых веществ.

В 70-х годах XX в. У.М. Мирсаидовым и сотр. проводились исследования борогидридов редкоземельных металлов, были изучены их свойства и синтезированы индивидуальные соединения всего ряда борогидридов РЗМ [10-14].

Галогениды редкоземельных металлов проявляют слабые акцепторные свойства, не промотируют гетероциклического разложения алюмо- и борогрупп, их реакции взаимодействия с $MAIH_4$ и MBH_4 протекает по следующему обменному механизму:



где: Ln - РЗМ, Hal - галогенид, M - щелочной металл.

Акцепторная способность атомов РЗМ увеличивается с увеличением заряда в ряду лантан \rightarrow лутеций. Однако это свойство способно проявляться только при комплексообразовании борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы с борогидридами лития, (исключение составляют борогидриды РЗМ цериевой подгруппы), а также способствует меньшей прочности ТГФ-сольватов

борогидридов РЗМ цериевой подгруппы (были синтезированы несольватированные борогидриды лантана, церия, празеодима и неодима) [10-14].

Акцепторную способность для алюмогидридов РЗМ в ряду лантан \rightarrow лютеций оценить трудно, так как в ряду алюмогидридов лантаноидов синтезированы лишь отдельные индивидуальные соединения [81, 83].

Имея большое количество данных по борогидридам РЗМ, возможно изучить изменение дентатности их MVH_4 -групп [13, 14] и сравнить полученные результаты и найти зависимость изменения свойств борогидридов.

Для борогидридов d-элементов первых членов рядов свойственна связь с VH_4 -группой, являющаяся тридентатной. В связи с этим, природа связей борогидридов носит ярко выраженный ковалентный характер. Например, борогидриды урана, циркония и гафния подвержены процессу сублимации, их можно растворять в несольватирующих растворителях, а сольваты этих соединений способны отщеплять у растворителя акцептированные молекулы.

Бидентатная связь с VH_4 -группой преобладает у металлов d-элементов средних членов рядов. Борогидриды этих металлов одновременно проявляют свойства, присущие ионной связи, а черты ковалентных соединений, особенно в присутствии других лигандов. У них проявляются способности комплексообразования с борогидридами щелочных металлов, их десольватация затруднена, данные борогидриды в основном не растворяются в углеводородах.

Монодентатная связь с MVH_4 -группой характерна для переходных элементов последних членов рядов (например, серебро, медь и др.). Индивидуальные борогидриды металлов конца каждого из d-рядов являются неустойчивыми, поэтому известны только их борогидриды со смешанными лигандами [13].

Изменения в физико-химических свойствах и дентатности алюмо- и борогидридов лантаноидов f-рядов сходны с закономерностями, найденными

для борогидридов d-элементов, однако между ними отмечается ряд различий, представленных в таблице 4.1.

Таблица 4.1 - Борогидриды и алюмогидриды лантаноидов

Борогидриды	Термическая устойчивость, °C	Алюмогидриды	Термическая устойчивость, °C
$La(BH_4)_3$ [1, 2]	253 [1, 2]	$Y(AlH_4)_2 \cdot Et_2O$ [72]	135 [72]
$Ce(BH_4)_3$ [1, 2]	261 [1, 2]	$Ce(AlH_4)_3$ [71]	-40 [71]
$Pr(BH_4)_3$ [4, 5]	-	-	-
$Nd(BH_4)_3$ [4, 5]	-	$Nd(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$ [74]	-
$Sm(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ [4, 5]	-	-	-
$Eu(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ [4, 5]	171 [4, 5]	-	-
$Gd(BH_4)_3$ [4, 5]	164 [4, 5]	$Gd(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$	-
$Dy(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ [4, 5]	180 [4, 5]	$Dy(AlH_4)_3 \cdot 5 ТГФ$ [74]	95 [74]
$Er(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ [4, 5]	137 [4, 5]	-	
$Lu(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ [4, 5]	200 [4, 5]	$Er(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$ [наши данные]	

В работах [13, 14] отмечается, что борогидриды начальных членов ряда лантаноидов проявляют способности к десольватации и растворению в ароматических растворителях, что указывает на отчетливо выраженную ковалентность их BH_4 -групп. У борогидридов иттриевой подгруппы четко выражена способность к образованию двойных борогидридов. В борогидридах тяжелых лантаноидов связь металла с BH_4 -группой, по-видимому, носит

ионный характер, что проявляется в ряду лантаноидов значительным увеличением у атомных ядер плотности зарядов.

В литературе по алюмогидридам лантаноидов имеется ограниченное количество сведений. Условия синтеза $Ln(AlH_4)_3 \cdot nL$ описываются в нескольких работах [81,83]. Широко известны работы Б.М. Булычева и сотр., в которых рассматривается синтез в тетрагидрофуране димерных комплексов $(CpLnH)_2 \cdot (AlH_3 \cdot L)_2$ в присутствии NR_3 , а также получение четырехядерного комплекса $(Cp_2YAlH_4)_2 \cdot Et_2O$ в среде эфира по реакции $LiAlH_4$ с Cp_2YCl [82, 83].

Нами проведен синтез алюмогидридов эрбия и гадолиния в среде диметилового эфира диэтиленгликоля (диглим, ДГ) по методике, разработанной в [81, 83]. Образцы алюмогидридов эрбия и гадолиния состава $Er(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$ и $Gd(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$ получены в виде сольватов. Наличие AlH_4 -анионов в полученных соединениях подтверждено ИК-спектрами, в которых четко проявляются характеристические частоты поглощения данных соединений.

Из данных таблицы 4.1 можно сделать вывод, что способы многих алюмо- и борогидридов лантаноидов являются недостаточно совершенными. И лишь немногие алюмогидриды лантаноидов получены в виде индивидуальных соединений.

Реакция борогидридов лантаноидов с $LnCl_3$ протекает в среде органического растворителя и носит обменный характер.

В химии алюмогидридов лантаноидов актуальным является направление, направленное на поиск практического применения этих соединений. Алюмогидриды лантаноидов используются в каталитической химии. В этой области для алюмогидридов лантаноидов необходимо проведение детальных структурных исследований, так как в процессе проведения исследований возможно связать каталитические свойства веществ с их строением, и на основе этого разработать модели комплексных лантаноидов с заданными каталитическими свойствами.

ВЫВОДЫ

1. Разработана принципиальная технологическая схема механохимического способа получения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы, взаимодействием соответствующих хлоридов лантаноидов с борогидридом натрия.
2. Разработана принципиальная технологическая схема получения три- сольватированных алюмогидридов гадолиния и эрбия в среде диглима механохимическим способом.
3. Установлен двухступенчатый характер ступеней процесса десольватации и одноступенчатый - процесса термического разложения борогидридов РЗМ иттриевой подгруппы. Получены уравнения барограмм, вычислены термодинамические характеристики процессов.
4. Разработана принципиальная технологическая схема получения три- и гексаборидов лантаноидов иттриевой подгруппы термическим разложением борогидридов в равновесных условиях.
5. Определены стандартные термодинамические характеристики индивидуальных борогидридов лантаноидов иттриевой подгруппы. Установлены закономерности их изменения в пределах всей подгруппы лантаноидов.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТГФ	- тетрагидрофуран
РЗМ	- редкоземельные металлы
En	- этилендиамин
ДТА	- дифференциальный термический анализ
ДГ	- диглим
РФА	- рентгеноструктурный анализ
Ln	- лантаноид

ЛИТЕРАТУРА

1. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов. - 4-е изд., исправл. / Я.А. Угай. - М.: Высшая школа, 2004. -527 с.
2. Суворов, А.В. Общая химия: Учебник для вузов. - 5-е изд., исправл. / А.В. Суворов, А.Б. Никольский. -СПб: Химиздат, 2007. -624 с.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов / Н.С. Ахметов. -М.: Высшая школа, 1981. -679 с.
4. Лантаноиды. Простые и комплексные соединения / В.Т. Панюшкин, Ю.А. Афанасьев, Е.И. Ханаев и [др.]. - Ростов: Ростовский университет, 1980. – 296 с.
5. Ионова, Г.В. Закономерности изменения свойств лантанидов и актиноидов / Г.В. Ионова, В.Г. Вохмин, В.И. Спицын. – М.: Наука, 1990. – 240 с.
6. Серебренников, В.В. Химия редкоземельных элементов. -Т.1 / В.В. Серебренников. - Томск: Изд-во Томского университета, 1959. – 362 с.
7. Серебренников, В.В. Химия редкоземельных элементов. -Т.2 / В.В. Серебренников. – Томск, 1961. – 278 с.
8. Зеликман, А.Н. Металлургия редких металлов / А.Н. Зеликман, Г.Н. Меерсон. – М.: Металлургия, 1973. – 608 с.
9. Мирсаидов, У.М. Получение и некоторые свойства борогидридов лантана и церия / У.М. Мирсаидов, А. Курбонбеков, М. Хикматов // Журнал неорганической химии. -1982. –Т.27. –№2. -С.2436-2439.
10. Курбонбеков, А. Синтез, свойства тетрагидроборатов редкоземельных металлов и комплексов на их основе: дис. ... д-ра хим. наук / А. Курбонбеков. –Душанбе, 2000. – 237 с.
11. Хикматов, М. Синтез и физико-химические свойства тетрагидроборатов и дикарболлидов редкоземельных металлов: дис. ... канд. хим. наук / М. Хикматов. – Душанбе, 1987. -163 с.
12. Мирсаидов, У.М. Борогидриды переходных металлов / У.М. Мирсаидов, Т.Н. Дымова. –Душанбе: Дониш, 1985.

13. Мирсаидов, У.М. Борогидриды металлов / У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2004. – 140 с.
14. 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.
15. Мирсаидов, У.М. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики борогидридов металлов / У.М. Мирсаидов, Б.А. Гафуров, А. Бадалов. – Душанбе: Дониш, 2014. – 107 с.
16. Бадалов, А.Б. Синтез, термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидридных соединений бора и алюминия: дис. ... д-ра хим. наук / А.Б. Бадалов. – Ташкент, 1992.
17. Саидов, В.Я. Синтез, свойства и термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов лантаноидов цериевой подгруппы: дис. ... канд. хим. наук / В.Я. Саидов. – Душанбе, 2011.
18. Рахимова, А. Получение и некоторые физико-химические свойства борогидридов редкоземельных металлов иттриевой группы: дис. ... канд. хим. наук / А. Рахимова. – М., 1981. -120 с.
19. Мирсаидов, У.М. Синтез, свойства и химические превращения боро- и алюмогидридов металлов / У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2005. – 295 с.
20. Курбонбеков, А. Получение и свойства гидразинатов тетрагидроборатов редкоземельных металлов // А. Курбонбеков, Т.Х. Алиханова, У.М. Мирсаидов // Журнал неорганической химии. -1989. -Т. 34. -№3. -С.623-627.
21. Курбонбеков, А. Изучение взаимодействия тетрагидроборатов РЗМ с этилендиамином / А. Курбонбеков, Т.Х. Алиханова, У.М. Мирсаидов // Журнал неорганической химии. -1989. -Т.34. -№5. -С.1111-1115.
22. Курбонбеков, А. Получение и термическое разложение кислород- и азотсодержащих молекулярных комплексов тетрагидроборатов

- редкоземельных металлов / А. Курбонбеков, Т.Х. Алиханова, У. Мирсаидов // I Украинская республиканская конференция по термическому анализу комплексных соединений: Тезисы докладов. – Ужгород, 1987. –С.25.
23. Алиханова, Т.Х. Синтез и физико-химические исследования молекулярных борогидридных комплексов РЗМ: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Т.Х. Алиханова. -Душанбе, 1989. - 17 с.
24. Курбонбеков, А. Синтез борогидридов скандия, иттрия и легких лантаноидов и изучение их физико-химических свойств: автореф. дис. ... канд. хим. наук / А. Курбонбеков. – Душанбе, 1983. – 23 с.
25. Синтез и свойства молекулярных борогидридных комплексов РЗМ / Т.Х. Алиханова, А. Курбонбеков, А.Рахимова, У. Мирсаидов // V Всесоюзная конференция «Химия гидридов»: Тезисы докладов. –Душанбе, 1991. – С.30. – В надгаз.: АН СССР. Отд. физикохимии и технологии неорганических материалов, Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова, АН ТаджССР. Институт химии им.В.И.Никитина.
26. Суворов, А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния / А.В. Суворов. –Л.: Химия, 1970. –С.208.
27. Жарский, И.М. Физические методы исследования в неорганической химии / И.М. Жарский, Г.И. Новиков. –М.: Высшая школа, 1988. – 271 с.
28. Новиков, Г.И. Мембранный нуль-манометр для измерения давления пара в широком интервале температур / Г.И. Новиков, А.В. Суворов // Заводская лаборатория. - 1959. –Т.25. -№6. –С.750-752.
29. Получение и термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов лантана, неодима и самария / Б.А. Гафуров, В.Я. Саидов, У.М. Мирсаидов, А. Бадалов // Материалы международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета. – Душанбе: ТНУ, 2009. –С.12-13.
30. Получение, термическая устойчивость и термодинамические

характеристики разложения борогидридов гадолиния, эрбия, иттербия и лютеция / Б.А. Гафуров, В.Я. Саидов, У.М. Мирсаидов, А. Бадалов // Материалы международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвященной 50-летию химического факультета. – Душанбе: ТНУ, 2009. –С.27-28.

31. Гафуров, Б.А. Синтез, термическое разложение и термодинамические характеристики борогидридов цериевой подгруппы / Б.А. Гафуров, В.Я. Саидов, А. Бадалов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2009. – Т.52. -№12. –С.941-945.
32. Термическая устойчивость тетрагидрофураната борогидрида лютеция / А. Бадалов, М. Хикматов, А. Курбонбеков, В.К. Маруфи. – Душанбе, 1989. – 7 с. – Деп. в ВИНТИ ред. ж. Известия АН ТаджССР. Серия физ.-мат., хим. и геол. наук. 29.08.1989. №5610-359.
33. Бадалов, А. Оценка стандартной теплоемкости борогидридов редкоземельных металлов / А. Бадалов // Доклады АН ТаджССР. – 1990. –Т.33. -№5. –С.316-319.
34. 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.
35. Бадалов, А. Оценка термодинамических характеристик гексаборатов лантаноидов / А. Бадалов, В.К. Маруфи. – Душанбе, 1990. – 7. с. Деп. в ВИНТИ ред. ж. Известия АН ТаджССР. Серия физ.-мат., хим. и геол. наук. 13.07.1990. №3960-890.
36. Бадалов, А. Системный анализ термодинамических свойств некоторых соединений лантаноидов / А. Бадалов, В.К. Маруфи. – Душанбе, 1990. – 13. с. Деп. в ВИНТИ ред. ж. Известия АН ТаджССР. Серия физ.-мат., хим. и геол. наук. 13.07.1990. №3967-890.
37. О некоторых свойствах тристetraгидрофуранатов тетрагидроборатов самария, гадолиния, эрбия и иттербия / И.Б. Шаймуродов, У.

- Мирсаидов, А. Бадалов, В.К. Маруфи // Журнал неорганической химии. – 1991. –Т.36. –Вып.5. –С.1353.
38. Термодинамические характеристики борогидридов лантана и неодима / У. Мирсаидов [и др.] // Журнал физической химии. – 1991. – Т.65. – Вып.11. –С.2914-2919.
39. Рентгенографическое изучение некоторых тристетрагидрофуранатов тетрагидроборатов РЗМ / И.Б. Шаймуродов, А. Бадалов, Я. Самиев, К. Назаров / Доклады АН ТаджССР. – 1991. –Т.34. -№4. –С.220-223.
40. Термодинамические свойства некоторых борогидридов лантаноидов / А. Бадалов [и др.] // 5 Всесоюзная конференция по химии гидридов: Тезисы докладов. – Душанбе, 1991. –С.28.
41. Анализ термодинамических свойств борогидридов редкоземельных металлов / У. Мирсаидов, В.К. Маруфи, А. Бадалов, К. Назаров // 5 Всесоюзная конференция по химии гидридов: Тезисы докладов. – Душанбе, 1991. –С.30.
42. Термическая устойчивость и термодинамические свойства тетрагидроборатов гадолия / А. Бадалов [и др.] // Координационная химия. – 1992. –Т.18. Вып.3. –С.337-341.
43. Термодинамические характеристики процесса десольватации тетрагидрофуранатов тетрагидроборатов лантана, неодима и самария / А. Бадалов, У. Мирсаидов, В.К. Маруфи, К. Назаров // Координационная химия. – 1992. –Т.18. –Вып.3. –С.333-337.
44. Полуэктов, Н.С., Тищенко, М.А., Желтвай, И.И. // Доклады АН СССР, 1974. –Т.219. -№2. –С.364.
45. Мешкова, С.Б., Полуэктов, Н.С., Топилова, З.М., Данилкович, М.Н. // Координационная химия. -1986. –Т.12. –Вып.4. –С.481.
46. Карапетьянц, М.Х. Основы и термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. – М.: Химия, 1968. – 470 с.
47. Мирсаидов, У.М. ИК-спектры системы $Gd(BH_4)_3-LiBH_4-$

- тетрагидрофуран и $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3\text{-LiBH}_4$ -тетрагидрофуран / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова, Т.Н. Дымова // Доклады АН ТаджССР. -1982. -Т.25. -№ 7. - С.407-410.
48. Мирсаидов, У.М. Системы борогидрид европия-тетрагидрофуран и борогидрид самария-тетрагидрофуран / У.М. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина, Т.Г. Ротенберг // Журнал неорганической химии. -1980. -Т.25. -№6. - С.1620-1623.
49. Мирсаидов, У.М. Диаграмма растворимости борогидрид неодима-тетрагидрофуран / У.М. Мирсаидов, Т.Г. Ротенберг, Я. Самиев // Журнал неорганической химии. -1978. -Т.24. - №7. -С.1995-1996.
50. Мирсаидов, У.М. Диаграмма растворимости $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$ -тетрагидрофуран и взаимодействие в системе $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3\text{-LiBH}_4$ -тетрагидрофуран при 25°C / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова, Т.Н. Дымова // Доклады АН СССР. - 1977. -Т.23. - №1. -С.120-123.
51. Мирсаидов, У.М. Системы $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3$ -тетрагидрофуран и $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3\text{-LiBH}_4$ -тетрагидрофуран / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова, Т.Н. Дымова // Журнал неорганической химии. - 1978. -Т.23. - №12. -С.3326-3329.
52. Мирсаидов, У.М. Диаграмма растворимости $\text{Ho}(\text{BH}_4)_3$ -тетрагидрофуран и взаимодействие в системе $\text{Ho}(\text{BH}_4)_3\text{-LiBH}_4$ -тетрагидрофуран при 25°C / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. -1979. - №2.
53. Мирсаидов, У.М. Диаграмма растворимости системы $\text{Er}(\text{BH}_4)_3$ -тетрагидрофуран и $\text{Er}(\text{BH}_4)_3\text{-LiBH}_4$ -тетрагидрофуран / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова // Журнал неорганической химии. -1978. -Т.23. -№7. - С.1931-1934.
54. Мирсаидов, У.М. Диаграмма плавкости тетрагидрофуран – борогидрид туллия и взаимодействие в системе $\text{Tm}(\text{BH}_4)_3\text{-LiBH}_4$ -тетрагидрофуран при 25°C / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова, Т.Н. Дымова / Рукопись депон. в ВИНТИ 13.04.1978, №1270-1273. Деп. Изв. АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук, 1978. -№ 3.

55. Мирсаидов, У.М. Система $\text{La}(\text{BH}_4)_3\text{-NaBH}_4\text{-тетрагидрофуран}$ при 25°C / У.М. Мирсаидов, А. Курбонбеков, М. Хикматов // Журнал неорганической химии. -1981. -Т.26. -№10. -С.2875-2876.
56. Мирсаидов, У.М. Растворимость в системе $\text{NaBH}_4\text{-Ho}(\text{BH}_4)_3\text{-тетрагидрофуран}$ при 25°C / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова, Х. Алиев // Доклады АН ТаджССР. - 1980. -Т.23. -№3. -С.150-153.
57. Курбонбеков, А. Изотерма растворимости $\text{La}(\text{BH}_4)_3\text{-Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-тетрагидрофуран}$ при 25°C / А. Курбонбеков, У.М. Мирсаидов, М. Хикматов // Журнал неорганической химии. -1981. -Т.26. -№8. -С.2228-2230.
58. Бадалов, А. Физико-химические свойства простых и комплексных гидридов элементов IA, IIA групп и редкоземельных металлов / А. Бадалов, М. Икрамов, У. Мирсаидов; Отв. ред. М.С. Пулатов; АН Респ. Таджикистан. Ин-т химии им. В. И. Никитина, Тадж. техн. ун-т. – Душанбе: Дониш, 1994. – 196 с.
59. 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.
60. Термодинамическая характеристика борогидридов лантаноидов / У.М. Мирсаидов, А.Бадалов, М.С. Исломов, Б. Гафуров // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2002. -Т.45. -№1/2. -С.83-91.
61. Рахимова, А. Борогидриды редкоземельных металлов иттриевой подгруппы / А. Рахимова, У. Мирсаидов // IV Всесоюзное совещание «Химия гидридов»: Тезисы докладов. – Душанбе, 1987. – М., 1987. – С. 25. – В надзаг.: АН СССР. Отд. физикохимии и технологии неорганических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, АН ТаджССР. Институт химии им. В. И. Никитина.
62. Мирсаидов, У. ИК-спектры борогидридов редкоземельных металлов цериевой подгруппы / У. Мирсаидов, А. Курбонбеков // Доклады АН ТаджССР. -1985. –Т.28. -№4. –С.219-221.

63. ЯМР-спектры борогидридов лантана и лютеция / У. Мирсаидов, Г.И. Бойко, А. Курбонбеков, А. Рахимова // Известия АН ТаджССР. -1987. - №3. –С.90-92.
64. 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.
65. NMR-Investigation of Chemical Exchange in the Lithium Boron Hydride and Rare-Earth Elements Boron Hydrides / U. Mirsaidov, G.N. 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.
66. Прямой синтез алюмогидридов щелочных металлов в расплавах / Т.Н. Дымова, Н.Г. Елисеева, С.И. Бакум, Ю.М. Дергачев // Доклады АН СССР. -1974. –Т.215. -№16. –С.1369-1372.
67. Мирсаидов, У.М. Синтез, некоторые физико-химические свойства и реакции тетрагидроалюминатов щелочных металлов: дис. ... канд. хим. наук / У.М. Мирсаидов. – Москва, 1973.
68. Бакум, С.И. Синтез и свойства гидроалюминатов щелочных металлов: дис. ... канд. хим. наук / С.И. Бакум. – Москва, 1970. -168 с.
69. 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.
70. The Preparation of Sodium and Calcium Aluminum Hydrides / A.E. Finholt [et all.] // Inorgan. Nucl. Chem. -1952. –V.1. –P.317-325.
71. Михеева В.И. Изучение реакции $AlCl_3$ с гидридом лития в среде органического растворителя / В.И. Михеева, Е.М. Феднева, Л. Шниткова // Журнал неорганической химии. -1956. –Т.1. –С.2440-2443.
72. Aubry, J. Sur la solubilite dans l'ether duhydre de quelques Halogenures metalligues complexes. Preparation des hydrures correspondanus par action

- de l'hydrure double de lithium et d'aluminium / J. Aubry, G. Monnier // Bull. Soc. Chim. –France. - 1953. -F.10. –P.919.
73. Warf, J.C. A Copper Hydride, Especially the Kinetics of Decomposition / J.C. Warf, W. Peitknecht // Helv. Chim. Acta. – 1950. -№33. –S.613-639.
74. Aubry, J. Reaction of Lithium Aluminum Hydride with (I) and Mercury (II) Salts. Nature of the Reactive Species in the Conjugate Reducing Agent $\text{LiAlH}_4\text{-CuJ}$ / J. Aubry, R.A. Kovar // Inorg. Chem.. -1977. -V.16. -№36. – P.1437-1440.
75. Кост, М.Е. Взаимодействие алюмогидрида лития с галогенидами переходных металлов / М.Е. Кост, А.И. Голованова // Известия АН СССР. Неорганические материалы. - 1978. –Т.14. -№9. –С.1732-1733.
76. Wiberg, E. Uber die Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat / E. Wiberg, H. Neumaier // Z. Anorg. Allgem. Chem. -1965. -B.340. –S.189-200.
77. Голованова, А.И. Взаимодействие галогенидов тантала с гидроалюминатом лития в эфире / А.И. Голованова, М.Е. Кост, В.И. Михеева // Известия АН СССР. Серия химия. -1973. -№7. –С.1448-1452.
78. Aubry, J. Sur la l'hydrure double d'aluminium et de cerium / J. Aubry, G. Monnier // Bull. Soc. Chim. –France. - 1954. -F.9. –P.1037.
79. Михеева, В.И. О гидридах церия / В.И. Михеева, М.Е. Кост // Журнал неорганической химии. - 1958. –Т.3. –С.260-262.
80. Кост, М.Е. Получение гидридоалюмината иттрия / М.Е. Кост, А.И. Голованова // Журнал неорганической химии. -1977. –Т.22. -№3. –С.832-833.
81. Анализ термодинамических свойств борогидридов редкоземельных металлов / У. Мирсаидов, А. Бадалов, В.К. Маруфи, К. Назаров // V Всесоюзная конференция «Химия гидридов»: Тезисы докладов. - Душанбе, 1991. – С. 30. –В надзаг.: АН СССР. Отд. физикохимии и технологии неорганических материалов, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, АН ТаджССР. Институт химии им. В. И. Никитина.

82. Получение алюмогидридов редкоземельных металлов / М.С. Пулатов, В.К. Маруфи, Т.Х. Алиханова, А. Бадалов // Доклады АН ТаджССР. - 1990. –Т.33. -№7. –С.457-460.
83. Херд, Д. Введение в химию гидридов / Д. Херд. - И.: ИЛ, 1955. -С.239.
84. Noth, H. Anorganische Reactionen der Alkaliborane / H. Noth // Angew. Chem. -1961. -V.73. -S.371-381.
85. Жигач, А.Ф. Химия гидридов / А.Ф. Жигач, Д.С. Станисевич. -Л.: Химия, 1969.
86. Семенов, К.Н. Ковалентные борогидриды / К.Н. Семенов, О.В. Кравченко, В.Б. Полякова // Успехи химии. -1973. -№1. –С.3-26.
87. Ковба, Л.М. Рентгенографический анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: Изд-во МГУ, 1969. – 160 с.
88. Анализ бора и его неорганических соединений / И.Г. Васильева, В.М. Малькина, Н.А. Махарашвили, А.Л. Соколова. –М.: Атомиздат, 1965, 268 с.
89. Полуэктов, Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени / Н.С. Полуэктов. – М.: Химия, 1967. –С.197-209.
90. Knjashansk, S.Ya., Buluychev, V.M. et al. // Ibid. – 1987. -V.327. -P.173-179.
91. Belskii, V.K., Erofeev, A.V. et al. // Ibid. – 1984. –V.265. -P.123-133.
92. Справочник химика. –М.: Химия, 1964.
93. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1969.
94. Краткая химическая энциклопедия. – М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1967.
95. 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.
96. Мирсаидов, У.М. Алюмогидриды металлов / У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2004. – 87 с.

97. Аввакумов Е.Г. Механохимические методы химических процессов / Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1979. – 253 с.
98. Аввакумов Е.Г. Механохимические методы активации химических процессов / Е.Г. Аввакумов. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1986. – 303 с.
99. Мирсаидов, У.М. Синтез борогидридов иттриевой подгруппы механохимическими методами / У.М. Мирсаидов, Б.А. Гафуров, И.З. Хакёров // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2009. –Т.52. -№1. – С.866-867.
100. Синтез некоторых алюмогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, И.З. Хакёров, А. Бадалов, В.Я. Саидов // Материалы Нумановских чтений. – Душанбе, Институт химии АН Республики Таджикистан, 2009. –С.41-42.
101. Синтез алюмогидридов редкоземельных металлов / Б.А. Гафуров, И.З. Хакёров, А. Бадалов, В.Я. Саидов // Республиканская конференция «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». –Душанбе, ТТУ, 2009. –С.30.
102. Волков, В.В. ИК-спектры и природа тетрагидроборатов металлов типа $M(BH_4)_3$ / В.В. Волков, К.Г. Мякишев, З.Л. Гранкина // Журнал неорганической химии. – 1970. –Т.15. –С.2861-2863.
103. Самсонов, Г.В. Бориды редкоземельных металлов / Г.В. Самсонов, Ю.Б. Падерно. - Киев: Изд-во АН УкрССР. -1961. -С.39-54.
104. Патент 2013460 Российская Федерация. МКИ 5 С 22 В 59/00 / А.А. Камарзин, В.В. Соколов, Л.Н. Трушникова, М.В. Савельева, Ю.А. Стонога. Оpubл. Б.И. №10, 1994 г.
105. Патент 4999176 США. Кл. С 01 В 35/02 от 13.03.1991.
106. Вайнгард, У. Введение в физику кристаллизации металлов / У. Вайнгард. - М.: Наука, 2017. - 306 с.
107. Никитин, С.А. Магнитные свойства редкоземельных металлов и их сплавов / С.А. Никитин. - М.: МГУ, 2017. - 248 с.
108. Proceedings of the second international workshop on RARE EARTH-

COBALT PERMANENT MAGNETS and their applications (Магниты из сплавов редкоземельных металлов с кобальтом) / перевод Р.С. Торчиновой, Э.М. Лазарева. - Dayton, Ohio, USA: Karl.J.Strnat. - Москва: Москва, 1995.

109. Marc Humphries Rare Earth Elements: The Global Supply Chain / CRS Report for Congress. - 2013. – 27 p.
110. Minerals Yearbook RARE EARTHS [ADVANCE RELEASE] U.S. / Geological Survey / Department of the Interior September 2013 U.S. - Режим доступа: minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/myb1-2011-raree.pdf.
111. Редкоземельные металлы [Электронный ресурс] / 2013. -Режим доступа: www.mineral.ru/Facts/russia/156/512/3_24_tr.pdf.
112. Каблов, Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Е.Н. Каблов // Авиационные материалы и технологии. -2015. -№1(34). -С.3-33.
113. Каблов, Е.Н. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий / Е.Н. Каблов, О.Г. Оспенникова, А.В. Вершков // Труды ВИАМ: электронный научно-технический журнал. -2013. -№2. - Ст.01. - Режим доступа: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 27.07.2017).
114. Yi, Zhang. Determination of Er and Yb solvuses and trialuminide nucleation in Al–Er and Al–Yb alloys / Yi Zhang, Kunyuan Gao, Shengping Wena [et al.] // Journal of Alloys and Compounds/ - 2014. №590. -P.526-534.
115. Yi, Zhang. The study on the coarsening process and precipitation strengthening of Al₃Er precipitate in Al–Er binary alloy / Yi Zhan, Kunyuan Gao, Shengping Wena [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. - 2014. - №610. -P.27-34.
116. Hydrogenation Effect on the Curie Temperatures of Amorphous (Tb/Dy)-Co Alloys / A.S. Andreenko, V.N. Verbetsky, S.A. Nikitin [et al.] //

International Journal of Hydrogen Energy. -1996. -Vol.21. -№11-12. -P.945-947.

117. Влияние давления и магнитного поля на фазовый переход в состояние типа спинового стекла в аморфных сплавах Tb-Lu-Fe - ФТТ / А.С. Андреевко, И.В. Золотухин, С.А. Никитин [и др.] // International Journal of Hydrogen Energy. - 1996. -Т.38. -№12. -С.3647-3653.
118. Hydrogenation Effect on Magnetic Properties of Rare-Earth - Fe/Co Amorphous Alloys / A.S. Andreenko, V. Nizhankovsky, T. Midlazzh [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy/ -1999. -Vol.24. -№2-3. -P.221-224.
119. Hydrogenation Effect on Magnetic Properties of Hydrided REM-3d Amorphous Alloys/A.S. Andreenko, A.A.Salamova, Yu.V. Skourski [et al.] //International Journal of Hydrogen Energy.-1999.-Vol.24.-№2-3.-P.225-227.