

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ИНСТИТУТ ХИМИИ имени В.И. НИКИТИНА
АГЕНТСТВА ПО ХИМИЧЕСКОЙ, БИОЛОГИЧЕСКОЙ,
РАДИАЦИОННОЙ И ЯДЕРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

УДК 546.05:536.71

На правах рукописи

**ИСОЗОДА ДИЛОВАРШОХ ТАРИК
(ИСОЕВ ДИЛОВАРШО ТАРИКОВИЧ)**

**СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭНЕРГОЁМКИХ ВЕЩЕСТВ —
ГИДРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ IA, IIА И ЛАНТАНОИДНЫХ ГРУПП НА ОСНОВЕ
МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ТАДЖИКИСТАНА**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание учёной степени
доктора технических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия
(отрасль науки техническая)**

Душанбе – 2023

Диссертация выполнена в Институте химии имени В.И. Никитина и Агентстве
по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности
Национальной Академии наук Таджикистана

Научный консультант:	Бадалов Абдулхайр , доктор химических наук, профессор кафедры «Общая и неорганическая химия» Таджикского технического университета им. акад. М.С.Осими чл. корр. Национальной Академии наук Таджикистана.
Официальные оппоненты:	1. Амонзода Илхом Темур , доктор технических наук, доцент, Ректор Технологического университета Таджикистана 2. Раджабов Умарали Раджабович , доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой фармацевтической и токсикологической химии Таджикского государственного медицинского университета им. Абуали ибн Сино 3. Амирзода Ориф Хамид , доктор технических наук, доцент, директор Института водных проблем, гидроэнергетики и экологии НАНТ.
Ведущая организация:	Таджикский национальный университет, кафедра неорганической химии.

Защита состоится «18» сентября 2023 года в 9-00 часов на заседании объединенного диссертационного совета 6D.KOA.042 по защите диссертация на соискание ученой степени доктора философии (PhD)-доктора по специальности и на соискание ученой степени доктора наук и кандидата наук на базе Института химии им.В.И.Никитина НАНТ и Агентства по ХБРЯ безопасности НАНТ, по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2, E-mail: f.khamidov@cbth.tj

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Институт химии имени В.И. Никитина НАН Таджикистана: www.chemistry.tj

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Учёный секретарь
диссертационного
совета, к.т.н.

Хамидов Ф.А.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и необходимость проведения исследований. Сегодня водородная энергетика рассматривается как одно из ключевых направлений при реализации программ декарбонизации и достижения углеродной нейтральности - водород можно получать из низкоуглеродных источников и его использование в качестве энергоносителя не приводит к выбросам парниковых газов. В настоящий момент 94% всего производимого водорода в мире служит сырьём для химической и нефтеперерабатывающей промышленности. В будущем же, с развитием технологий, водород может стать универсальным источником энергии и использоваться в транспортной отрасли, в том числе для автомобилей и техники, для отопления отдельных объектов с помощью мини-котельных, а также в крупных промышленных предприятиях при отказе от коксохимических и доменных процессов и переходе на прямое восстановление железа в металлургии или на использование топливной смеси с водородом при производстве цемента.

Комплексные гидриды являются энергоёмкими веществами и поиск перспективных методов синтеза комплексных гидридов на основе местного сырья, как источников водорода, является актуальной задачей.

Степень изученности научной проблемы в области энергоёмких веществ является недостаточной, так как процесс синтеза ранее полученных энергоёмких веществ - боро- и алюмогидридов металлов является трудоёмким и требует дорогостоящих исходных веществ. Сведения о термодинамических свойствах ключевых комплексных гидридных соединений элементов IA, IIA, особенно редкоземельных металлов недостаточны для проведения системного анализа и установления закономерности их изменения.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью настоящей работы является разработка эффективного метода получения энергоёмких веществ на основе местного сырья, изучение их физико-химических свойств, определение термодинамических характеристик боро-, алюмогидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп таблицы химических элементов (ТХЭ). Установление закономерности изменения термодинамических свойств сходных гидридных соединений в пределах групп и их математические модели.

Задачи исследования: - синтез энергоёмких веществ - боро- и алюмогидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ с использованием исходных веществ, полученных из минеральных руд Таджикистана, составление их принципиальной технологической схемы и термодинамического обоснования;

- изучение и опеределение термодинамических характеристик процессов термического разложения синтезированных бинарных и комплексных боро- и алюмогидридов элементов IA, IIA групп и лантаноидов ТХЭ;

- определение теплот растворения и энтальпии образования алюмогидридов калия и борогидрида стронция;

- системный анализ термодинамических характеристик бинарных гидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ. Установление закономерности их изменения в пределах групп;

- системный анализ термодинамических характеристик комплексных алюмо- и борогидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ. Установление закономерности их изменения в пределах групп;

- определение энергии кристаллической решётки комплексных энергоёмких веществ;

- моделирование закономерности изменения термодинамических характеристик бинарных, комплексных боро- и алюмогидридов гидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ.

Объектами исследования является боро- и алюмосодержащие минеральные руды Таджикистана, гидридные соединения – бинарные алюмогидриды элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ.

Предмет исследования. Разработка способов и определение условия переработки местных боро -, алюмосиликатных руд с целью получения исходных веществ, используемых для синтеза энергоёмких веществ – боро -, алюмогидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ. Изучение физико-химических свойств, определение термодинамических характеристик боро - и алюмогидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ. Определение закономерностей изменения свойств гидридных соединений в пределах соответствующих групп.

Методы исследования. На всех этапах исследования физико-химических свойств исходных - полупродуктов и конечных продуктов применяли методы РФА, ДТА, ИК-спектроскопии, калориметрии, тензиметрии с мембранным нуль-манометром и другие методы химического анализа. Применены полуэмпирические и расчётные методы определения термодинамических свойств энергоёмких веществ.

Отрасль исследования – неорганическая химия, химия гидридов с решением технических задач.

Этапы исследования. Исследование по теме диссертации охватывает период 1996-2022 годов и состоит из следующих этапов:

- изучение литературных источников по боро- и алюмосиликатным рудам и энергоёмким веществам в течение всего периода исследования;
- разработка методики синтеза и анализа исходных веществ, для синтеза энергоёмких веществ на основе местного сырья, и составление принципиальных технологических схем получения энергоёмких веществ;
- изучение термической устойчивости энергоёмких веществ и процессов их термического разложения;
- определение и системный анализ термодинамических свойств бинарных и комплексных гидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ. Установление закономерности изменения свойств изученных гидридов в пределах групп и составление их математических моделей.

Основная информационная и экспериментальная база.

Информационная база охватывает поиск работ по диссертационной теме через научные журналы с использованием международных информационных систем. Особое внимание уделено электронным научным материалам, использованию компьютерных статей системы ИНИС (Международная система ядерной информации – INIS – International Nuclear Information System).

Экспериментальная база опиралась на приборы и оборудование Агентства по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности (Агентство по ХБРЯ безопасности НАН Таджикистана), Института химии им. В.И. Никитина НАНТ и Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими.

Достоверность диссертационных материалов подтверждается параллельными экспериментами и химическим анализом нескольких образцов исходных веществ, полученных из местного сырья. Обработка экспериментальных данных и материалов обеспечена применением независимых, современных прецизионных методов исследования, согласованностью результатов, также полуэмпирическими и расчётными методами. Выводы и рекомендации сделаны на основе научного анализа и обработки теоретических, и экспериментальных материалов, с использованием современных средств вычислительной техники и цифровизации.

Научная новизна исследования:

- впервые синтезированы энергоёмкие вещества и использованы в качестве исходных веществ, а именно боро- и алюмосиликатные руды Таджикистана;
- установлен механизм протекания процессов получения комплексных боро – алюмогидридов гидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ, разработана принципиальная технологическая схема процессов и их термодинамическое обоснование;
- методом калориметрии определена теплота растворения и энтальпия образования некоторых боро – и алюмогидридов элементов IA и IIA групп ТХЭ;

- установлена химическая схема процессов термического разложения комплексных борогидридов и гидридоалюминатов элементов IA, IIA групп ТХЭ и борогидридов лантаноидов. Определены термодинамические характеристики процессов термолиза указанных энергоёмких соединений;

- проведён системный анализ бинарных и комплексных боро- и алюмогидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ. Определены или уточнены наиболее полные сведения термодинамических характеристик указанных гидридов. Установлено закономерность изменения термодинамических характеристик сходных по составу гидридов лантаноидов в пределах группы, которое имеет сложный характер с проявлением «тетразффект»-а. Составлены математические модели закономерностей.

Теоретическая ценность исследования. Выявлены механизмы протекания процессов получения энергоёмких веществ – гидридных соединений на основе местного сырья и проведено их термодинамическое обоснование. Определены и/или уточнены термодинамические характеристики бинарных и комплексных боро- и алюмогидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ. Эти сведения имеют фундаментальное значение и способствуют углублению знаний в теории химической связи в гидридных соединениях.

Установлено, что закономерности изменения свойств бинарных гидридов элементов типовой аналогии подгруппы калия (IA) и – кальция (IIA) от природы катионов имеет отклонение от принятого прямолинейного характера для гидридов рубидия и стронция, соответственно.

Закономерность изменения термодинамических характеристик сходных по составу бинарных и комплексных гидридов лантаноидов в пределах группы чётко разделены на подгруппы – цериевая и иттриевая с проявлением «тетразффект»-а.

Практическая ценность исследования заключается в новом подходе синтеза энергоёмких веществ с применением исходных соединений, полученных из местных минеральных руд Таджикистана. Приведённые в работе сведения о термодинамических свойствах гидридных соединениях элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ носят справочный характер и пополняют банк термодинамических величин новыми данными.

Выявленные закономерности изменения свойств энергоёмких веществ в пределах групп ТХЭ и их математические модели позволяют подобрать соответствующий гидрид с заранее заданными, «запрограммированными» характеристиками, отвечающий прикладным условиям применения.

Положения, выносимые на защиту:

- оптимальные условия получения и результаты синтеза энергоёмких веществ – боро- и алюмогидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ из исходных соединений, полученных из минерального руд Таджикистана;

- механизм и термодинамическое обоснование процессов получения энергоёмких веществ – гидридных соединений на основе местного сырья;

- результаты системного анализа и определённые и/или уточнённые термодинамические характеристики бинарных, комплексных боро-, алюмогидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ и процессов термического распада энергоёмких веществ;

- закономерности изменения термодинамических свойств и энергии кристаллической решётки гидридов элементов IA, IIA и лантаноидов в пределах групп ТХЭ. Математические модели установленных закономерностей;

- рекомендации по использованию водородсодержащих веществ: MBH_4 и MAIH_4 для водородной энергетики.

Личный вклад соискателя охватывает постановку задач исследования, сбор, обработку и анализ литературных источников, определение методов решения поставленных задач, сборку экспериментальных установок, проведение эксперимента и обработку экспериментальных и расчётных данных, разработку математической модели закономерностей изменения термодинамических характеристик решётки гидридов элементов IA, IIA и лантаноидов в пределах

групп ТХЭ, составление выводов. Опубликовано материалы диссертации и сформулированы выводы и предложения.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов.

Основные материалы диссертационной работы широко обсуждены на различных научных конференциях и опубликованы в рецензируемых журналах. Основные результаты диссертации доложены и обсуждены на следующих научных конференциях:

международных: "Физика конденсированных сред" (Душанбе, ТГНУ, 1997); II междун. конф. «Водородная обработка металлов» (Украина, Донецк, 1998); «Химия и проблемы экологии» (Душанбе, 1998); «Горные регионы Центральной Азии. Проблемы устойчивого развития», (Душанбе, 1999); «Благородные и редкие металлы» (Украина, Донецк, 2000); «Актуальные проблемы спектроскопии» (Душанбе, 2001); «Координационная химия и её значения в развитии народного хозяйства» (Душанбе, 2011); «Химия глицерина» (Душанбе, 2011); VIII и IX междун. теплофиз. шк. «Теплофизические исследования и измерения в энерго- и ресурсосбережении при контроле и управлении качеством процессов, продукции и услуг» (Душанбе, 2012, 2014); «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2012, 2014); XIV Междунар. конф. по термическому анализу и калориметрии в России (Россия, СПб, СПбГПУ, 2013); «Физико-химические основы получения и исследования комплекса свойств полупроводниковых, композиционных и диэлектрических материалов» (Куляб, 2014); «Национальный конгресс по энергетике» (Казань, 2014); «Вода для жизни» (Чкаловск, 2015); «Termophysical and mechanical properties of advanced materials & 4th rostocker international symposium: "Termophysical properties for technical thermodynamics" (Боку, 2015); «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2016, 2019); «Наука—основа инновационного развития» (Душанбе, 2019); II Internat. Scain. & Practical Conf. global and regional aspects of sustainable development», (Copenhagen, 2021); «Перспективы развития возобновляемой энергетики в странах Центральной Азии» (Душанбе, 2022); «Технические науки и инженерное образование для устойчивого развития» (Душанбе, 2021); II Intern/ conf/ on technologies, properties and applications of rare metals and related materials» (Moscow, 2022)); «XIII Ломоносовские чтения», посвященная 115-летию академика Бободжона Гафурова (28-29 апреля 2023 года). Часть III. Естественные науки. – Душанбе, 2023; «Инженерные исследования, инновации и инвестиции в области энергетики и промышленности» Институт энергетики Таджикистана, 2023.

республиканских: «95- летию акад. АН РТ В.И. Никитина Института химии АН РТ» (Душанбе, 1997); «Проблемы национального единства в Таджикистане» (Курган-Тюбе, 1997); «Проблемы реформирования на современном этапе» (Душанбе, 1999); «Координационные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 1999); «40-летия хим. фак. Таджикского госулар. нац. универ. (ТГНУ)» (Душанбе, 1999); «Химия в начале XXI –века, посвящ. 80-летию акад. М.С. Осими» (Душанбе – 2000); науч. симпоз. «Актуальные проблемы спектроскопии» (Душанбе, ТГНУ, 2001); «Современные проблемы химии, хим. технологии и металлургии» (Душанбе, Таджикский технический университет (ТТУ) 2009, 2011); «Состояние и будущее энергетики Таджикистана» (Душанбе, ТТУ, 2009); «Наука и строительное образование на современном этапе» (Душанбе, ТТУ, 2011); «Современные физические проблемы в процессе индустриализации Республики Таджикистан» (Худжанд 2020); «Современные проблемы развития природоведческих (естественных) наук: перспективы дальнейшего развития» (Бохтар, 2021); VI, XVI, XVII «Нумановские чтения» (Душанбе, 2009, 2021, 2022); « (III-годовая) ГОУ ХГМУ» (Дангара, 2022); «Современное состояние и перспективы физико- химического анализа» (ТГПУ, Душанбе, 2023).

Материалы диссертации применяются в научных исследованиях Института химии им. В.И. Никитина НАНТ, Агентстве по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности (АХБРЯ безопасности НАН Таджикистана), Таджикском техническом университете имени академика М.С. Осими и Институте энергетики Таджикистана. Результаты работы используются в учебном процессе для химических и химико-технологических специальностей Таджикского национального университета и Таджикском техническом университете имени академика М.С. Осими.

Опубликованные результаты диссертации. Основное содержание диссертационной работы отражено в 82 научных публикациях, в том числе 2 патентах и монографии, которые достаточно полно отражают её содержание, из них 15 статей в научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Президенте Республики Таджикистан и 64 в материалах научных конференций различного уровня.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка использованной литературы, включающего 352 наименований. Изложена на 283 страницах компьютерного набора, иллюстрирована в 81 рисунках, 70 таблицах и приложении.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, степень разработанности, изложены цели, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая ценность диссертации, апробации и публикации материалов.

В первой главе охарактеризованы боро- и алюмосиликатные руды как исходные материалы для синтеза энергоёмких веществ путём хлорирующего обжига. Приведены сведения о физико-химических и термических свойствах боро- и алюмогидридов элементов ТХЭ.

Вторая глава (экспериментальная часть) посвящена способам получения исходных соединений из боро- и алюмосиликатных руд Таджикистана для синтеза энергоёмких веществ.

Процесс хлорирования боросиликатной руды Ак-Архара для получения эфирата хлорида бора (BCl_3) проведен на установке, схема которой приведена на рисунке 1.

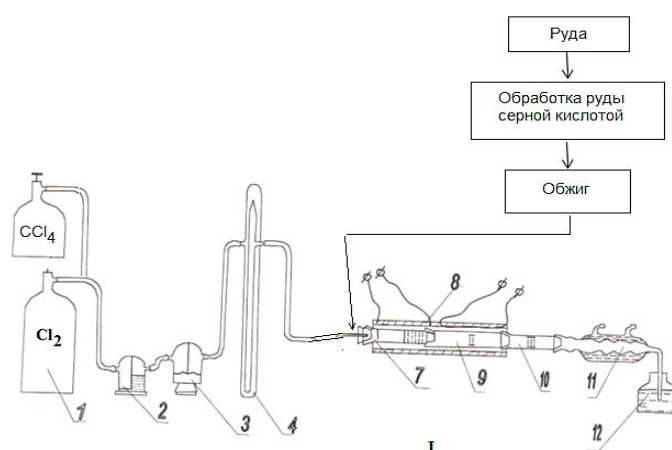


Рисунок 1 - Схема установки для изучения хлорирования боросодержащего сырья месторождения Ак-Архар: 1 – баллон с хлором; 2 – склянка Тищенко для жидких поглотителей (конц. H_2SO_4); 3 – склянка Тищенко для твёрдых поглотителей; 4 – реометр; 5 – руда; 6 – печь для обжига; 7 – реактор; 8 – электрическая печь; 9 – термопара; 10 – двухсекционная печь; 11 – холодильник; 12 – поглотитель с 10% раствором щелочи (NaOH).

На первом этапе процесс хлорирования проводили при $400-600^\circ\text{C}$ в течение 120 минут для удаления ионов железа. В таблице 1 приводится химический состав исходного боросиликатного сырья.

По результатам химического и РФ анализов главными рудообразующими минералами породы боросиликатных руд являются: данбурит, датолит, аксинит, гидроборацит, гранат, пироксены (или геденбергит), гидрослюда, монтмориллонит, кальцит и кварц. Пустая порода представлена гипсом, карбонатами кальция, глинистыми минералами (гидрослюда, монтмориллонит) и кварцем.

Таблица 1 - Оксиды, входящие в состав исходной боросиликатной руды Ак-Архара

Компоненты, масс. %												
B_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	TiO_2	MnO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	Ппп
10.4	59.8	1.27	2.2	1.39	19.6	0.75	0.15	0.29	0.1	0.03	0.11	3.91

После удаление ионов железа проводили второй этап процесса хлорирования с целью получения BCl_3 (рисунок 2).

Для этого в схеме вместо поглотителя помещён сосуд с органическим растворителем (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран или диглим). Установка для получения трёххлористого бора состоит из следующих частей: баллон с хлором соединённый с ёмкостью для подачи CCl_4 , склянка Тищенко для жидких поглотителей, реактор, термopара, холодильник, поглотитель с органическим растворителем. CCl_4 - четырёххлористый углерод использовали как дополнительный хлорсодержащий агент и как восстановитель.

Как известно, хлорид бора представляет собой бесцветную, подвижную (температура кипения $12,6^\circ\text{C}$), дымящуюся во влажном воздухе жидкость, которая при гидролизе образует борную и соляную кислоты. Изучен процесс получения BCl_3 в органической среде.

Пример 1. Борную руду (100 г) подвергали обжигу при 600°C в течение 1 часа, частично удаляли ионы железа, обрабатывали H_2SO_4 , затем хлорировали в течение 120 мин для полного удаления ионов железа. После удаления ионов железа руду подвергали хлорированию при температуре 800°C в присутствии восстановителя CCl_4 . Получено 32.43 г. BCl_3 в эфире. Выход – 92%.



Рисунок 2 - Модернизированная установка для получения BCl_3 .

Пример 2. Борную руду (20 г) подвергали обжигу по условиям примера 1. Получено 6.22 г BCl_3 в тетрагидрофуране. Выход – 90%.

Пример 3. Борную руду (200 г) подвергали обжигу при 500°C в течение 1 часа и хлорировали 60 минут. После удаления хлористого железа руду подвергали хлорированию в присутствии восстановителя CCl_4 при 800°C . Получено 70.50 г BCl_3 в диглиме.

Для определения оптимальных параметров получения BCl_3 нами изучены зависимости степени извлечения трёххлористого бора от температуры хлорирования, времени хлорирования и количества восстановителя. Результаты хлорирования в пересчёте на B_2O_3 представлены на рисунке 2. Как видно из рисунка 3, оптимальными параметрами для процесса хлорирования борного сырья с получением оксида B_2O_3 являются: температура процесса - 700°C , длительность процесса – 100 мин, количество восстановителя CCl_4 30%.

Как показывают результаты исследования по хлорированию боросиликатного сырья, основными продуктами хлорирования являются BCl_3 и FeCl_3 . Эти хлориды – важнейшие соединения для многих отраслей народного хозяйства.

При хлорировании нефелиновых сиенитов легко можно получить эфират хлористого алюминия – $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, так как при воздействии температур 800-900°C хлористый алюминий возгоняется в присутствии восстановителя – CCl_4 . Для получения чистого эфирата предварительно из руды необходимо удалить соединения железа.

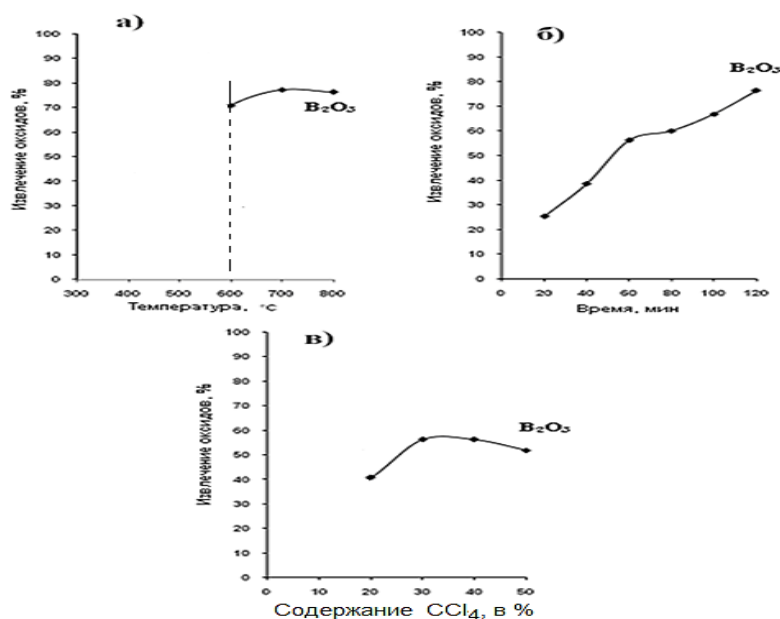


Рисунок 3 - Изменение извлечения B_2O_3 в процессе хлорирования боросиликатной руды от: (а) t хлорирования; (б) времени хлорирования; (в) содержания восстановителя - тетрахлорметана (CCl_4).

Нами разработан двухстадийный способ хлорирования нефелиновых сиенитов в присутствии четырёххлористого углерода. На первой стадии проводится обезжелезивание путём хлорирования газообразным хлором при 400-500°C, а на второй стадии хлорирование алюмосодержащими минералами нефелиновых сиенитов в присутствии CCl_4 при 700-800°C с получением AlCl_3 .

Источником получения хлоридов РЗМ служили отходы урановой промышленности. Анализирован элементный состав отходов хвостохранилища Табошар г. Бустон и «Карта 1-9» и определено, что в данных отходах содержится до 0.3% РЗМ.

Одной из отличительных особенностей таких отходов является малое содержание РЗМ (сотые доли процента) на фоне большого содержания соединений кремния, алюминия, железа, кальция.

Синтез энергоёмких веществ на основе бора и алюминия с использованием исходных веществ, полученных из местного минерального сырья.

Для синтеза борогидрида лития использовали разработанную нами технологическую схему (рисунок 4). Установка состоит из реактора (I) и кристаллизатора (II).

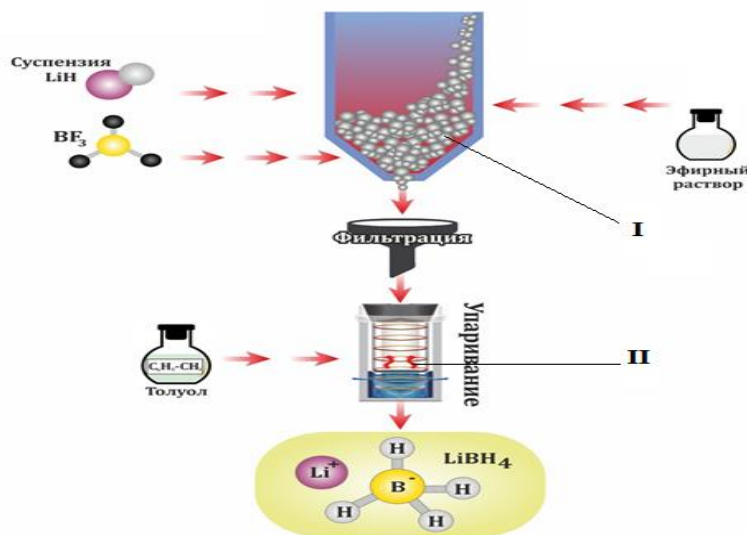
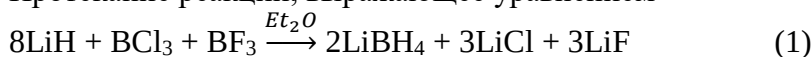


Рисунок 4 –Технологическая схема для синтеза LiBH_4 -борогидрида лития.

Протекание реакции, выражающее уравнением



обусловлено энергией сольватации LiBH_4 и благоприятными отношениями растворимости BCl_3 , BF_3 и LiBH_4 в эфире. Гидрид лития (х.ч.) анализировали на содержание гидридного водорода и лития. Чистота препарата составляет более 98%. Комплектация синтеза раствора BCl_3 осуществлялась с помощью капельной воронки. Суспензия гидрида лития в эфире и инициатор синтеза LiBH_4 загружали заранее перед синтезом.

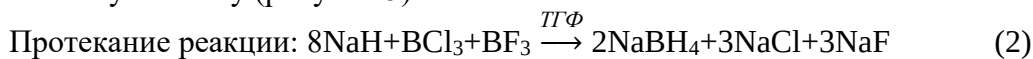
Для поддержания заданного температурного режима синтеза и кристаллизации LiBH_4 была разработана система терморегулирования, состоящая из термостата, термометров сопротивления, терморегуляторов и блоков программирования температуры.

После синтеза LiBH_4 в реакторе, в течение 90 минут определяли содержание хлора в растворе. При отсутствии хлора раствор перекачивали в реактор для кристаллизации LiBH_4 . Процесс кристаллизации проводили с добавлением бензола или толуола. В типичном опыте брали 10 г LiH и эфирный раствор с содержанием 100 г $\text{BCl}_3 : \text{BF}_3$. Получено 103,5 г $\text{LiBH}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Целью разработанного нами способа является получение борогидрида натрия непосредственно из борного стекла, полученного из местных сырьевых материалов и экстракция доступным органическим растворителем вместо жидкого аммиака.

Техническое решение направлено на разработку нового способа получения NaBH_4 при взаимодействии борного стекла с натрием и водородом и экстракцией органических растворителей.

Для синтеза борогидрида натрия необходим тетрагидрофурановый раствор трёххлористого бора - $\text{BCl}_3 \cdot \text{ТГФ}$, полученного по разработанной методике. Для синтеза борогидрида натрия также использовали установку (рисунок 5).



также обусловлено энергией сольватации NaBH_4 и благоприятными отношениями растворимости BCl_3 , BF_3 и NaBH_4 в тетрагидрофуране (ТГФ). Гидрид натрия содержит более 98% основных веществ. Для синтеза NaBH_4 в тетрагидрофуране в реакторе (1) предварительно готовили суспензию NaH в ТГФ, затем добавляли раствор $\text{BCl}_3 + \text{BF}_3$. В типичном опыте брали 20 г NaH в ТГФ-растворе $\text{BCl}_3 + \text{BF}_3$. Получено 89,8 г $\text{NaBH}_4 \cdot \text{ТГФ}$. В сольват $\text{NaBH}_4 \cdot \text{ТГФ}$ добавляли толуол для получения чистого NaBH_4 с содержанием основного вещества 98,1%.

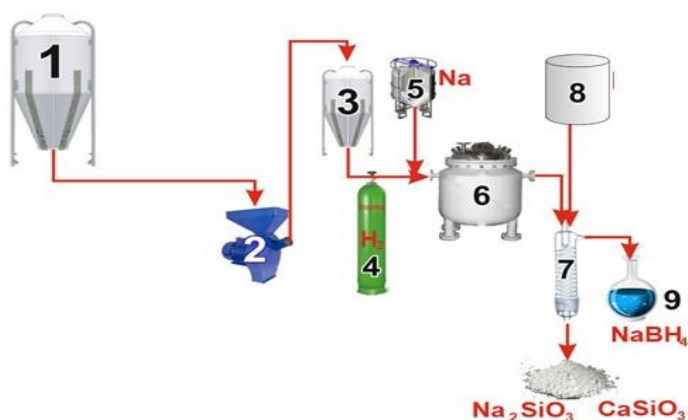
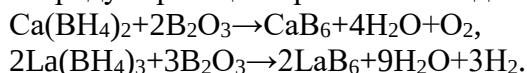


Рисунок 5 - Установка для получения NaBH_4 (1 – бункер борного стекла, 2 – дробилка, 3 – бункер для молотого стекла, 4 – баллон водорода, 5 – плавитель натрия, 6 – реактор, 7 – экстрактор, 8 – резервуар органического растворителя, 9 – раствор NaBH_4 для непосредственного использования).

В настоящей работе предложен упрощенный процесс получения боридов путём разложения энергоёмких веществ типа $\text{M}(\text{BH}_4)_2$ и $\text{M}(\text{BH}_4)_3$ (где M – ПА или РЗМ) с добавлением ангидрида бора при 1000-1100°C в кварцевой трубке по технологической схеме (рисунок 6) в течение 4-6 часов.

Термическую обработку ведут при 1000- 1100°C, в качестве восстановителя используют B_2O_3 . Целевой продукт реакции промывают водой и высушивают. Процесс протекает по реакции:



Общий выход составляет 87%, получено 65,85 г CaB_6 . Для получения гексаборидов РЗМ в опыте брали 50 г борогидрида лантана, помещали в кварцевую трубку и нагревали при температуре 1000°C. Постепенно добавляли 30 г оксида бора в течение 5 часов. Полученный продукт промывали водой и высушили в сушильном шкафу при температуре 130°C. Общий выход составляет 82%, получено 45,7 г LaB_6 .

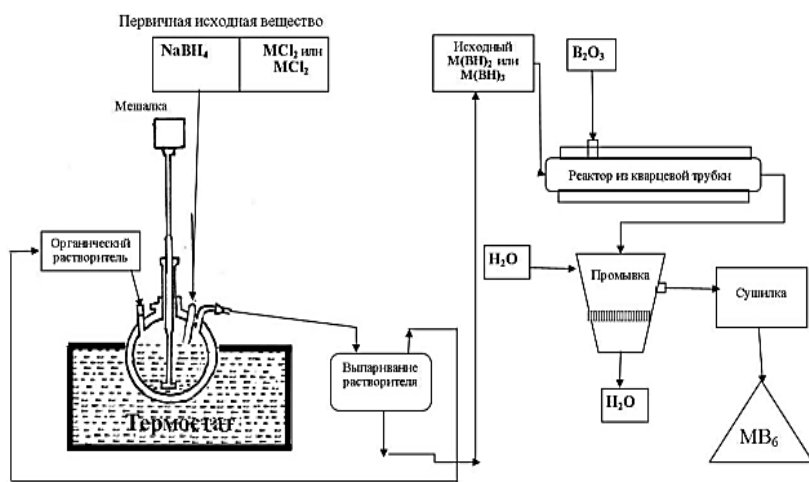


Рисунок 6 - Принципиальная технологическая схема получения гексаборидов элементов IIА групп ТХЭ и редкоземельных металлов.

Получены ценные вещества – бориды элементов IIА групп ТХЭ и редкоземельных металлов, которые широко используются при производстве термокатодных металлов и для новой техники. Для получения боридов использовались энергоёмкие вещества состава $M(BH_4)_n$ (где М - элементов IIА групп ТХЭ или редкоземельный металл, $n = 2, 3$) с добавлением восстановителя B_2O_3 . Процесс протекает при 1000-1100°C в реакторе из кварцевой трубки.

Для получения алюмогидридов металлов предложенным способом используют алюмосиликатные руды Таджикистана, которые являются доступным минеральным сырьём. Источники хлора также имеются в Таджикистане.

Полученный эфират $LiAlH_4$ для $NaAlH_4$ -ТГФ непосредственно взаимодействует с суспензией бинарных гидридов MH , где (М – щелочной металл) по реакции:



Задачей предложенного метода является создание нового способа получения алюмогидридов металлов при взаимодействии с $AlCl_3$ непосредственно из алюмосиликатных руд в процессе хлорирования. В ходе данного синтеза алюмогидридов металлов уместно добавление 0,5-1,0 г сольвата гидроксида алюминия в качестве инициатора (рис. 7).

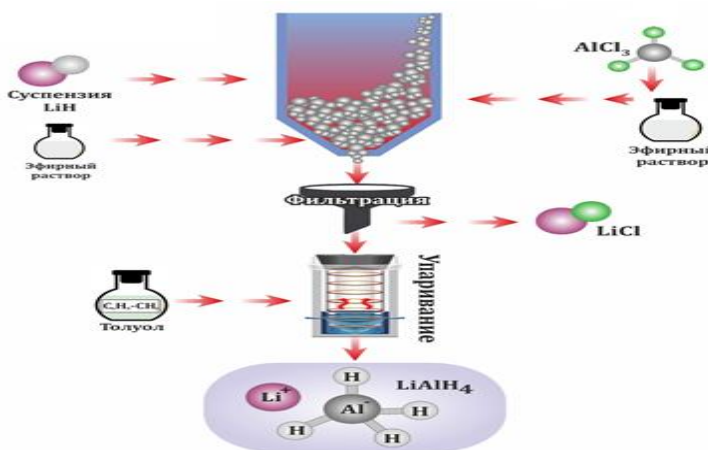


Рисунок 7- Технологическая схема для синтеза алюмогидридов металлов

Нами проведён термодинамический анализ вышеприведённых способов синтеза борогидридов элементов IA группы – Li и Na с использованием BCl_3 , полученного путем хлорирования местных боросодержащих руд – боросиликатного сырья месторождения Ак-Архара (процесс IA). Для сравнения нами использован широко применяемый метод получения борогидридов на основе диборана (процесс II):



Необходимые для расчёта величины термодинамических характеристик компонентов рассматриваемых систем взяты из справочников приведенные в таблице 2. Отсутствующие в литературе значений термодинамических характеристик для бинарных гидридов рубидия и цезия (*) оценены нами методами сравнительного расчёта и разностей.

Таблица 2- Литературные и вычисленные нами (*) термодинамические характеристики соединений: ($\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$, кДж/моль; S^0 , Дж/(моль·К))

Функ-ции	MH					MBH ₄				
	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	Na	K	Rb	Cs
$-\Delta_f H^0$	90,5	56,3	57,7	52,3	54,0	190,8	188,6	227,4	236,8	243,7
$-\Delta_f G^0$	68,3	33,5	34,0	30,1*	31,7*	125,0	123,9	160,3	173,9	181,4
S^0	20,0	40,0	50,0	63,7*	73,0*	75,9	101,3	106,3	117,2	131,8
Функ-ции	MCl					MF				
	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	Na	K	Rb	Cs
$-\Delta_f H^0$	408,6	411,2	436,5	435,4	443,0	616,0	576,6	567,3	559,7	553,5
$-\Delta_f G^0$	384,4	384,1	408,5	407,8	414,5	587,7	54,3	537,8	-	525,5
S^0	59,3	72,1	82,6	95,9	101,2	35,7	51,1	66,6	77,7	92,85
BCl_3	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$	S^0	B_2H_6	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$		S^0		
	427,2	387,4	206,3		36,4	87,6	06,0*	232,1		

Термодинамические характеристики процессов получения борогидридов элементов IA группы ТХЭ приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Величины термодинамических характеристик процессов синтеза MBH_4 (ΔH^0 и ΔG^0 , кДж/моль; ΔS^0 , Дж/(моль·К))

Функ-ции	Процесс (I)					Процесс (II)				
	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	Na	K	Rb	Cs
$-\Delta H^0$	627,4	769,8	878,9	906,6	929,3	100,6	155,2	248,2	270,8	282,0
$-\Delta G^0$	617,7 ⁽¹⁾ 617,6 ⁽²⁾	755,3 ⁽¹⁾ 756,1 ⁽²⁾	863,3 ⁽¹⁾	889,5 ⁽¹⁾	910,6 ⁽¹⁾	66,4 ⁽¹⁾ 40,4 ⁽²⁾	115,7 ⁽¹⁾ 98,0 ⁽²⁾	220,2 ⁽¹⁾ 208,8 ⁽²⁾	241,1 ⁽¹⁾ 224,2 ⁽²⁾	259,1 ⁽¹⁾ 244,8 ⁽²⁾
$-\Delta S^0$	32,5	48,7	52,2	57,3	62,9	114,7	132,7	94,1	99,5	76,9

Примечание:- (1)- рассчитано по формуле $\Delta G^0_{\text{проц.}} = \Delta H^0_{\text{проц.}} - 298\Delta S^0_{\text{проц.}}$; (2) - по формуле $\Delta G^0_{\text{проц.}} = \Sigma(\Delta_f G^0)_{\text{продуктов}} - \Sigma(\Delta_f G^0)_{\text{реагентов}}$

Для корректных термодинамических расчётов нужны достоверные термодинамические характеристики всех компонентов. Анализ имеющихся сведений и расчёты показывают, что величины энергии Гиббса образования и энтропии гидридов RbH и CsH заметно отличаются, литературное значение энергии Гиббса образования диборана (B_2H_6) несколько занижено (таблица 2). Нами внесены соответствующие исправления, отмеченные в таблицах (*). Подтверждением тому служат совпадения значений энергии Гиббса для процесса (I) и заметное их расхождение для процесса (II) получения борогидридов элементов IA группы ТХЭ.

Термодинамическое обоснование процесса получения алюмогидридов элементов 1А группы ТХЭ из местных руд Таджикистана. Хлорид алюминия (AlCl_3), как исходное сырьё для последующего синтеза алюмогидридов элементов 1А-группы ТХЭ, получено из местных алюмосиликатных руд - аргиллитов Чашма-Санга и каолиновых глин Зидды.

Процесс получения алюмогидридов элементов 1А-группы ТХЭ выражается следующей химической схемой: $4\text{MH} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{MAI} \text{H}_4 + 3\text{MCl}$, (5) где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$. Для сравнения проведён аналогичный анализ процесса, протекающего по схеме $\text{NaAlH}_4 + \text{MCl} = \text{MAI} \text{H}_4 + \text{NaCl}$. (6). Результаты расчётов приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Величины термодинамических характеристик процессов синтеза $\text{MAI} \text{H}_4$ (ΔH^0 и ΔG^0 , кДж/моль; ΔS^0 , Дж/(моль·К))

Функ- ции	Процесс (I)					Процесс (II)			
	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	K	Rb	Cs
$-\Delta \text{H}^0$	282,2	419,9	538,1	562,8	585,0	9,5	22,6	30,1	29,5
$-\Delta \text{G}^0$	302,3 ⁽¹⁾ 295,9 ⁽²⁾	430,8 ⁽¹⁾ 429,1 ⁽²⁾	555,2 ⁽¹⁾	578,8 ⁽¹⁾	600,6 ⁽¹⁾	10,0 ⁽¹⁾ 5,7 ⁽²⁾	28,2 ⁽¹⁾ 31,5 ⁽²⁾	35,0 ⁽¹⁾ 36,6 ⁽²⁾	35,8 ⁽¹⁾ 41,2 ⁽²⁾
ΔS^0	67,3	36,7	57,5	53,6	52,3	1,8	18,8	16,5	21,2

Примечание: - (1)- рассчитано по формуле $\Delta \text{G}^0_{\text{проц.}} = \Delta \text{H}^0_{\text{проц.}} - 298 \Delta \text{S}^0_{\text{проц.}}$;

(2) - рассчитано по формуле $\Delta \text{G}^0_{\text{проц.}} = \Sigma(\Delta \text{fG}^0)_{\text{продуктов}} - \Sigma(\Delta \text{fG}^0)_{\text{реагентов}}$

Проведено математическое моделирование установленных закономерностей и их изменения в зависимости от природы элементов 1А группы ТХЭ по стандартной программе MICROSOFT OFFICE и MATLAB.

Третья глава посвящена получению, анализу, описанию экспериментальных методов и термолизу энергоёмких веществ элементов 1А, 2А и лантаноидных групп ТХЭ.

В работе получены образцы борогидридов и алюмогидридов элементов 1А и 2А группы ТХЭ по разработанному нами методу, синтез этих энергоёмких веществ осуществлён через минеральное сырьё.

Алюмогидриды калия и стронция получали по обменной реакции между NaAlH_4 и хлоридами калия и стронция в среде диглима. Борогидрид стронция получали по обменной реакции: $2\text{NaBH}_4 + \text{SrCl}_2 \rightarrow \text{Sr}(\text{BH}_4)_2 + 2\text{NaCl}$ (7).

Полученный борогидрид натрия и алюмогидрид натрия очищали по традиционной методике. Боро- и алюмогидрид стронция очищали от примесей путём растворения в диглиме с последующей двойной перекристаллизацией.

Бор определяли потенциометрическим титрованием маннитоборной кислоты щёлочью. Определение натрия, калия и стронция проводили на атомно-адсорбционном спектрофотометре ААС-1. Чувствительность прибора на ионы натрия составляла 0,02 мг/л и на ионы стронция - 0,05 мг/л. Ион калия определяли весовым кобальтинитритным методом в виде $\text{K}_2\text{Ag}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, с контрольным параллельным определением массы калия, содержащегося в рассчитанном объёме раствора азотнокислого калия.

Объёмный комплексонометрический метод был применён к определению содержания иона алюминия путём обратного титрования избытка раствора трилона Б раствором ацетата цинка при $\text{pH}=6$ с индикатором дитизоном.

Аргентометрический метод (метод Фольгарда) использовали для определения хлорид-иона в исходных веществах. Определение проводили путём связывания хлорид-иона азотнокислым серебром и титрования избытка реагента роданидом аммония в присутствии солей трёхвалентного железа.

Усреднённые результаты химического анализа некоторых исследуемых соединений приведены в таблицах 5 и 6.

Таблица 5- Химический состав некоторых алюмогидридов металлов

Соеди-нение	Содержание элементов, мас%					
	M-Na, K, Sr		Al		H	
	по формуле	опреде-лено	по формуле	определено	по формуле	опреде-лено
NaAlH ₄	42,57	42,46	49,97	50,21	7,46	7,38
KAlH ₄	55,77	55,62	38,48	38,34	5,75	5,41
Sr(AlH ₄) ₂	39,26	39,54	52,85	51,93	7,89	7,45

Таблица 6 - Условия химического анализа Sr(AlH₄)₂ и полученные результаты

Взято, г/моль		V см ³	T °C	t, ч	Анализ продукта			Соотношение			Состав продукта
SrH ₂	AlH ₃				Sr	Al	H	Sr	Al	H	
1,3/0,05	3/0,1	200	40	12	10,12	23,70	2,97	1	2	8,1	Sr(AlH ₄) ₂ ·Et ₂ O
1,8/0,08	4,7/0,16	200	60	10	10,15	23,10	3,45	1	2	8,1	Sr(AlH ₄) ₂ ·Et ₂ O
3,3/0,08	4,7/0,16	200	60	10	12,41	19,12	2,61	1	2,2	8,24	Sr(AlH ₄) ₂ ·3ТГФ
2,1/0,05	3/0,1	200	100	10	11,63	15,58	2,39	1	2	8,4	Sr(AlH ₄) ₂ ·2ДГ

Исследование свойств комплексных гидридов проведено следующими методами: тензиметрии с мембранным нуль-манометром, калориметрии растворением, рентгенофазного анализа и газовой люминесценции.

Рентгенограммы (дифрактограммы порошков) образцов получали на дифрактометре THRM62 с гониметрическим устройством HCG-3 (CuK_α-излучение с никелевым фильтром).

Результаты рентгенофазового анализа некоторых исследованных соединений приведены в таблице 7.

Таблица 7 - Результаты рентгенограммы процесса разложения борогидрида стронция (Sr(BH₄)₂)

№ п/п	J	d, Å	Фазы	№ п/п	J	d, Å	Фазы	№ п/п	J	d, Å	Фазы
1	Сл.	3,93	В	6	сл.	2,776	В	10	Ср.	1,594	В
2	Сл.	3,18	SrH ₂	7	Сл.	2,667	В	11	О.сл.	1,485	В
3	Ср.	2,971	SrH ₂	8	Ср.	2,263	В	12	О.сл.	1,378	В
4	О.сл.	2,866	В	9	Сл.	1,676	В	13	Ср.	1,301	В
5	Сл.	2,812	SrH ₂								

В качестве одного из основных экспериментальных методов исследования процесса термического разложения алюмогидридов щелочных металлов использован статический метод с мембранным нуль-манометром.

Для определения уравнений барограмм и расчёта термодинамических характеристик процесс термолитического разложения алюмогидридов проведён в равновесных условиях. Для достижения равновесия в системе каждая фигуративная точка на кривой барограммы выдерживалась в течение 100-200 часов. Равновесие в системе считалось достигнутым, если давление в системе не изменялось в течение 8-10 часов. Достижение равновесия проверялось, как при прямом ходе барограммы (при нагреве), так и при её обратном ходе (охлаждении).

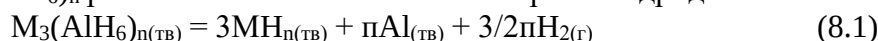
Полного воспроизводства прямого и обратного хода барограммы не всегда удаётся достичь. При обратном ходе барограммы (при охлаждении системы) заметное понижение давления в исследованных системах наблюдается при 2-3-х кратном возрастании времени изотермической выдержки фигуративной точки (более 400 часов). Для алюмогидрида лития время изотермической выдержки составляло более 600 часов.

Завершение отдельных ступеней исследуемых процессов определяется по плавному переходу барограммы в область линейного газового расширения, наличие которого указывает на отсутствие процессов, приводящих к изменению числа молей газообразных продуктов. Наличие температурного интервала между отдельными ступенями и замедленная скорость обратного процесса позволяют удалить образующиеся газообразные продукты при более низких температурах и исследовать последующую стадию в чистом виде.

Установлено, что процесс термического разложения алюмогидридов элементов IA и IIA групп ТХЭ протекает в три стадии:

алюмогидриды элементов IA группы ТХЭ разлагаются с образованием $M_3(AlH_6)_n$ по следующей схеме: $M(AlH_4)_{n(ТВ)} = \frac{1}{3}M_3(AlH_6)_{n(ТВ)} + 2/3Al_{(ТВ)} + nH_{2(Г)}$ (8)

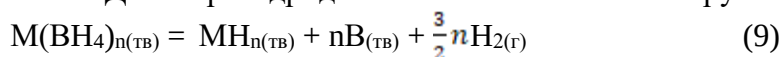
$M_3(AlH_6)_n$ разлагаются с образованием бинарных гидридов по схеме:



следующая ступень соответствует термолузу бинарного гидрида:



Для борогидридов элементов IA и IIA групп предлагается следующая схема термолуза:



при определённой температуре параллельно со схемой (3.7) идёт термолуз бинарного гидрида: $MH_{n(ТВ)} = M_{(Ж)} + \frac{1}{2}nH_{2(Г)}$. (9.1)

Процесс разложения борогидридов щелочных металлов сопровождается также плавлением исходного соединения.

Борогидриды элементов IIA группы термически разлагаются по схеме (9). Известно, что комплексные боро- и алюмогидриды элементов IIA группы образуются в сольватированном виде в условиях синтеза. В работе использовали десольватированные исходные образцы, полученные непосредственно в мембранной камере.

Процесс термического разложения $KAlH_4$, протекающий по схеме (8), начинается при 483 К. Результаты опытов приведены в таблице 9 и на рисунке 8.

В области температур, ниже указанной, давление в мембранной камере отсутствует. При повышении температуры выше 483 К происходит резкое увеличение давления в мембранной камере, соответствующее началу процесса разложения. В интервале температур 543-560 К наблюдается переход линии зависимости $P_{H_2} = f(T)$ в линию газового расширения. Полученные экспериментальные данные хорошо ложатся на прямую линию, описываемую уравнением: $lg P_{атм.} = (5.61 \pm 0.06) - \frac{3.11 \pm 0.03}{T} \cdot 10^3$ при 473-560 К, при стандартной ошибке аппроксимации $S_y = 8,14 \cdot 10^{-2}$ с 95% доверительным уровнем. На основании полученного уравнения рассчитаны термодинамические характеристики процесса разложения $KAlH_4$: $\Delta H_T^0 = 59.9 \pm 3.0$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta S_T^0 = 108.0 \pm 4.0$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

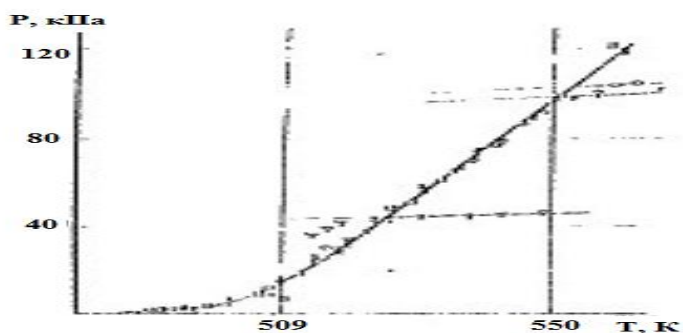


Рисунок 8– Зависимость давления водорода от t при терморазложении $KAlH_4$ в условиях равновесия

Таблица 8 - Изменение давления водорода в процессе терморазложения KAlH_4 в зависимости от t процесса

Т	Р	Т	Р	Т	Р	Т	Р	Т	Р	Т	Р	Т	Р	Т	Р
I опыт								II опыт							
483	1,3	516	42,8	546	88,4	560	99,3	479	1,3	509	30,0	535	69,3	560	103,6
498	8,4	525	58,7	551	92,2	562	99,6	489	4,6	518	42,5	539	77,0	562	104,4
503	18,7	531	65,4	553	97,6	564	100,6	497	12,0	523	50,4	547	90,9	564	104,8
510	28,0	535	74,6	557	98,6	569	101,8	506	24,0	528	61,9	557	99,6		
III опыт								IV опыт							
481	2,1	505	25,9	520	48,7	544	87,2	477	0,4	495	8,9	519	48,3	549	98,7
489	4,7	511	31,7	525	56,7	549	98,3	486	3,2	506	25,5	540	78,1	559	121,3
499	16,0	514	36,5	532	66,1	562	118,7								
V опыт								VI опыт							
474	0,5	512	38,5	536	45,1	528	43,9	478	0,9	512	40,7	532	51,1	547	52,8
493	1,1	515	38,4	540	45,6	516	42,1	497	1,3	517	48,1	539	51,7	550	53,3
500	10,7	525	43,7	544	46,1	510	41,3	506	15,2	522	50,1	542	52,1	558	54,4
507	30,0	534	44,8	548	46,7	508	38,8								

Согласно схеме (8), при разложении KAlH_4 в конденсированной фазе образуются K_3AlH_6 и металлический Al. После удаления выделившегося водорода в процессе разложения KAlH_4 , при повторном нагреве мембраны давление в мембранной камере появляется при температурах выше 568 К, что свидетельствует о начале разложения K_3AlH_6 по схеме (8.1). Результаты исследования данного процесса приведены в таблице 9. При нагревании выше 568 К происходит плавное увеличение давления водорода в мембранной камере. В зависимости от навески вещества переход в линию газового расширения наблюдается в интервале температур 630-640 К. Экспериментальные данные, обработанные по методу наименьших квадратов, хорошо ложатся на прямую линию, описываемую уравнением:

$$\lg P_{\text{атм.}} = (6.81 \pm 0.09) - \frac{4.4 \pm 0.1}{T} \cdot 10^3$$

при стандартной ошибке аппроксимации $S_y = 45 \cdot 10^{-2}$ с 95% доверительным уровнем. На основании полученного уравнения рассчитаны термодинамические характеристики процесса разложения KAlH_4 в интервале температур 570-640 К, равные:

$$\Delta H_T^0 = 126.2 \pm 4.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^0 = 195.3 \pm 8.0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Таблица 9 - Изменение давления водорода в зависимости от t при терморазложении K_3AlH_6

Т	Р	Т	Р	Т	Р	Т	Р	Т	Р	Т	Р	Т	Р	Т	Р
I опыт								III опыт							
564	1,9	577	5,1	591	10,0	612	16,5	554	1,9	580	5,2	589	9,1	623	16,4
571	2,5	582	5,9	600	12,4	635	22,9	560	2,7	583	6,7	603	13,3	635	16,8
II опыт												615	14,7	645	17,6
559	1,5	578	5,1	601	13,9	616	17,9	IV опыт							
						627	20,3	574	3,1	585	5,9	592	8,0	601	11,5
III опыт												595	10,0	610	14,8

Гидрид калия. В результате повторного нагрева мембраны, после удаления водорода, выделившегося в результате разложения K_3AlH_6 , установлено, что давление в мембранной камере появляется при температуре выше 668 К, что свидетельствует о начале процесса разложения

бинарного гидрида калия по схеме (8.2) на водород и металлический калий. Полученные экспериментальные данные хорошо ложатся на прямую линию регрессии, описываемую уравнением:

$$\lg P_{\text{атм.}} = (8.08 \pm 0.09) - \frac{6.37 \pm 0.1}{T} \cdot 10^3 \text{ при } 670-770 \text{ К,}$$

при стандартной ошибке аппроксимации $S_y = 7.6 \cdot 10^{-2}$ с 95% доверительным уровнем. На основании полученного уравнения рассчитаны термодинамические характеристики процесса разложения КН:

$$\Delta H_T^0 = 61.7 \pm 3.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^0 = 77.1 \pm 5.0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ - алюмогидрид стронция. Полученный в мембранной камере несольватированный алюмогидрид стронция $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ был подвергнут дальнейшему термическому разложению. Эксперимент показал, что термолиз $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ начинается при 380 К.

Экспериментальные данные, приведённые в виде $\lg P_{\text{атм.}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рисунок 9.6) хорошо описываются уравнением: $\lg P_{\text{атм.}} = (5.02 \pm 0.08) - \frac{2.38 \pm 0.05}{T} \cdot 10^3$ в интервале температур 380-540 К. По этому уравнению рассчитаны термодинамические характеристики процесса термолиза $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$:

$$\Delta H_T^0 = 91.3 \pm 3.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^0 = 192.1 \pm 5.0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Термолиз $\text{Sr}_3(\text{AlH}_6)_2$. По завершению термолиза $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$, о чём свидетельствует переход барограммы в линию газового расширения, после удаления газа из мембраны и её нагрева при температурах выше 610 К появляется давление, обусловленное термолизом гексагидроалюмината стронция. Результаты исследования данного процесса приведены в таблице 12.

Экспериментальные данные, приведённые в виде $\lg P_{\text{H}_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ описываются уравнением: $\lg P_{\text{H}_2, \text{атм.}} = (7.03 \pm 0.08) - \frac{5.64 \pm 0.05}{T} \cdot 10^3$ в интервале температур 610-750 К. По данному уравнению определены термодинамические функции процесса термолиза $\text{Sr}_3(\text{AlH}_6)_2$, равные: $\Delta H_T^0 = 323.0 \pm 3.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta S_T^0 = 404.0 \pm 5.0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Термолиз борогидрида натрия проведено с разными образцами NaBH_4 при разных навесках вещества и объёмах мембранной камеры. Процесс термолиза NaBH_4 начинается при 530 К с медленным выделением водорода до 680-690 К. При более высоких температурах наблюдается резкий скачок давления водорода в системе. Результаты исследования приведены в таблице 10 и на рисунке 9а. При выдержке фигуративной точки на барограмме в течение 150-180 часов удалось установить обратимый характер процесса термолиза при полной воспроизводимости прямого и обратного хода барограммы.

Таблица 10- Изменение давления водорода в зависимости от t при терморазложении гидрида калия

Т, К	Р	Т, К	Р	Т, К	Р	Т, К	Р	Т, К	Р	Т, К	Р	Т, К	Р	Т, К	Р
I опыт								II опыт							
575	13	631	161	670	308	705	752	679	210	701	723	714	893	738	1417
611	60	655	181					III опыт							
								592	24	685	310	718	930	745	1495
								650	111	697	610				

Экспериментальные данные, приведённые в виде $\lg P_{\text{H}_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рисунок 12б) представляют собой график из двух взаимопересекающихся прямых, свидетельствующих о плавлении борогидрида натрия. Прямая I соответствует разложению твёрдого NaBH_4 .

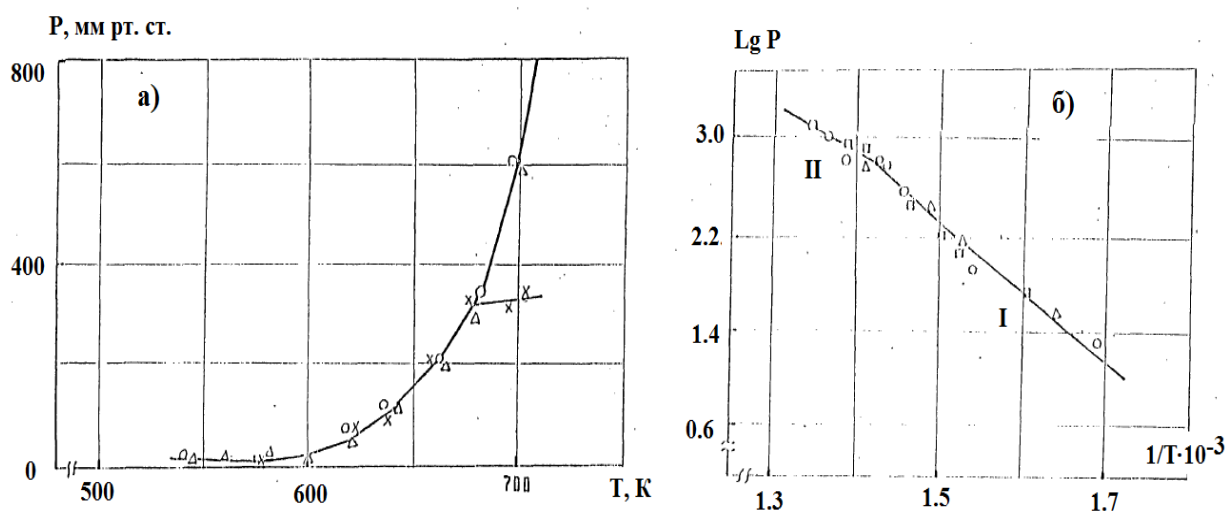


Рисунок 9 – Изменение давления водорода в зависимости от t (а) и $\lg P = f(1/T)$ (б) при терморазложении КН в условиях равновесия.

Разложение твёрдого и жидкого борогидрида натрия состоит из двух параллельно протекающих процессов разложения борогидрида (схема 8.2) и разложения продукта его пиролиза - бинарного гидрида натрия (схема 9). Прямая II соответствует разложению расплавленного борогидрида натрия (схема 8.2). Обработка экспериментальных данных для каждой прямой проводилась в отдельности. Расчёт термодинамических характеристик процесса разложения борогидрида натрия проведён на основании суммарной схемы процессов (8.2) и (9), имеющий вид: $\text{NaBH}_4 = \text{Na} + \text{B} + 2\text{H}_2$ (9.1). Учитывая аддитивность термодинамических характеристик параллельно идущих процессов, то есть $K_{p,\text{общ.}} = K_p' \cdot K_p''$ где: $K_{p,\text{общ.}}$ – константа равновесия схемы 9.1; K_p' – константа равновесия схемы 8.2; K_p'' – константа равновесия схемы 9.

Результаты обработки данных прямых позволили вывести уравнения, их описывающих. Для процесса термолитиза твёрдого NaBH_4 уравнение имеет вид: $\lg P_{\text{H}_2, \text{т.т.}} = (9.03 \pm 0.05) - \frac{6.34 \pm 0.03}{T} \cdot 10^3$ в интервале температур 530-702 К. По этому уравнению определены термодинамические функции процесса: $\Delta H_T^0 = 242.7 \pm 5.0$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta S_T^0 = 345.0 \pm 8.0$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Для процесса термолитиза расплава NaBH_4 уравнение имеет следующий вид: $\lg P_{\text{H}_2, \text{ж.т.}} = (5.55 \pm 0.08) - \frac{3.92 \pm 0.05}{T} \cdot 10^3$ в интервале температур 702-750 К. По ним рассчитаны термодинамические характеристики процесса: $\Delta H_T^0 = 169.4 \pm 5.0$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta S_T^0 = 239.2 \pm 10.0$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Термолитиз борогидрида стронция. По окончании процесса десольватации $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{TГФ}$ при температуре 430 К был удален ТГФ из системы. Полученный непосредственно в мембранной камере несольватированный $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$ подвергся дальнейшему исследованию. Повторный нагрев мембраны с полученным $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$ показал начало процесса термического его разложения при температурах выше 520 К. Результаты исследования, проведённого в равновесных условиях, приведены в таблице 11.

Экспериментальные данные, приведённые в виде $\lg P_{\text{H}_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ описываются уравнением: $\lg P_{\text{H}_2, \text{т.т.}} = (5.84 \pm 0.09) - \frac{3.46 \pm 0.05}{T} \cdot 10^3$ в интервале температур 520-620 К. Определены термодинамические функции процесса термолитиза $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$, которые равны: $\Delta H_T^0 = 202.5 \pm 4.0$ кДж·моль⁻¹ и $\Delta S_T^0 = 342.0 \pm 6.0$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Таблица 11 - Изменение давления водорода в процессе терморазложения $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$ в зависимости от t процесса

Т, К	Р, мм.рт.ст.	Т, К	Р, мм.рт.ст.	Т, К	Р, мм.рт.ст.	Т, К	Р, мм.рт.ст.
I опыт							
554	50	603	233	635	267	704	285
562	102	615	256	678	278	740	291
II опыт							
551	91	569	150	579	197	598	260
560	134	574	180				

Калориметрическое определение энтальпий образования алюмогидридов калия и борогидрида стронция

Для сравнения значений термодинамических характеристик комплексных гидридов, полученных тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром, объективно необходимо проведение калориметрического исследования. В качестве объектов калориметрических исследований выбраны KAlH_4 , K_3AlH_6 и борогидрид стронция. Экспериментальные данные процессов гидролиза алюмогидридов калия в 1М раствора KOH приведены в таблице 12. Для KAlH_4 , K_3AlH_6 энтальпии растворения равны ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) $\Delta H_S=436,3\pm 4,1$ и $\Delta H_S=689,9\pm 6,2$, соответственно.

Таблица 12 - Изучение растворения алюмогидридов калия в 1.0М растворе гидроксида калия при $t=298\text{ К}$

Соединение	№ опыта	Навеска, г	Энтальпия растворения, Дж	Энтальпия растворения,
KAlH_4	1	0,0218	136,0	437,2
	2	0,0456	283,7	433,2
	3	0,0229	144,3	440,2
	4	0,0217	134,0	434,7
			Среднее: $436,3\pm 4,1$	
K_3AlH_6	1	0,0251	115,9	692,5
	2	0,0168	72,4	687,0
	3	0,0182	84,3	694,5
	4	0,0097	44,4	687,4
	5	0,0123	56,9	689,5
			Среднее: $689,9\pm 6,2$	

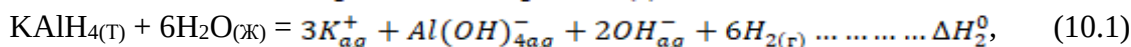
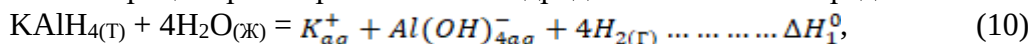
Экспериментальные данные процессов растворения борогидрида стронция и смеси хлорида стронция с борной кислотой, в качестве дополнительной реакции, в 0,05М растворе HCl , приведены в таблице 13.

Таблица 13 - Изучение растворения металлического Al в 2,38М растворе гидроксида натрия при $t=298\text{ К}$

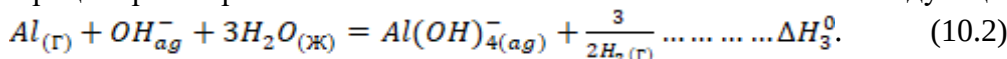
№ опыта	Навеска, г	Энтальпия растворения навески, Дж	Энтальпия растворения, $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
1	0,0099	147,0	397,6
2	0,0123	182,7	401,0
3	0,0068	101,6	403,3
4	0,0184	265,6	389,7
		Среднее: $397,9\pm 7,1$	

Расчёт энтальпий образования алюмогидридов калия и борогидрида стронция по результатам калориметрических опытов. Полученные теплоты растворения исследуемых соединений дают возможность рассчитать по термохимическим циклам энтальпии образования искоемых веществ.

Процесс растворения алюмогидридов калия можно представить следующей схемой:



Процесс растворения металлического алюминия описывается следующей схемой:



При расчёте стандартных энтальпий образования, исследуемых алюмогидридов калия, принимали:

а) конечное состояние растворов, образующихся по схемам (10), (10.1) и (10.2), равным состоянию бесконечного разбавления.

б) опорными величинами для расчёта явились:

$$\Delta_f H_{298}^0, \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = -285,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

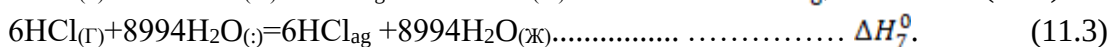
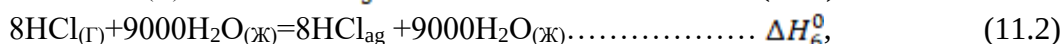
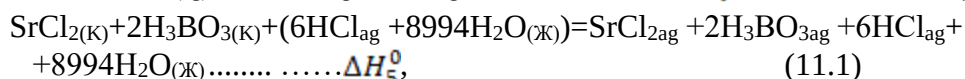
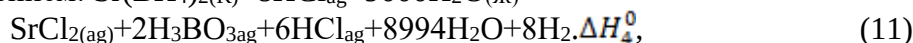
$$\Delta_f H_{298}^0, \text{OH}_{\text{ag}}^- = -230,0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Используя значения опорных величин стандартной энтальпии образования $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$ и OH_{ag}^- и экспериментально найденное значение энтальпии растворения алюминия, рассчитали энтальпию образования иона $\text{Al}(\text{OH})_{4\text{ag}}^-$, равную $\Delta_f H_{298}^0 = -1485,7 \pm 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, которую мы взяли за опорную в дальнейших расчётах. Это значение удовлетворительно согласуется с литературным данным, равным $1490,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

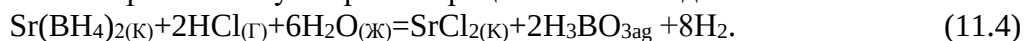
С помощью опорных величин и $\Delta_f H_{\text{Kag}}^0 = -254,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, мы рассчитали стандартную энтальпию образования KAlH_4 , равную $\Delta_f H_{298}^0 = -162,7 \pm 7,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Используя значение опорных величин, теплоту гидролиза K_3AlH_6 , равную $\Delta H^0 = -689,9 \pm 6,2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и энтальпию образования иона калия, находили значение стандартной энтальпии образования K_3AlH_6 . Оно оказалось равным $\Delta_f H_{298}^0 = -310,0 \pm 9,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Процесс растворения борогидрида стронция в 0,05М растворе HCl можно выразить уравнением: $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2(\text{к}) + 8\text{HCl}_{\text{ag}} + 9000\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} =$



Уравнение суммарного процесса имеет вид:



Значения энтальпий растворения уравнений (11) и (11.1) равны, соответственно, $\Delta H_4^0 = -615,84 \pm 3,3$ и $\Delta H_5^0 = -20,79 \pm 0,9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Значения процессов (11.2) и (11.3), равные $\Delta H_6^0 = -597,58$ и $\Delta H_7^0 = -448,50 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, были определены графически.

Используя значения вышеприведённых величин, определили энтальпию образования борогидрида стронция по термохимическому циклу:

$$\Delta_f H_{2\text{Sr}(\text{BH}_4)_2(\text{к}), 298}^0 = -\Delta H_{4, 298}^0 + \Delta H_{5, 298}^0 - \Delta H_{6, 298}^0 + \Delta H_{7, 298}^0 + \Delta_f H_{2\text{SrCl}_2(\text{к}), 298}^0 - 2\Delta_f H_{\text{HCl}(\text{г}), 298}^0 + 6\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{ж}), 298}^0 + 2\Delta_f H_{\text{H}_3\text{BO}_3(\text{к}), 298}^0.$$

Значения стандартной энтальпии образования $\text{HCl}_{(\text{г})}$, $\text{SrCl}_{2(\text{к})}$ и H_3BO_3 справочные. $\Delta_f H_{2\text{Sr}(\text{BH}_4)_2(\text{к})}^0 = -380,70 \pm 2,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Экспериментальные данные процессов растворения борогидрида стронция и реакции растворения смеси хлорида стронция с борной кислотой, в качестве дополнительной реакции в 0,05М растворе HCl, приведены в таблице 14.

Таблица 14 - Величины теплоты растворения борогидрида стронция и смеси $\text{SrCl}_{2(\text{к})}$ с $\text{H}_3\text{BO}_{3(\text{к})}$ в растворе HCl

$\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$, г	$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	rCl_2 , г	$\text{H}_3\text{BO}_{3(\text{к})}$, г	m смеси, г	$-\Delta H_{5,298}^0$, кДж·моль ⁻¹
0,02205	614,12	0,02965	0,02310	0,05275	21,26
0,01865	612,36	0,02530	0,01970	0,04500	21,96
0,02000	618,94	0,02705	0,02115	0,04820	22,50
0,02115	609,04	0,02880	0,02250	0,05130	21,04
0,02500	616,70	0,03360	0,02625	0,05985	19,52
0,02375	621,72	0,03140	0,02515	0,05655	20,30
0,01805	616,50	0,02480	0,01940	0,04420	20,18
0,02455	617,13	0,03305	0,02575	0,05880	19,56
	$\text{Cp}=615,81\pm 3,28$				$\text{Cp.}=20,79\pm 0,911$

Изменения энтальпии образования и энергия кристаллической решетки борогидридов IA и групп ТХЭ от порядкового их номера.

Таблица 15 - Значения энергии кристаллической решётки и энтальпия образования для борогидридов с элементами ТХЭ I A группы.

MBH ₄		r BH ₄	$-\Delta(\text{H}^{\circ}_{298}, \text{кДж*моль}^{-1})$				Энергия кристаллической решетки, кДж моль ⁻¹				
			[Me ⁺]	MBH ₄			(a)	(a)		(б)	
				(a)	(б)	(BH ₄)		(г)	(в)	(в)	(г)
LiBb L,	0,78	2,3	-167,26	194,02	193,8	96,25	778,2	778,2	743,5	692,9	791,7
NaBH 4	0,98		-610,53	190,9	188,91		703	703	700,8	655,6	703,3
KBH ₄	1,33		-514,51	228,86	238,61		665,3	644,3	636,8	599	656,9
RbBH 4	1,49		-491,29	236,8	243,01		648,5	627,6	608,4	576,4	638
CSB H ₄	1,65		-460,07	263,6	241,06		627,6	623	587,4	55,3	604,9

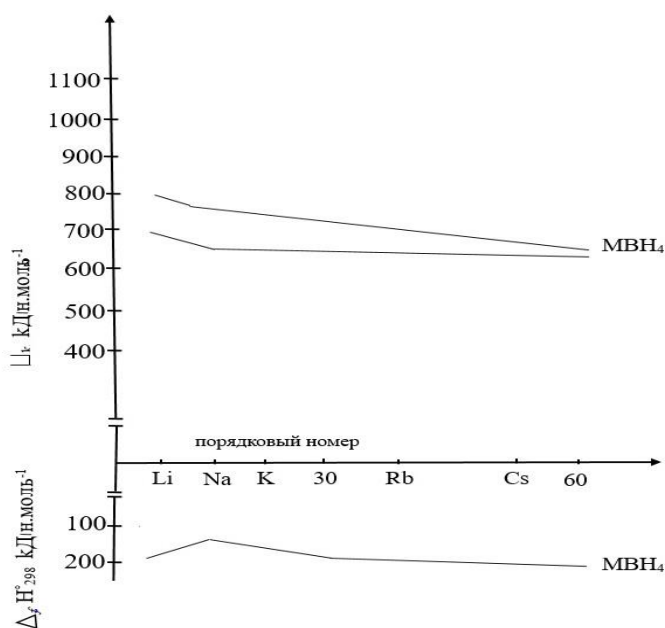


Рисунок. 10 -. Изменения значений энергии кристаллической решётки ($U_{кр.}$) и энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}^0$) для борогидридов с элементами ТХЭ I А группы в зависимости от порядкового номера металла

Глава 4 диссертации посвящена системному анализу термодинамических и энергетических характеристик бинарных, комплексных боро-, алюмогидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ. Такой выбор объектов исследования обусловлен ионной природой гидридов и высокой химической активностью катионов. Лантаноиды по своей химической активности сравнимы с элементами IIA группы ТХЭ, особенно с подгруппой кальция.

Представляет научный интерес системный анализ термодинамических характеристик бинарных гидридов и установление закономерности их изменения в пределах IA, IIA групп и между гидридами элементов с внешней электронной конфигурацией (IA) $ns^1 \rightarrow$ (IIA) $ns^2 \rightarrow$ (La) $6s^2 2d^1 \rightarrow$ (Ce) $6s^2 4f^2$.

Исходя из простоты по составу и природе химической связи нами с помощью полуэмпирических и расчётных методов определены и/или уточнены термодинамические характеристики бинарных гидридов элементов IA, IIA групп и лантаноидов (Ln) (II) и (III). На их основе проведён системный анализ термодинамических свойств бинарных гидридов в пределах IA, IIA групп и лантаноидов.

Гидриды s – элементов (за исключением бериллия) по характеру связи относятся к типично ионным соединениям и состоят из катиона металла и гидрид-анионов - H^- .

Бинарные гидриды элементов IA группы (Li, Na и K) и IIA группы ТХЭ (Mg и Ca) получены нами в результате термического разложения $M(AlH_4)_n$ соответствующих металлов. Методами газовой волюмометрии, количественных тензиметрических опытов и химического анализа установлено, что процессы термического разложения комплексных алюмогидридов указанных групп протекают по схеме



В таблице 16. приведены обобщённые литературные и полученные нами сведения термодинамических характеристик бинарных гидридов элементов IA группы.

Отсутствующие в литературе сведения для бинарных гидридов были получены методами сравнительного расчёта. В качестве сравниваемых рядов сходных соединений использованы фториды этих металлов. Выбор обоснован кристаллографическим сходством анионов. В ионных гидридах гидрид-ион H^- по своим размерам ($r_H = 0,13-0,15$ нм) приблизительно равен иону фтора (F^-) ($r_F = 0,133$ нм). Однако, по поляризуемости гидрид-ион близок к иону йода.

Таблица 16 - Значения стандартных термодинамических характеристик для бинарных гидридов с элементами ТХЭ I A группы

MH_x	N_m	$-\Delta_f H^0$, кДж/моль	$-\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль*К	C_p^0 , Дж/моль*К
LiH	3	90,5; 90,67;90,63	68,68	20,63; 20,03	28,95
NaH	11	56,44	33,62	40,00; 40,03	36,40
KH	19	57,82	34,05	50,21; 50,18	38,07
RbH	37	53,30;52,30	27,42	58,58;63,07	39,75; 39,30
CsH	55	54,02; 54,20	29,16	66,94	41,84
FrH	87	50,8*±2	26,5	75,3	43,1*±2

Полученные наиболее полные сведения о термодинамических характеристиках бинарных гидридах элементов I A группы ТХЭ позволили провести их системный анализ. Установлены закономерности изменения термодинамических характеристик бинарных гидридов в зависимости от природы катионов, т.е. от порядкового номера металлов, как в пределах группы, которые графически изображены на рисунках 11 - 13.

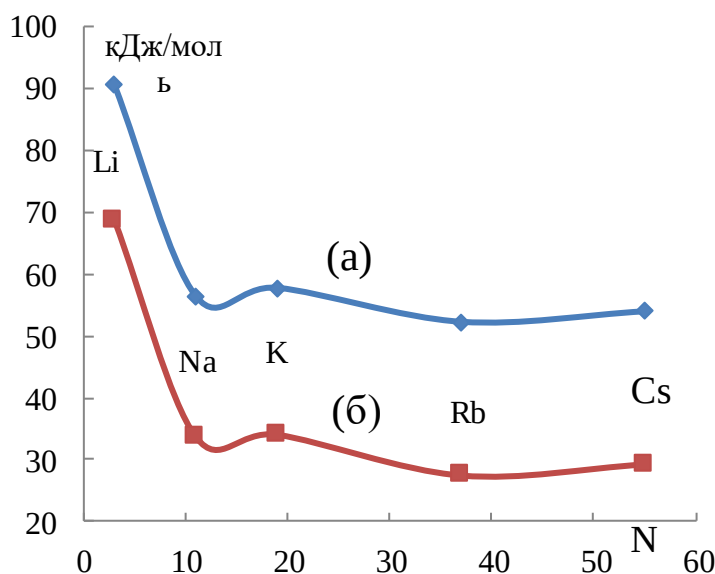


Рисунок 11 - Закономерности изменения энтальпии ($-\Delta_f H^0$) (а) и энергии Гиббса ($-\Delta_f G^0$) (б) образования бинарных гидридов от порядкового номера (N) элементов I A группы ТХЭ.

Ход графика закономерности изменения термодинамических свойств бинарных гидридов (рисунок 11) в зависимости от природы элементов I A группы ТХЭ подтверждает тезис о высокой чувствительности гидрид анионов на малейшие изменения в электронном строении атомов-партнеров. Литий и его соединения по своим характеристикам отличаются (натрий в меньшей степени) от бинарных гидридов подгруппы калия. График состоит из двух участков. Для гидридов типичных элементов при переходе $LiH \rightarrow NaH$ (первый участок) наблюдается значительное уменьшение энтальпии $\Delta H = 90,5 - 56,4 = 34,1$ кДж и энергии Гиббса $\Delta G = 68,7 - 33,6 = 35,1$ кДж. В ряду $NaH \rightarrow KH \rightarrow RbH \rightarrow CsH \rightarrow FrH$ (второй участок) уменьшение термодинамических характеристик составляет в среднем $\pm 2,3$ кДж.

Известно, что изменение свойств металлов подгруппы калия и их соединений с ростом их порядкового номера имеет прямолинейный характер. В данной закономерности изменения свойств бинарных гидридов подгруппы калия ($KH \rightarrow RbH \rightarrow CsH$) наблюдается заметное отклонение от

линейности для гидроксида RbH (рисунок 12.), которое составляет $\Delta H = 57,8 - 53,3 = 5,5$ и превосходить усреднённое значение отклонения, равное 2,4.

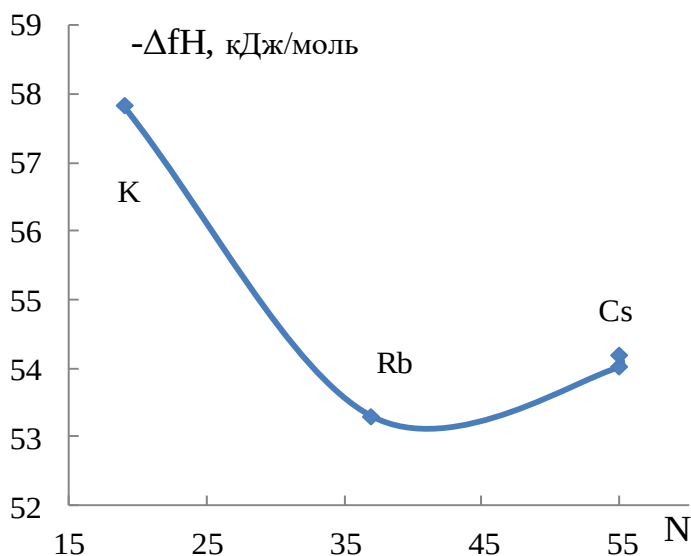


Рисунок 12 - Изменения энтальпии образования бинарных гидридов подгруппы калия от порядкового номера (N).

Рисунок 13 показывает, что с ростом порядкового номера возрастают величины энтропии (S^0) (а) и удельной теплоёмкости (C_p^0) (б) бинарных гидридов элементов IA группы ТХЭ.

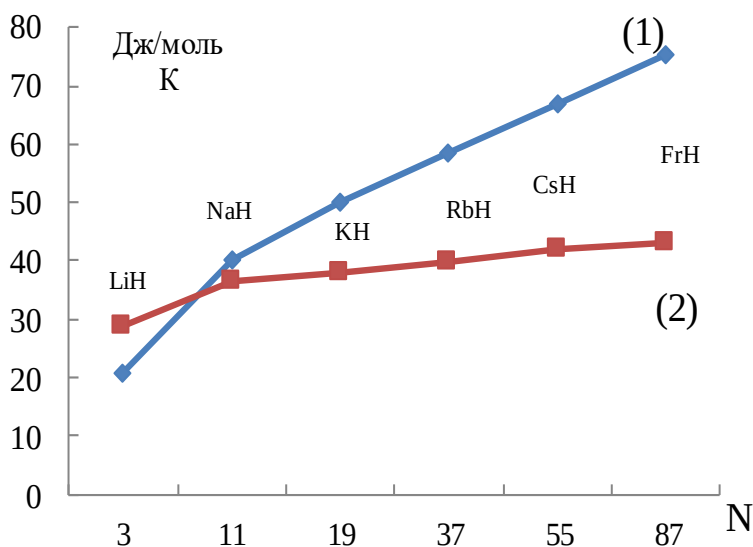


Рисунок 13 – Изменения энтропии (S^0) (1) и удельной теплоёмкости (C_p^0) (2) бинарных гидридов с элементами ТХЭ IA группы от порядкового номера (N).

Бинарные гидриды элементов IIA группы ТХЭ (Mg и Ca) получены нами в результате термического разложения тетрагидридоалюминатов соответствующих металлов. Методами газовольюметрии, количественных тензиметрических опытов и химического анализа установлено, что процессы термического разложения комплексных алюмогидридов указанных групп протекают по схеме $M(AlH_4)_2 \rightarrow M_3(AlH_6)_2 \rightarrow MH_2$.

В таблице 17 приведены обобщённые литературные и полученные нами сведения термодинамических характеристик бинарных гидридов элементов IA группы. Отсутствующие в литературе сведения для бинарных гидридов были получены методами сравнительного расчёта. В качестве сравниваемых рядов сходных соединений использованы

фториды этих металлов. Выбор обоснован кристаллографическим сходством анионов. В ионных гидридах гидрид-ион H^- по своим размерам ($r_H = 0,13-0,15$ нм) приблизительно равен иону фтора (F^-) ($r_F = 0,133$ нм). Однако, по поляризуемости гидрид-ион близок с ионом йода.

Таблица 17 - Значения стандартных термодинамических характеристик для бинарных гидридов с элементами ТХЭ II А группы

MH_x	N_M	$-\Delta_f H^0$, кДж/моль	$-\Delta_f G^0$, кДж/моль	S^0 , Дж/моль*К	C_p^0 , Дж/моль*К
BeH_2	4	19,04	15,41	24,48	30,12
MgH_2	12	75,30; 76,15	35,90	31,10; 31,03	35,42
CaH_2	20	176,98; 181,51	138,02; 142,53	41,42	41,00
SrH_2	38	180,32	139,86	51,88	43,93
BaH_2	56	177,04	138,21	63,01	46,03
RaH_2	88	$176,0 \pm 3$	$154,4 \pm 3$	$73,8 \pm 4$	$48,1 \pm 4$

Полученные наиболее полные сведения о термодинамических характеристиках бинарных гидридов элементов II А группы ТХЭ позволили провести их системный анализ. Установлены закономерности изменения термодинамических характеристик гидридов в зависимости от природы катионов, т.е. от порядкового номера металлов, в пределах II А группы ТХЭ, которые приведены на рисунках 14 - 15.

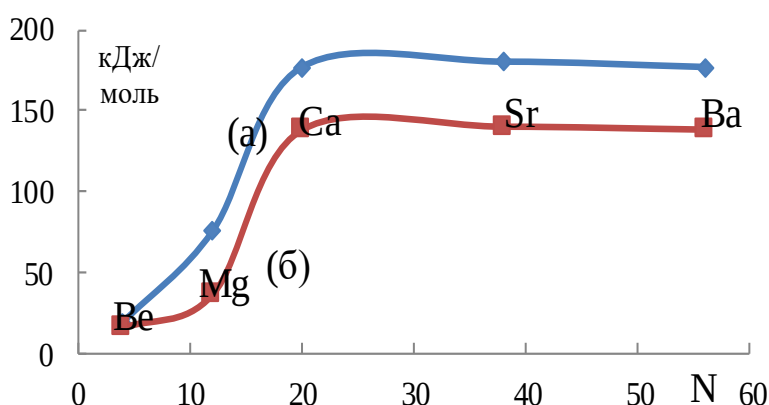


Рисунок 14 - Закономерности изменения энтальпии ($-\Delta_f H^0$) (а) и энергии Гиббса ($-\Delta_f G^0$) (б) образования бинарных гидридов от порядкового номера (N) элементов II А группы ТХЭ.

Из таблицы 17 и рисунка 14 видно, что с ростом порядкового номера наблюдается возрастание величины энтальпии ($-\Delta_f H^0$) (а) и энергии Гиббса ($-\Delta_f G^0$) (б) образования бинарных гидридов элементов II А группы ТХЭ. График состоит из двух участков. На первом участке для гидридов типичных элементов при переходе $BeH_2 \rightarrow MgH_2$ наблюдается значительное повышение энтальпии $\Delta H = 75,3 - 19,0 = 56,3$ кДж и энергии Гиббса образования $\Delta G = 35,9 - 15,4 = 20,5$ кДж. При переходе $MgH_2 \rightarrow CaH_2$ также наблюдается значительный рост термодинамических характеристик, составляющие $\Delta H = 177,0 - 75,3 = 101,7$ кДж и $G = 138,0 - 35,9 = 102,1$ кДж. В ряду гидридов подгруппы кальция $CaH_2 \rightarrow SrH_2 \rightarrow BaH_2$ (второй участок) наблюдается незначительное уменьшение термодинамических характеристик, которое составляет в среднем не более $\Delta H = 178,1 \pm 2,1$ кДж. Рисунок 15. показывает, что с ростом порядкового номера возрастают величины энтропии (S^0) (1) и удельной теплоёмкости (C_p^0) (2) бинарных гидридов элементов II А группы ТХЭ.

Анализ литературных сведений показывает, что относительно полные сведения по энтальпии и энергии Гиббса образования имеются для гидридов LnH_2 . Значение энтропии более половины LnH_2

не определены. Для бинарных гидридов лантаноидов (III) - LnH_3 имеются отрывочные сведения по температуре ($T_{\text{разл.}}$, К) и энтальпии (ΔH^0_T , кДж/ моль H_2) разложения. Отсутствующие в литературе сведения для базисных бинарных гидридов лантана, гадолиния, иттербия и лютеция получены нами методами сравнительного расчёта и разностей. Уточнения и/или определения термодинамических характеристик гидридов лантаноидов произведён полуэмпирическим методом Полуэктова Н.С. Наиболее полные сведения о термодинамических характеристиках гидридов лантаноидов приведены в таблицах 18 (LnH_2) и 4.5 (LnH_3).

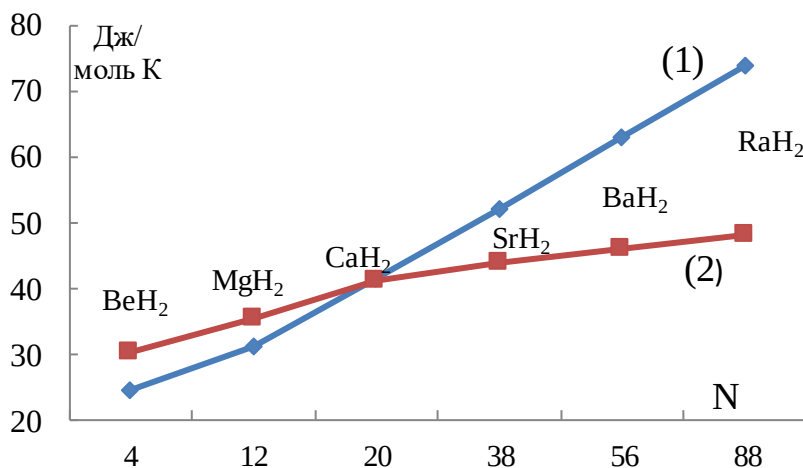


Рисунок 15 - Закономерности изменения энтропии (S^0) (1) и удельной теплоёмкости (C_p^0) (2) бинарных гидридов элементов II А группы ТХЭ.

Таблица 18 - Значения термодинамических характеристик гидридов лантаноидов (II)

LnH_2	$-\Delta H^0_{298}$, кДж/моль		S^0_{298} , Дж/моль·К		$C_p^0_{298}$, Дж/моль·К		LnH_2	$-\Delta H^0_{298}$, кДж/моль		S^0_{298} , Дж/моль·К		$C_p^0_{298}$, Дж/моль·К	
	а	б	а	б	а	б		а	б	а	б	а	б
LaH_2	201,3 207,5	201,3	51,6 51,7	51,6	43,7 43,8	43,7	GdH_2	189,1 204,4	199,0	-	61,3	-	39,2
CeH_2	202,1 229,7	205,9	55,7 55,8	55,5	40,9 40,9	42,2	TbH_2	209,0 216,7	208,8	74,2	65,4	37,7	38,3
PrH_2	209,2 208,8	206,9	56,7 56,8	57,8	41,1 41,1	41,2	DyH_2	209,0 231,8	222,6	64,6 64,6	67,7	37,3 37,4	38,0
NdH_2	187,4 210,9	206,9	58,9 58,9	59,6	43,0 43,1	40,4	HoH_2	220,3 220,5	230,1	55,3 55,2	69,1	39,3 39,5	37,6
PmH_2	-	205,0	-	61,0	-	39,8	ErH_2	226,8 219,9	232,6	-	69,9	-	36,9
SmH_2	179,9 223,0	201,7	-	61,9	-	39,3	TmH_2	225,1	229,3	-	69,8	-	36,5
EuH_2	-	183,1	-	58,1	-	36,3	YbH_2	181,0 181,2	213,8	-	66,7	-	34,8

							LuH ₂	205,4 201,5	205,4	-	66,2	-	35,6
--	--	--	--	--	--	--	------------------	----------------	-------	---	------	---	------

Примечание: а-литература, б-расчет

Таблица 19 – Температура и энтальпия разложения LnH₃

LnH ₃	ΔH ⁰ _{разл.} , кДж/моль H ₂		T _{разл.} , К, P _{H2} =10 ⁵ Па)		LnH ₃	ΔH ⁰ _{разл.} , кДж/моль H ₂		T _{разл.} , К, (P _{H2} =10 ⁵ Па)			
	литература		Расче т	Литер.		расчёт	литература		Расчет	Литер.	Расчет
	метод						Метод				
	ДТА	-Т-Х					ДТА	Р-Т-Х			
LaH ₃	-	39,7	32,0	620	620	GdH ₃	92	-	62*	623	623
CeH ₃	-	46,4	36,5	430	538	TbH ₃	96	-	70	635	638
PrH ₃	-	37,2	37,9	490	481	DyH ₃	92	-	74,3	648	650
NdH ₃	67	34,3	38,8	518	455	HoH ₃	75	78,2	78,4	668	651
PmH ₃	-	-	41,9	-	460	ErH ₃	84	82,8	82,6	669	657
SmH ₃	75	40,5	47,6	587	435	TmH ₃	109	-	86,6	671	665
EuH ₃	-	-	42,6	-	523	YbH ₃	-	27,6	80,1	570	609
						LuH ₃	105	-	91*	689	689

Полученные сведения позволили установить, что закономерности изменения термодинамических характеристик LnH₂ (рисунок 16) и процесса разложения LnH₃ (рисунок 20) в зависимости от природы Ln имеет сложный характер с проявлением «тетрад – эффект»-а. График разделён на соответствующие подгруппы лантаноидов, с отклонением характеристик для гидридов европия и иттербия.

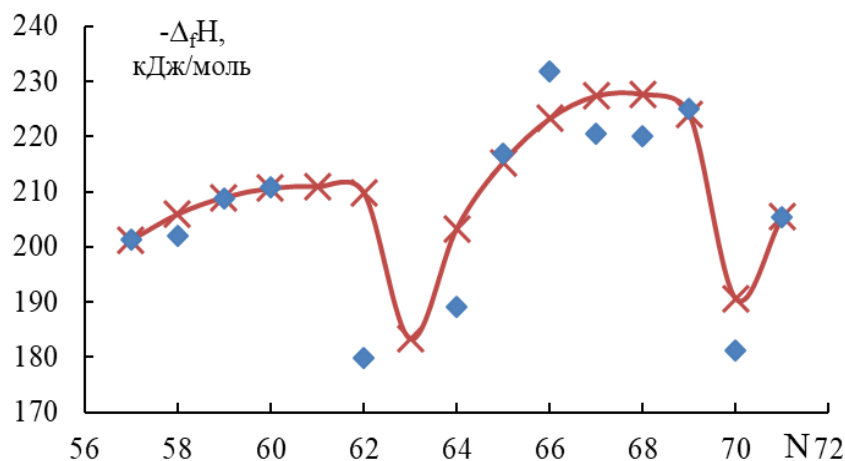


Рисунок 16 – Изменение величин энтальпии образования гидридов лантаноидов (II) в зависимости от порядковых номеров (N) лантаноидов: x – расчётные данные; ◇ – литературные значения.

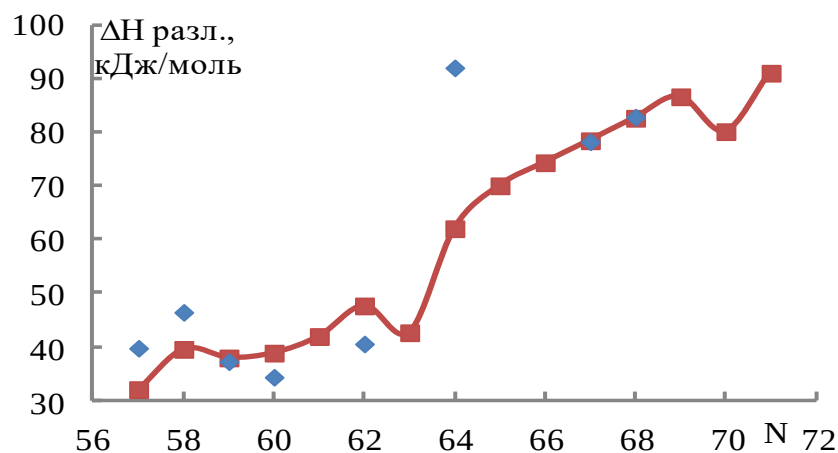


Рисунок 17 - Закономерности изменения энтальпии разложения LnH₃ от природы (N) лантаноидов: □ – расчётные данные; ◇ – литературные значения.

Закономерности изменения термодинамических характеристик бинарных гидридов в зависимости от природы катионов в пределах групп (рисунок 18, ряды 1 и 2) и в пределах периодов - третьем ($\text{Na}^{+1} \rightarrow \text{Mg}^{+2} \rightarrow \text{Al}^{+3}$) и в шестом ($\text{Cs}^{+1} \rightarrow \text{Ba}^{+2} \rightarrow \text{Ln}^{+2}$). Гидрид лития по своим характеристикам отличается от гидридов типичных s-элементов - натрия, бериллия и магния. Величина энтальпии образования гидроксида натрия находится почти на прямой линии возрастания данной характеристики в ряду $\text{BeH}_2 \rightarrow (\text{NaH}) \rightarrow \text{MgH}_2 \rightarrow \text{CaH}_2$. Наблюдается интересная закономерность – отличие между значениями энтальпии образования гидридов типовых аналогов - подгрупп калия и кальция, составляет $124,5 \pm 2,5$ кДж и остаётся почти постоянным, независимо от порядкового номера s-металлов. В ряду гидридов третьего периода $\text{NaH} \rightarrow \text{MgH}_2 \rightarrow \text{AlH}_3$ пик термодинамической устойчивости приходится на гидрида магния. Наименее устойчивым является гидрид алюминия. В ряду гидридов шестого периода $\text{CsH} \rightarrow \text{BaH}_2 \rightarrow \text{LnH}_2$ наблюдается возрастание термодинамической устойчивости гидридов.

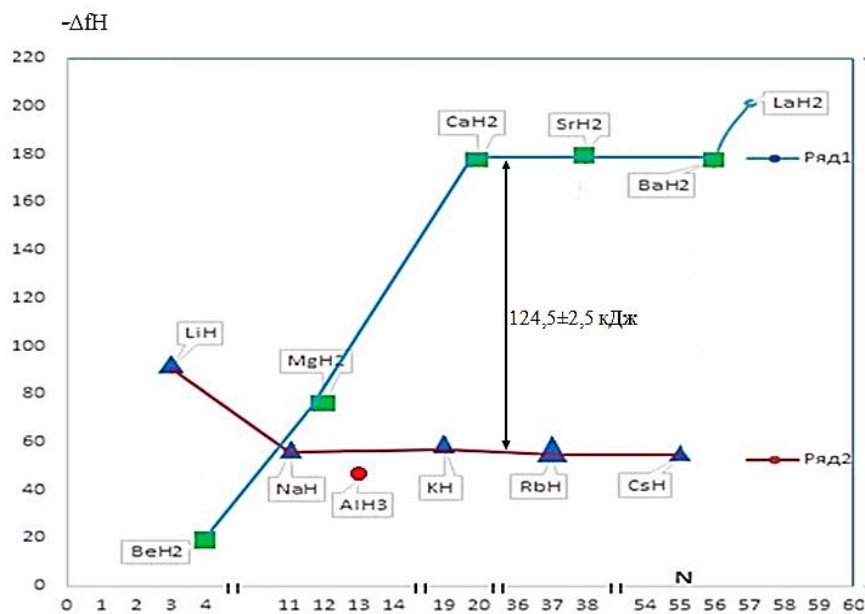


Рисунок 18 - Изменение величин энтальпии образования гидридов в зависимости от типов катионов в периодах ТХЭ и подгруппах (1 и 2 ряд).

Полученные наиболее полные сведения о термодинамических характеристиках бинарных гидридов IA и IIA групп ТХЭ, алюминия и лантаноидов позволили выявить следующие закономерности:

А) в зависимости от природы элементов IA группы:

- в целом, для ряда катионов щелочных металлов в пределах всей группы с ростом порядкового номера элементов IA группы наблюдается уменьшение термодинамической устойчивости гидридов;

- гидриды лития и натрия по своим характеристикам отличаются от гидридов типичных аналогов подгруппы калия. При переходе от гидроксида лития к натрию наблюдается резкое уменьшение термодинамической устойчивости гидридов в пределах ($\Delta H^0 = 34,2$) кДж/моль;

- для гидридов подгруппы калия с ростом порядкового номера элементов IA группы наблюдается малое уменьшение термодинамической устойчивости гидридов, но с отклонением для гидроксида рубидия от прямолинейного характера.

Б) от природы элементов IIA группы:

- с ростом порядкового номера металлов наблюдается резкое (почти на порядок) возрастание величины энтальпии образования гидридов в ряду $\text{Be} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Ca}$;

- для гидридов подгруппы кальция наблюдается постепенное уменьшение данной характеристики с ростом порядкового номера металлов.

В) от природы лантаноидов:

- общим для гидридов лантаноидов является разделение графика на соответствующие подгруппы лантаноидов, с отклонением характеристик для гидридов европия и иттербия, обусловленное электронным строением этих металлов;

- для гидридов лантанидов состава LnH_2 в цериевой подгруппе наблюдается незначительный рост величины энтальпии образования гидридов с максимумом для гидроксида неодима. В иттриевой подгруппе наблюдается значительный рост величины энтальпии образования гидридов с максимумом для гидроксида гольмия;

- для гидридов лантаноидов состава LnH_3 установлено, что с ростом порядкового номера лантанидов наблюдается почти прямолинейное возрастание значений энтальпии процесса термического разложения гидридов лантаноидов состава LnH_3 с характерным разделением графика по подгруппам металлов.

Г) в ряду $\text{NaH} \rightarrow \text{MgH}_2 \rightarrow \text{AlH}_3$ пик термодинамической устойчивости приходится на гидрид магния, а наименее устойчивым является гидрид алюминия. В ряду гидридов шестого периода $\text{CsH} \rightarrow \text{BaH}_2 \rightarrow \text{LnH}_2$ наблюдается возрастание термодинамической устойчивости гидридов.

Процессы термического разложения и растворения комплексных алюмогидридов и борогидридов некоторых элементов IА, IIА групп ТХЭ изучены двумя независимыми методами – тензиметрии с мембранным нуль-манометром и калориметрии растворения. Определены термодинамические характеристики исследованных процессов и индивидуальных комплексных гидридных соединений. Полученные данные позволяют провести сравнительный анализ результатов между собой и с литературными данными.

С учётом изменения теплоёмкости в процессе термолиза определены стандартные термодинамические характеристики процессов и индивидуальных соединений: алюмогидридов калия и стронция, борогидридов натрия и стронция. Литературные и экспериментальные полученные нами значения стандартных термодинамических характеристик алюмогидридов в элементах IА группы ТХЭ приведены в таблице 20.

Таблица 20 - Величины стандартных термодинамических характеристик для алюмогидридов с элементами ТХЭ I А группы

Соединения	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹		S_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	
	Эксперимент	Литература	Эксперимент	Литература	Эксперимент	Литература
LiAlH_4	-	118,8	-	78,8	-	34,0
	-	122,6	-	78,7	-	47,8
	-	117,7	-	87,6	-	
NaAlH_4	-	113,0	-	123,8	-	48,5
	-	115,7	-	89,7	-	38,0
KAlH_4	163,8*	166,5	110,8*	196,2	91,0*	99,6
	162,7**	154,5	-	112,9	-	94,6
RbAlH_4	-	170,0	-	130,0	-	99,0
CsAlH_4	-	177,4	-	137,0	-	110,3

Примечание: * - данные тензиметрии, ** - данные калориметрии.

Полученные нами значения энтальпии образования ($\Delta_f H^0$) KAlH_4 двумя методами хорошо согласуются между собой и с литературными. График закономерности изменения $\Delta_f H^0$ MAIH_4 от природы элементов IА группы ТХЭ (рисунок 19) показывает явное отличие свойств алюмогидридов типичных элементов (Li и Na) от соединений подгруппы калия. При переходе $\text{Li} \rightarrow \text{Na}$ наблюдается незначительное уменьшение значения энтальпии образования алюмогидридов. При переходе $\text{Na} \rightarrow \text{K}$ наблюдается значительное повышение ($\Delta(\Delta H = 164 - 113 = 51$ кДж)) данной характеристики. В ряду алюмогидридов подгруппы калия наблюдается симбатное повышение величины энтальпии образования с ростом порядкового номера металлов. Наблюдается некоторое отклонение свойств от линейной закономерности для RbAlH_4 .

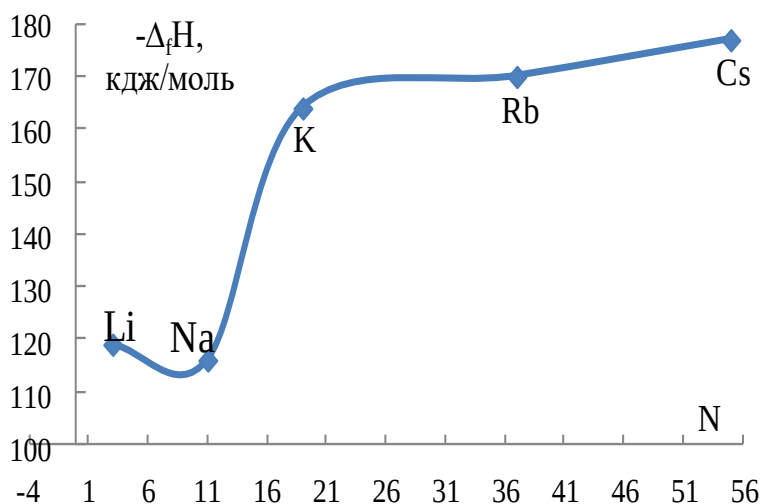


Рисунок 19 - Закономерности изменения энтальпии образования алюмогидридов от природы (N) элементов I A группы ТХЭ.

Стандартные термодинамические характеристики M_3AlH_6 элементов IА группы приведены в таблице 21. Как видно из таблицы 21, полученные нами двумя методами значения $\Delta_f H^0$ для K_3AlH_6 удовлетворительно согласуются между собой в пределах ошибки измерений, но заметно отличаются от литературных [260]. Величина S^0 K_3AlH_6 , полученная по данным тензиметрии, удовлетворительно согласуется с литературными.

Таблица 21 - Стандартные термодинамические характеристики M_3AlH_6 элементов IА группы ТХЭ

Соединения	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹		S_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	
	Эксперимент	Литература	Эксперимент	Литература	Эксперимент	Литература
Li_3AlH_6	-	332,6	-	102,6	-	190,3
Na_3AlH_6	-	301,2	-	170,1	-	173,7
K_3AlH_6	303,6*	-	205,0 ⁽¹⁾	-	181,4	-
	310,0**	276,1	206,2	-	192,0 ⁽¹⁾	-
Rb_3AlH_6	315,0 ⁽¹⁾	-	238,0 ⁽²⁾	-	-	-
Cs_3AlH_6	324,0 ⁽¹⁾	-	259,0 ⁽²⁾	-	202,0 ⁽¹⁾	-

Примечание:*-данные тензиметрии;**-данные калориметрии (1), (2)-данные полученные методами сравнительного расчёта.

При оценке термодинамических характеристик M_3AlH_6 рубидия и цезия, а также в качестве сравнения для подгруппы калия, использованы эмпирические методы: сравнительный расчёт М.Х. Карапетьянца и инкрементных составляющих Латимера. В качестве сравнительных двух сходных рядов соединений взяты $MAlH_4$ и M_3AlH_6 (М-K, Rb и Cs). Сделано допущение об идентичности изменения термодинамических свойств соединений этих рядов. Линейное соотношение между энтальпией и энергии Гиббса образования сравнительных рядов соединений выражается уравнением:

$$\Delta_f H_{M_3AlH_6}^0 = 1.27 \Delta_f H_{MAlH_4}^0 + 98.4;$$

$$\Delta_f G_{M_3AlH_6}^0 = 1.2 \Delta_f H_{M_3AlH_6}^0 - 186.$$

График закономерности изменения $\Delta_f H^0$ M_3AlH_6 от природы элементов IА группы ТХЭ (рисунок 20) показывает повышенное значение $\Delta_f H^0$ для Li_3AlH_6 и его отклонение от общей закономерности, характерное для M_3AlH_6 других металлов. При переходе $Li \rightarrow Na$ наблюдается резкое уменьшение значения энтальпии образования алюмо-гидридов. В ряду $Na \rightarrow Cs$ наблюдается почти линейное повышение значения $\Delta_f H^0$ M_3AlH_6 .

Термодинамические характеристики $M(AlH_4)_2$ элементов IIА группы ТХЭ приведены в таблице 22 График закономерности изменения $\Delta_f H^0$ $M(AlH_4)_2$ от природы элементов IIА группы ТХЭ

(рисунок 21) показывает явное отличие свойств алюмогидридов типичных элементов (Be и Mg) от соединений подгруппы кальция. При переходе Be→Mg→Ca наблюдается значительное повышение величины энтальпии образования алюмогидридов. Для подгруппы Ca (Ca, Sr и Ba) наблюдается прямолинейное изменение энтальпии образования с ростом порядкового номера элементов.

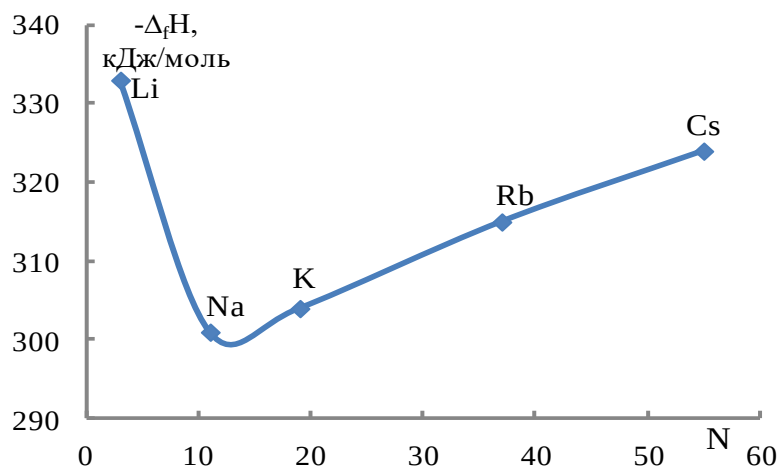


Рисунок 20 - Изменение величин энтальпии образования соединений M_3AlH_6 с элементами ТХЭ I А группы от порядковых номеров (N) элементов.

Таблица 22 - Величины стандартных термодинамических характеристик $M(AlH_4)_2$ с элементами ТХЭ II А группы.

Соеди- нения	$-\Delta_f H^0$, кДж·моль ⁻¹		S^0 ,		Ср,	Соеди- нения	$-\Delta_f H^0$, кДж·моль ⁻¹		S^0		Ср
	Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹						Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹				
	(б)	(а)	(б)	(а)	(а)		(б)	(а)	(б)	(а)	(а)
Be(AlH ₄) ₂	-	107,9	-	273,0	134	Sr(AlH ₄) ₂	312,4	197	307,4	312,5	142,6
Mg(AlH ₄) ₂	-	209,1	-	289,7	136,0		-	441,0	-	-	-
	-	234,3	-	-	-		-	309,8	-	-	-
	-	254,0	-	-	-	Ba(AlH ₄) ₂	-	315,0	-	370	143,8
Ca(AlH ₄) ₂	-	184	-	126,8	142,0		-	328,5	-	-	-
	-	303,3		277,8	141,5						
	-	415	-	-	-						

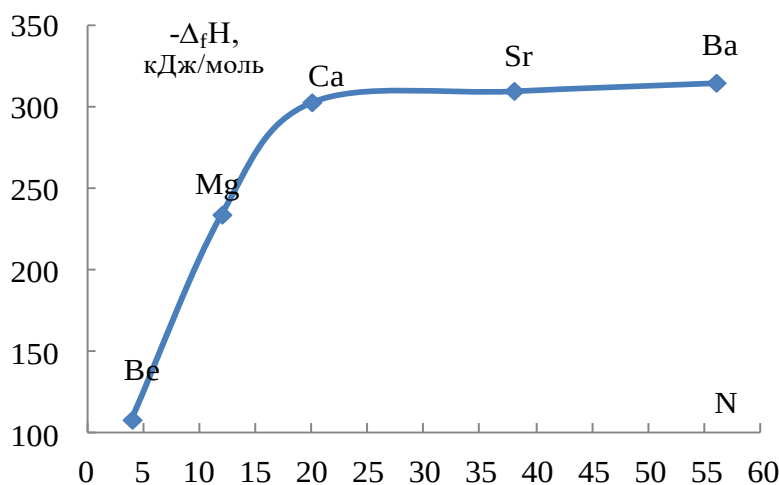


Рисунок 21 - Изменение энтальпии образования алюмогидридов с элементами ТХЭ II А группы в зависимости от порядкового номера (N) элемента

Стандартные термодинамические характеристики $M_3(AlH_6)_2$ элементов IIА группы ТХЭ приведены в таблице 23.

Таблица 23 – Величины стандартных термодинамических характеристик алюмогидридов с элементами ТХЭ II А группы

Соеди- нения	$-\Delta_f H^0$, кДж·моль ⁻¹		S^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		Ср, (а)	Соеди- нения	$-\Delta_f H^0$, кДж·моль ⁻¹		S^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		Ср, (а)
	(б)	(а)	(б)	(а)			(б)	(а)	(б)	(а)	
Be ₃ (AlH ₆) ₂	-	-	-	-	199	Sr ₃ (AlH ₆) ₂	851,0	843,0	224,4	219,7	208,0
Mg ₃ (AlH ₆) ₂	-	552,3	-	110	201	Ba ₃ (AlH ₆) ₂	-	868,0	-	283,0	210,0
Ca ₃ (AlH ₆) ₂	-	890,8	-	135	156						
	-	816	-	122,5	207						

По характеру кривых барограмм, полученные методами тензиметрии и ДТА, установлено, что процесс термического разложения твёрдых борогидридов элементов IA группы ТХЭ сопровождается их плавлением. Термодинамические характеристики всего ряда твёрдых и расплавленных борогидридов элементов IA группы ТХЭ, полученные методом тензиметрии, приведены в таблице 24. График закономерности изменения энтальпии образования борогидридов элементов IA группы ТХЭ от их порядкового номера изображён на рисунке 22.

Таблица 24 - Величины термодинамических характеристик борогидридов с элементами ТХЭ I А группы

Me	$-\Delta_f H^0_{298}$, кДж·моль ⁻¹				$-\Delta_f H^0_{298}$, кДж·моль ⁻¹			
	MBH ₄ (Т)		MBH ₄ (Ж)		MBH ₄ (Т)		MBH ₄ (Ж)	
	Эксперимент	Литература	Эксперимент	Литература	Эксперимент	Литература	Эксперимент	Литература
Li	-	194	-	211	-	125	-	127
Na	185	189	166	169	117	120	96	98
K	-	238	-	206	-	140	-	132
Rb	-	243	-	208	-	144	-	157
Cs	-	241	-	211	-	140	-	162
Fr	-	245	-	214	-	142	-	170

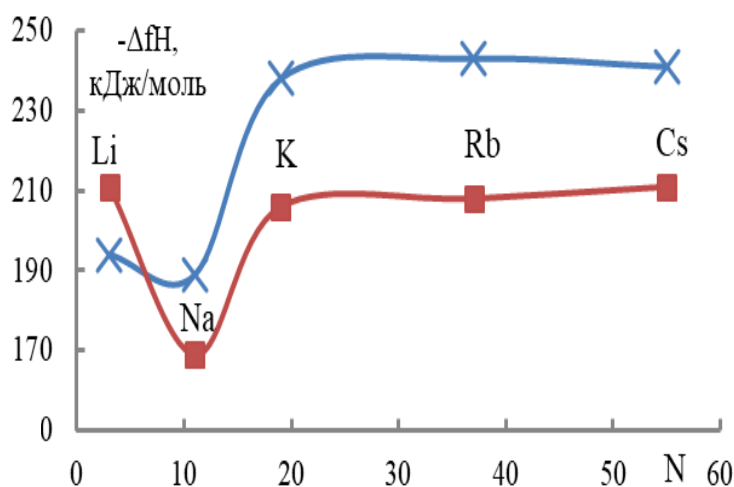


Рисунок 22 -Изменения энтальпии образования борогидридов с элементами ТХЭ IA группы от порядковых номеров (N) элементов: X - твёрдые, □ – жидкие.

Из рисунка 22 видно характерное отличие свойств борогидридов типичных элементов (Li, Na) от подгруппы калия.

Значения термодинамических характеристик борогидридов элементов IIА группы ТХЭ, полученные нами методами тензиметрии и калориметрии, также литературные приведены в таблице 25.

Таблица 25 - Величины термодинамических характеристик борогидридов с элементами ТХЭ II А группы

Соединение	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹		$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹		Соединение	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹		$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	
	(а)	(б)	(а)	(б)		(а)	(б)	(а)	(б)
Be(BH ₄) ₂	-	107,8	-	-12,0	Sr(BH ₄) ₂	374,3*	369,5	241,2*	236,1
Mg(BH ₄) ₂	-	211,7	-	86,2		380,3**	364,0	248,0**	238
		229,9		111,2	Ba(BH ₄) ₂	-	379,8	-	239,0
Ca(BH ₄) ₂	-	335,7	-	297,5			481		356
		351		296,0	Ca(BH ₄) ₂	-	414,1	-	254,0

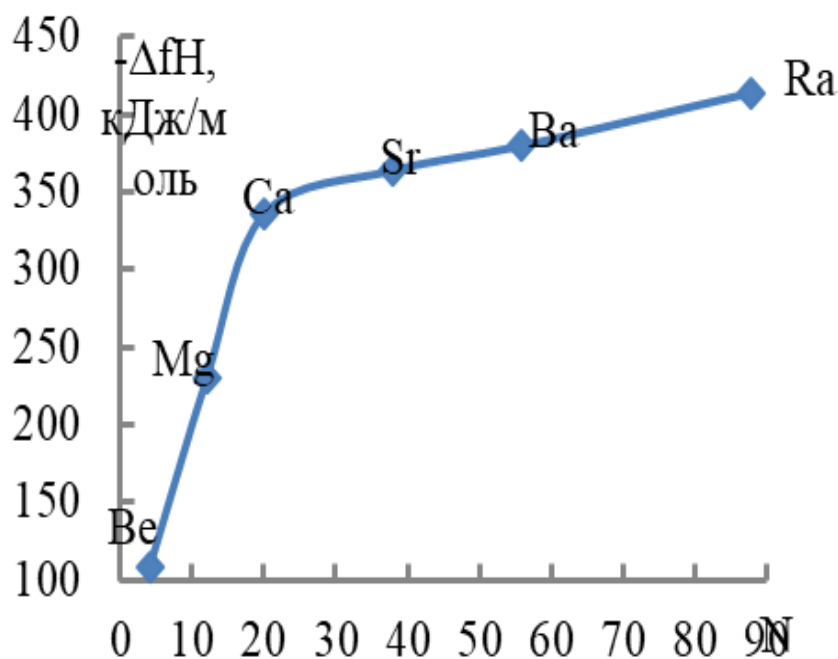
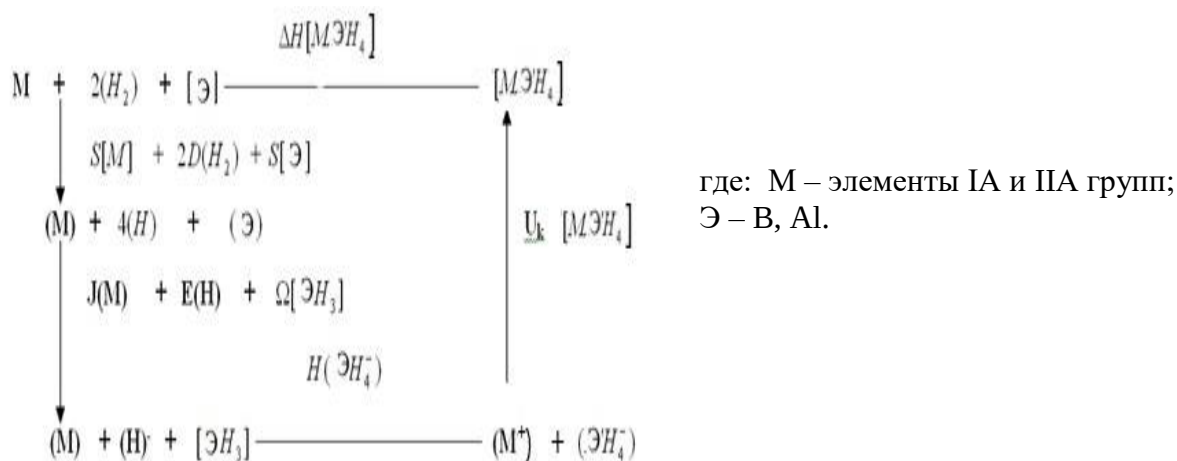


Рисунок 23 - Закономерности изменения энтальпии образования борогидридов элементов IIА группы ТХЭ от природы (N) металлов.

Термодинамические функции ($-\Delta_f H^0$ и $-\Delta_f G^0$) соединений являются суммарным итогом процесса получения соединения в целом, не могут служить критерием прочности соединения к распаду на исходные простые вещества. Это хорошо видно из термохимического цикла Борна-Габер.

Пополнение банк термодинамических величин новыми данными для боро- и алюмогидридов элементов IA и IIА групп, порою сильно отличающимися от прежних, и новые данные для класса M_3AlH_6 , позволили нам провести аналогичные расчёты для определения U_K комплексных гидридов.

Энергетический баланс образования комплексных боро- и алюмогидридов элементов IA и IIА групп может быть выражен по циклу Борна-Габера в виде:



Откуда:

$$\begin{aligned}
 U_K[MЭH_4] &= -\Delta_f H_{[MЭH_4]} + S_{[M]} + 2D(H_2) + S_{[Э]} + I_{(M)} + E_{(H)} - \Omega_{[ЭH_3]} = \\
 &= -\Delta_f H_{[MЭH_4]} + \{S_{[M]} + I_{(M)}\} + \left\{\frac{D}{2}(H_2) + E_{(H)}\right\} + S_{[Э]} - \Omega_{[ЭH_3]} = \\
 &= -\Delta_f H_{[MЭH_4]} + \Delta H_{(H^-)} - \Omega_{[ЭH_3]} = -\Delta_f H_{[MЭH_4]}^0 + \Delta H_{(M^+)} + \Delta H_{[ЭH_4^-]}.
 \end{aligned}$$

Для определения термодинамического радиуса иона AlH_6^{3-} мы воспользовались сведениями, приведёнными об увеличении радиуса иона с возрастанием координационного числа. В соответствии с этими сведениями вычислен термодинамический радиус иона AlH_6^{3-} , который равен: $r_t[AlH_6^{3-}] = 3.09 \text{ \AA}$. Это позволило рассчитать U_K - M_3AlH_6 элементов IA и IIA групп по уравнению Капустинского (таблицы 30 и 31). На основании значений U_K рассчитано усреднённое значение энтальпии образования газообразного иона (AlH_6^{3-}) равное $\Delta_f H_{298}^0 = -808.8 \pm 35 \text{ кДж/моль}$. С помощью этих и литературных данных и экспериментально определённых значений энтальпии образования соответствующих соединений рассчитаны U_K - M_3AlH_6 элементов IA и IIA групп по термодинамическому циклу Борна-Габера (таблицы 30 и 31).

В таблице 26 приведены все исходные данные и результаты расчёта энергии кристаллической решетки борогидридов IA группы ТХЭ.

Таблица 26 - Величины термодинамических и энергетических характеристик борогидридов с элементами ТХЭ IA группы

MBH ₄	r иона [Me ⁺], Å	r термодим. [BH ₄], Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹				Энергия кристаллической решётки, кДж/моль ⁻¹				
			[Me ⁺]	MBH ₄			а	а		б	
				а	б	(BH ₄)		в	г	д	е
LiBH ₄	0,78	2,3	-167,26	194,02	193,8	96,25	778,2	778,2	743,5	692,9	791,7
NaBH ₄	0,98	-	-610,53	190,9	188,91	-	703	703	700,8	655,6	703,3
KBH ₄	1,33	-	-514,51	228,86	238,61	-	665,3	644,3	636,8	599	656,9
RbBH ₄	1,49	-	-491,29	236,8	243,01	-	648,5	627,6	608,4	576,4	638
CsBH ₄	1,65	-	-460,07	263,6	241,06	-	627,6	623	587,4	585,3	604,9

Примечание: а-литература, б-расчет, в- по циклу, д - урав. Капустинского.

В таблице 27 все исходные данные и результаты расчёта энергии кристаллической решетки борогидридов IIA группы ТХЭ.

Таблица 27 – Величины термодинамических и энергетических характеристик борогидридов с элементами IIА группы ТХЭ.

M(BH ₄) ₂	г иона [Me ⁺], Å	г термхим. [BH ₄ ⁻], Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹				Энергия кристаллической решётки, кДж/моль ⁻¹			
			[BH ₄ ⁻]	(Me ⁺)	MBH ₄		а		б	
					А	б	д	в	д	в
Be(BH ₄) ₂	0,314	2,3	96,2	-	100,4	107,8	2598,3	2895,3	2394,1	
Mg(BH ₄) ₂	0,780	-	-	2329,2	211,7	229,8	2322,1	2351,4	2087,7	2366,5
Ca(BH ₄) ₂	1,051	-	-	1919,9	351,5	335,7	2125,5	2071,1	1930,1	2056,1
Sr(BH ₄) ₂	1,175	-	-	17884,4	364	369,4	1995,8	1945,6	1868,8	2056,2
Ba(BH ₄) ₂	1,395	-	-	1649,3	481,9	387,3	1886,9	1937,2	1769,1	1844,2

Примечание: а-литература, б-расчет, в- по циклу, д - урав. Капустинского

Заметное различие в значениях Укр., рассчитанных по урав. Капустинского и по циклу Борна - Габера указывает об определённой доли ковалентной связи в молекулах борогидридов элементов.

В таблице 28 все исходные данные и результаты расчёта энергии кристаллической решетки алюмогидридов IА группы ТХЭ. Совпадение результатов в пределах ошибки эксперимента указывает об ионном характере связи в алюмогидридов элементов IА группы ТХЭ.

Таблица 28 – Величины термодинамических и энергетических характеристик алюмогидридов с элементами ТХЭ IА группы.

MAlH ₄	г иона [Me ⁺], Å	г термхим. [AlH ₄ ⁻], Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹				Энергия кристаллической решётки, кДж/моль ⁻¹			
			[AlH ₄ ⁻]	(Me ⁺) а	MAlH ₄		а		б	
					а	б	д	в	д	в
LiAlH ₄	0,78	2,9	164,84	-687,3	119,2	120,3	587	641,8	591,9	642,6
NaAlH ₄	0,98	-	180,75	-610,5	112,9	114,4	543	558,6	564,3	560
KAlH ₄	1,33	-	159,41	-514,5	166,5	164,4	521,7	516,3	521,9	543,5
RbAlH ₄	1,49	-	164,8	-491,3	178,2	170	504,6	506,3	496,4	464,9
CsAlH ₄	1,65	-	155,2	-460	165,1	177,4	469,8	460,2	472,5	455,2

Примечание: а-литература, б-расчет, в- по циклу, д - урав. Капустинского

В таблице 29 все исходные данные и результаты расчёта энергии кристаллической решетки M(AlH₄)₂ IIА группы ТХЭ.

Таблица 29 – Величины термодинамических и энергетических характеристик соединений $M(\text{AlH}_4)_2$ с элементами ТХЭ II A группы

$M(\text{AlH}_4)_2$	г иона [Me ⁺], Å	г термхим. [AlH ₄ ⁻], Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹				Энергия кристаллической решётки, кДж/моль ⁻¹			
			[AlH ₄ ⁻]	(Me ⁺) А	а	б	А		б	
							д	в	д	в
Be	0,314	2,9	163,2	-	-	107,9	1995,8	-	2001,6	-
Mg	0,780	-	-	2329,3	44,4	234,3	1828,4	2050,2	1775,3	2237,1
Ca	1,051	-	-	1912,9	184,1	303,2	1715,4	1774	1664,8	1990,2
Sr	1,175	-	--	1761,9	196,6	309,8	1635,9	1648,5	1619,5	1858
Ba	1,395	-	-	1649,3	313,8	315,0	1560,6	1631,7	1543,6	1799,7

Примечание: а-литература, б-расчет, в- по циклу, д - урав. Капустинского

В таблице 30 все исходные данные и результаты расчёта энергии кристаллической решетки $M_3\text{AlH}_6$ IA группы ТХЭ.

Таблица 30 – Величины термодинамических и энергетических характеристик соединений $M_3\text{AlH}_6$ с элементами ТХЭ IA группы

$M_3\text{AlH}_6$	г иона [Me ⁺], Å	г термхим. [AlH ₆ ³⁻], Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹				Энергия кристаллической решётки, кДж/моль ⁻¹	
			А	б	(Me ⁺)	[AlH ₆ ³⁻]	д	в
Li ₃ AlH ₆	0,78	3,09	665,3 310,9	333,0	-667,3	1261,4	1133,5	1167,6
Na ₃ AlH ₆	0,98	-	146,4 260,2	301,2	-610,5	1046,4	1080,5	1318,1
K ₃ AlH ₆	1,33	-	276,1	306,2	-514,5	847,5	1002,2	1041,3
Rb ₃ AlH ₆	1,49	-	-	315,0	-491,3	814,6	970,1	975,9
Cs ₃ AlH ₆	1,65	-	-	324	-460	764,4	939,9	895,5

Примечание: а-литература, б-расчет, в- по циклу, д - урав. Капустинского

В таблице 31 все исходные данные и результаты расчёта энергии кристаллической решетки $M_3(\text{AlH}_6)_2$ IIA группы ТХЭ.

Таблица 31 – Величины термодинамических и энергетических характеристик соединений $M_3(AlH_6)_2$ с элементами ТХЭ II А группы.

$M_3(AlH_6)_2$	Радиус ионный [Me] ⁺ , Å	Термохимический радиус $[AlH_6]^{3-}$, Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹			Энергия кристаллической решётки, кДж/моль ⁻¹	
			$M_3(AlH_6)_2$	(Me ²⁺)	$[AlH_6]^{3-}$	по уравнению Капустинского	по циклу
Be	0,314	3,09	-	-	808,8	1906,4	-
Mg	0,780	-	552,3	2329,1	-	1696,9	5922,3
Ca	1,051	-	816	1912,9	-	1596,4	4937,1
Sr	1,176	-	843	1774,4	-	1553,7	4548,6
Ba	1,395	-	868	1649,3	-	1483,9	4198,3

Сильное различие в значениях $U_{кр.}$, рассчитанных по урав. Капустинского и по циклу Б-Г указывает о доминирующей роли ковалентной связи в молекулах $M_3(AlH_6)_2$ элементов II А группы ТХЭ.

Анализ сведений о известных и полученных значениях $U_{кр.}$ и $\Delta_f H_{298}^0$ комплексных боро- и алюмогидридов элементов IA и II А групп (таблицы 26-31) позволяет заключить:

1. значения $U_{кр.}$ боро- и алюмогидридов изученных элементов высоки и по порядку приближаются к соответствующим значениям для галогенидов и бинарных гидридов этих металлов, а у M_3AlH_6 - $U_{кр.}$ на много больше;
2. энергия кристаллической решётки комплексных гидридов, равно как и фторидов и бинарных гидридов, уменьшается с возрастанием порядкового номера и радиуса катиона (рисунок 24);

«экспериментальные» значения энергии кристаллической решётки, полученные из цикла, по термохимическим данным, систематически превышают (на 5-10%) значения, вычисленные по уравнению Капустинского, что указывает на заметный вклад неионных, ковалентной природе химической связи в кристаллической решётке этих соединений.

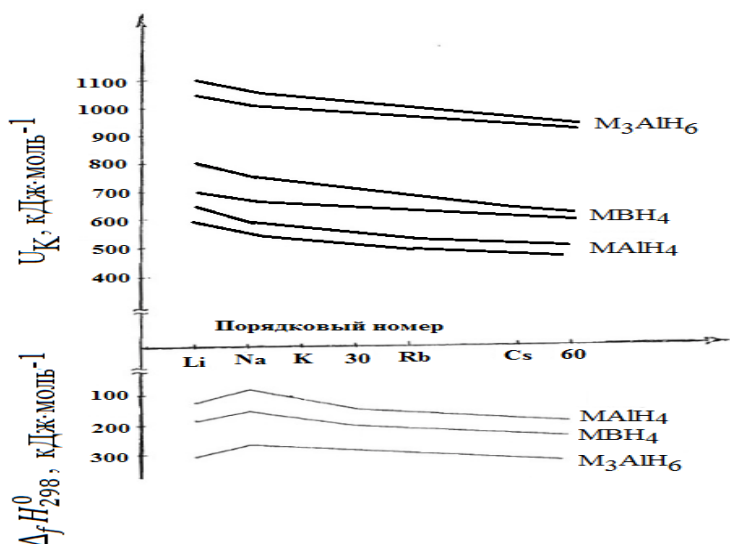


Рисунок 24 – Изменение энтальпии ($-\Delta_f H_{298}^0$) и энергии кристаллической решётки ($U_{кр.}$) для комплексных алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ I А группы от их порядкового номера.

Это различие между значениями $U_{кр.}$ уменьшается с возрастанием порядкового номера катиона, что свидетельствует об увеличении степени ионности связи в комплексных гидридных

соединениях в пределах естественных групп.

Анализ вкладов в энергетический баланс ясно показывает, что в изменении хода значений $\Delta_f H_{298}^0$ соединений $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ и $\text{Be} \rightarrow \text{Ba}$ с гидрид- или другим анионом, главное значение имеет изменение энергии кристаллической решётки.

При образовании боро - и алюмогидридов, доминирующее значение имеет энергия кристаллической решётки. В общем энергетическом балансе контрполяризация внешнесферным катионом упрочняет связь, но для $\text{M}(\text{AlH}_4)_n$ и $\text{M}_3(\text{AlH}_6)_n$ в меньшей степени, чем в случае $\text{M}(\text{BH}_4)_n$. Совпадение результатов в пределах ошибки эксперимента указывает об ионном характере связи в этих соединениях.

Имеющиеся в литературе сведения о термодинамических свойствах борогидридов лантаноидов позволили авторам работ установить 3D – закономерность изменения термодинамических функций $\Delta H^0 - \Delta G^0 - N_0$ борогидридов лантаноидов в зависимости от природы лантаноидов. Сведения о термодинамических свойствах алюмогидридов лантаноидов единичные. Методом разностей нами рассчитаны энтальпии образования и энергия кристаллической решётки (U_k) алюмогидридов лантаноидов по уравнению Капустинского А.Ф. и полуэмпирическим методом Полуэктова Н.С. В качестве сравниваемого ряда использованы борогидриды лантаноидов.

Расчёт $U_{кр.}$ алюмогидридов лантаноидов полуэмпирическим методом произведён по корреляционному уравнению

$$U_{кр.}(\text{Ln}[\text{AlH}_4]_3) = A(\text{La}[\text{AlH}_4]_3) + \alpha N_f + \beta S + \gamma' L(\text{Ce} - \text{Eu}) \gamma'' L(\text{Tb} - \text{Yb}).$$

Значения коэффициентов уравнения равны $\alpha=9,786$; $\beta=0,706$; $\gamma' = -0,672$ и $\gamma'' = -0,674$.

Полученные взаимосогласованные данные по $U_{кр.}$ и, впервые, полученные данные по энтальпии образования ($\Delta_f H$) алюмогидридов лантаноидов приведены в таблице 32.

Таблица 32 - Вычисленные значения ЭКР ($U_{кр.,кДж/моль}$) и $\Delta_f H$ алюмогидридов лантаноидов - $\text{Ln}(\text{AlH}_4)_3$

Ln	U _{кр.}			-ΔfH'	Ln	U _{кр.}			-ΔfH'
	P-1	P-2				P-1	P-2		
Лантаноиды цериевой подгруппы					Лантаноиды иттриевой подгруппы				
La(AlH ₄) ₃	3406	3406	258	248	Gd(AlH ₄) ₃	3477	3477	334	219
Ce(AlH ₄) ₃	3422	3424	330	239	Tb(AlH ₄) ₃	3493	3494	389	182
Pr(AlH ₄) ₃	3438	3433	381	223	Dy(AlH ₄) ₃	3501	3502	422	156
Nd(AlH ₄) ₃	3445	3442	403	212	Ho(AlH ₄) ₃	3510	3511	447	138
Pm(AlH ₄) ₃	3453	3452	415	217	Er(AlH ₄) ₃	3518	3520	465	133
Sm(AlH ₄) ₃	3461	3463	409	223	Tm(AlH ₄) ₃	3526	3531	473	60
Eu(AlH ₄) ₃	3469	3469	433	115	Yb(AlH ₄) ₃	3438	3488	569	-36
					Lu(AlH ₄) ₃	3543	3543	456	166

Для оценки энтальпии образования алюмогидридов лантаноидов нами использованы методы сравнительного расчёта и разностей. Расчёт произведён следующим образом. Рассчитано разность между энергиями кристаллической решётке боро - и алюмогидридов по формуле $\Delta(U'_{кр.} - U_{кр.})^*$. Допущено, что эта разность сохраняется и для энтальпии образования этих соединений. Тогда энтальпию образования алюмогидрида лантаноидов можно оценить по формуле $\Delta_f H' = \Delta_f H_{(БГ)} - \Delta(U'_{кр.} - U_{кр.})^*$.

Рассчитанные, таким образом, U_k и энтальпия образования алюмогидридов лантаноидов позволили установить закономерность их изменения в зависимости от природы металла для всего ряда лантаноидов (рисунки 25; 26).

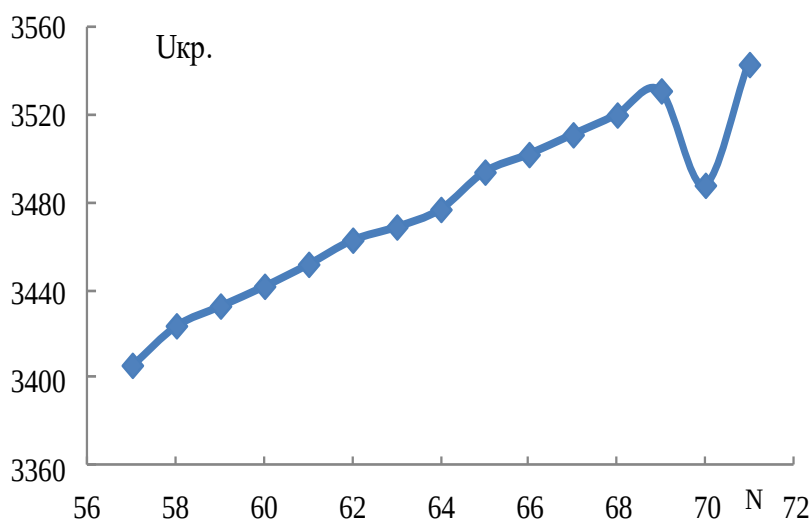


Рисунок 25 - Изменения $U_{кр.}$ для алюмогидридов в зависимости от порядковых номеров (N) лантаноида.

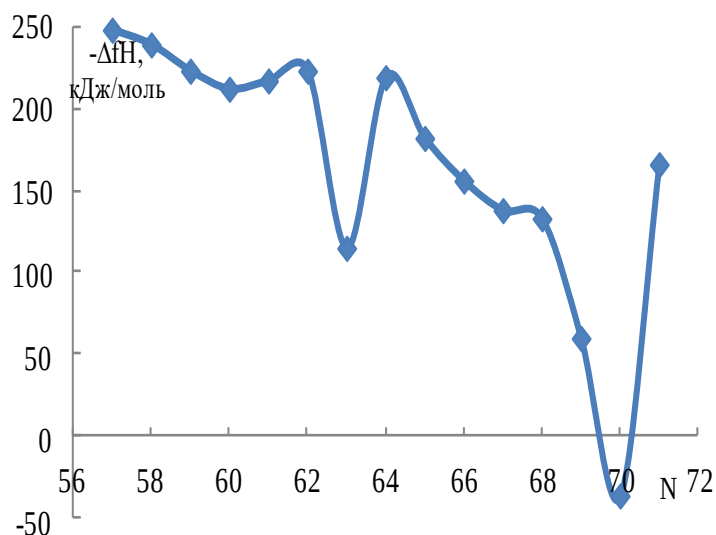


Рисунок 26 - Изменение величин энтальпии образования для алюмогидридов от порядковых номеров (N) лантаноидов.

Обобщённые в диссертационной работе наиболее полные и взаимосогласованные сведения о термодинамических характеристиках - энтальпии образования гидридных соединений элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ позволили установить закономерности изменения их в пределах групп. Проведено математическое моделирование закономерностей по стандартной программе MICROSOFT EXCEL.

На основе обобщённых сведений о термодинамических свойствах бинарных гидридов для элементов IA и IIA групп и лантаноидов - (II), (III) установлены закономерности их изменения в зависимости от природы катионов в пределах групп. С учётом их особенностей проведено математическое моделирование закономерностей.

Полученные математические уравнения приведены в таблице 33. При проведении расчётов не учитывались величины термодинамических характеристик гидридов типичных элементов Li, Na (для гидридов элементов IA группы), Be и Mg (для гидридов элементов IIA группы) и европия и иттербия (для гидридов лантаноидов), так как они выпадают из общих закономерностей характерных для каждой группы гидридов.

Таблица 33 – Математические уравнения, характеризующие закономерности изменения термодинамических характеристик для бинарных гидридов с элементами ТХЭ I А, IIА групп и лантаноидами в зависимости от порядковых номеров элементов

МНх	Свойств	Вид уравнения	R ²
K,Rb,Cs	-Δ _f H	$y = 0,0112x^2 - 0,9341x + 71,523$	1,00
	S	$y = -0,0197x^2 + 2,064x + 16,395$	0,98
Ca, Sr,Ba	-Δ _f H	$y = -0,0003x^3 + 0,0441x^2 + 1,6299x + 194,3$	1,00
	S	$y = -0,0053x^2 + 0,9914x + 23,255$	0,98
Ряд 1	-Δ _f H	$y = -23,64x^2 + 562,58x - 3271,5$	1,00
Ряд 2	-Δ _f H	$y = -49,38x^2 + 5604,2x - 158802$	1,00
LnH ₂ (а)	-Δ _f H	$y = -0,7093x^2 + 86,11x - 2402,7$	1,00
LnH ₂ (б)	-Δ _f H	$y = -1,9272x^2 + 260,46x - 8572,4$	1,00
LnH ₃ (а)	ΔH _{разл.}	$y = 0,3389x^3 - 60,263x^2 + 3573,1x - 70597$	1,00
	T _{разл.} , К	$Y = 9,5179x^2 - 1166,5x + 36181$	0,96
LnH ₃ (б)	ΔH _{разл.}	$y = -0,3436x^2 + 50,417x - 1756,7$	1,00
	T _{разл.} , К	$Y = 0,0867x^2 - 3,2396x + 479,61$	0,96
NaH→MgH ₂ →AlH ₃	-Δ _f H	$y = -23,64x^2 + 562,58x - 3271,5$	1,00
CsH→BaH ₂ →LnH ₂	-Δ _f H	$y = -49,38x^2 + 5604,2x - 158802$	1,00
Примечание: у – свойства гидридов; х – порядковый номер М; R ² – степень достоверности; тип тренда – полиномиальная; (а) – лантаниды цериевой, (б) – иттриевой подгрупп.			

Обобщённые сведения об энтальпии образования боро – и алюмогидридов элементов IА, IIА групп, и борогидридов лантаноидов позволили составить математические модели закономерности их изменения в зависимости от природы металлов (таблица 34).

Таблица 34. – Математические уравнения, характеризующие закономерности изменения термодинамических характеристик для комплексных алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ I А, IIА групп и лантаноидами в зависимости от порядковых номеров элементов

Металлы	Свой-ство	Вид уравнения	Тип тренда	R ²
M(BH ₄) _n (где n=1,2,3)				
K,Rb,Cs	-Δ _f H	$Y = -0,0093x^2 + 0,7407x + 228,27$	Полином	1,00
Li,Na, K,Rb,Cs	U _{кр.}	$Y = -63,11\ln(x) + 856,47$	Логарифм	0,99
Ca, Sr,Ba	-Δ _f H	$Y = 49,722\ln(9x) + 187,34$	Логарифм	1,00
Mg, Ca, Sr,Ba	U _{кр.}	$Y = -0,0414x^3 + 4,3944x^2 - 147,02x + 3570$	полином	1,00
Ln -цериевые	-Δ _f H	$Y = -6,875x^2 + 842,01x - 25148$	полином	0,99
	U _{кр.}	$Y = -10,357x^2 + 1272,8x - 35233$	полином	1,00

Ln -иттриевые	$-\Delta_f H$	$Y=198,38e^{0,0162x}$	экспоненциаль	0,98
	$U_{кр.}$	$Y=-5,5499x^2+775,52x-23085$	полином	1,00
M(AlH ₄) _n (где n=1,2,3)				
K,Rb,Cs	$-\Delta_f H$	$Y=0,3611x+156,97$	линейная	1,00
Li,Na,K,Rb,Cs	$U_{кр.}$	$Y=0,0843x^2-8,3594x+660,03$	полином	1,00
Ca, Sr,Ba	$-\Delta_f H$	$Y=0,3333x+296,67$	линейная	0,99
	$U_{кр.}$	$Y=-186,7Ln(x)+2545,8$	Логарифм	0,99
Ln -цериевые	$-\Delta_f H$	$Y=0,6759x^3-117,81x^2+6831,8x-131563$	полином	0,97
	$U_{кр.}$	$Y=1,7459x^3-347,7x^2+23047x-508293$	полином	0,84
Ln -иттриевые	$-\Delta_f H$	$Y=2850,3e^{0,0031x}$	экспоненциаль	0,99
	$U_{кр.}$	$Y=2942,8e^{0,0026x}$	экспоненциаль	0,98
M _m (AlH ₆) _n (где m=1,3; n=1,2)				
K,Rb,Cs	$-\Delta_f H$	$Y=0,5169x+295,74$	линейная	1,00
	$U_{кр.}$	$Y=-0,0276x^3+3,0445x^2-106,86x+2162$	полином	1,00
Ca, Sr,Ba	$-\Delta_f H$	$Y=1,4444x+787,44$	линейная	1,00
	$U_{кр.}$	$Y=-20,528+5341,4$	линейная	1,00
Примечание: y – свойства гидридов; x – порядковый номер M; R ² – степень достоверности.				

ВЫВОДЫ

1. Разработан двухступенчатый способ хлорирования боросиликатного сырья концентрата Ак - Архара с использованием восстановителя – четырёххлористого углерода, составлена принципиальная технологическая схема переработки и определены условия для получения хлорида бора в среде органических растворителей.
2. Разработан двухступенчатый способ и определены условия хлорной переработки местных алюмосиликатных руд - аргиллитов в присутствии четырёххлористого углерода, составлена принципиальная технологическая схема переработки и определены условия для получения эфирата хлорида алюминия.
3. Разработан способ переработки отходов хвостохранилища Табошар г. Бустон и «Карта 1-9» для оксидов РЗМ с последующим их хлорирования для получения борогидридов.
4. Проведено термодинамическое обоснование процессов синтез энергоёмких веществ – боро- и алюмогидридов элементов IA группы ТХЭ на основе местного минерального сырья. Оценена термодинамическая вероятность протекания процессов. Установлено, что во всех процессах доминирующим фактором является энтальпийный фактор. Составлены математические модели закономерностей и изменений термодинамических характеристик процессов получения боро – и алюмогидридов элементов IA группы в зависимости от природы металлов.
5. Установлена химическая схема и определены термодинамические характеристики процессов термического разложения боро и алюмогидридов элементов IA, IIA групп ТХЭ. Установлено, что в зависимости от температуры и равновесных или неравновесных режимов термическое разложение борогидридов лантаноидов протекает по разной схеме с образованием три или гексаборидов лантаноидов.
6. Экспериментальными, полуэмпирическими и расчётными методами получены наиболее полные сведения о термодинамических характеристиках бинарных, комплексных боро -, алюмогидридных соединений элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ. Установлены закономерности их изменения в зависимости от природы металлов в пределах групп ТХЭ.
7. Для бинарных гидридов элементов IA, IIA групп закономерность состоит из двух участков – для типичных элементов (из типичных элементов Li, Na и подгруппы калия – K, Rb, Cs и Fr) и (Be, Mg и подгруппы кальция – Ca, Sr и Ba), соответственно. Среди бинарных гидридов элементов IA с ростом порядкового номера металлов наблюдается уменьшение энтальпии образования, а среди элементов IIA – увеличение данной характеристики при переходе $Be \rightarrow Mg$.
8. Установлено, что закономерность изменения энтальпии образования и энтропии гидридов LnH_2 от природы лантаноидов имеет тенденцию к росту в пределах группы. График имеет сложный характер с проявлением «тетраэффект»-а и разные цериевой и иттриевой подгрупп лантаноидов.
9. Закономерности изменения температуры и энтальпии процесса разложения гидридов LnH_3 от природы лантаноидов имеют идентичный характер с проявлением «тетраэффект»-а и отличающимися для цериевой и иттриевой подгрупп лантаноидов.
10. Закономерности изменения энтальпии образования алюмогидридов $M(AlH_4)_n$ (где M – элементы IA и IIA групп) состоят из двух участков. Первый участок соответствует гидридам Li, Na и Be, Mg. Второй – соответствует подгруппам калия и кальция, имеющие большее значение энтальпии образования гидридов. Аналогичный ход в изменении энтальпии образования наблюдается для борогидридов элементов IIA группы ТХЭ.
11. Для алюмогидридов типа M_3AlH_6 максимальное значение энтальпии образования имеет Li_3AlH_6 и минимальное у Na_3AlH_6 с ростом для подгруппы калия. Аналогичный график в изменении свойств наблюдается и для борогидридов элементов IA группы ТХЭ. Появление виртуальных d-орбиталей у атома алюминия усиливает способности его к увеличению координационного числа и образованию алюмогидридных комплексов типа M_3AlH_6 , которые более устойчивы, чем $MAlH_4$.
12. На основе известных значений энтальпии образования и энергии кристаллической решетки борогидридов лантаноидов рассчитаны впервые, аналогичные характеристики алюмогидридов лантаноидов. Расчёт произведен по уравнению Капустинского и полуэмпирическим методом Н.С.

Полужктова. Установлена закономерность изменения термодинамических характеристик алюмогидридов лантаноидов от порядкового номера металла с проявлением «тетраэфект»-а. Составлены математические модели закономерности изменения термодинамических характеристик гидридных соединений элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ.

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработанные технологии хлорирования могут быть использованы для комплексной переработки местных минеральных руд и извлечению полезных продуктов.

Обобщённые относительно полные сведения по термодинамическим свойствам энергоёмких веществ – боро- и алюмогидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп таблицы химических элементов носят фундаментальный характер и пополняют банк термодинамических величин новыми данными.

Математические модели установленных закономерностей изменения термодинамических характеристик энергоёмких веществ позволяют научно обоснованному подбору и более широкому применению гидридов.

Полученные результаты работы применены в научных разработках Института химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана, Агентстве по ХБРЯ безопасности НАНТ и в учебном процессе ТНУ, ТТУ им. академика М.С. Осими и других вузах (имеются акты внедрения). Результаты могут быть полезными в соответствующих подразделениях и секторах промышленности Республики Таджикистан.

Публикации научных работ по теме диссертации:

Статьи в рецензируемых журналах ВАК при Президенте РТ:

- [1-А]. Бадалов А.Б. Исследование процессов десольвации термического разложения и термодинамические свойства алюмогидридов магния / А.Б. Бадалов, М. Икромов, Д.Т.Исоев, М.С. Исломов // Докл. АН.РТ.- Душанбе. 1997. - №11-12. - С. 68-72
- [2-А]. Б.А. Гафуров Закономерности изменения термодинамических характеристик хлоридов, бромидов и иодидов 3d-эле-ментов (ii) / Б.А. Гафуров, С. Насриддинов, Д.Т. Исозода, Н.А. Ашуров, А. Бадалов // Вестник Бохтарского ГУ им. Н. Хусрав (науч. журн.) Серия естест. наук. Бохтар. 2019. - №2/2 (63). - С. 60-65.
- [3-А]. Бадалов А.Б. Моделирование закономерностей изменения термодинамических свойств боргидридов лантаноидов / А.Б. Бадалов, Ф.А. Хамидов, Д.Т. Исозода, Д.Н. Эшов, У.М. Мирсаидзода // Известия НАНТ, отд. физико-матем., хим., геол. и техн. Наук. Душанбе.2021. - №4 (185), 2021, ISSN 0002 – 3485. - С. 60-65.
- [4-А]. Исозода Д.Т. Энергетические и термодинамические характеристики алюмогидридов IA и IIA групп и лантаноидов / Д.Т. Исозода, А. Бадалов, У.М.Мирсаидов, Б.А Гафуров, М.А Болтаев // Вестник БГУ им. Носира Хусрава Серия естественных наук. Бохтар. 2021. - № 2/493). - С. 65-69.
- [5-А]. Исозода Д.Т. Термодинамическое обоснование процессов получения боргидридов элементов IA-группы из местных Таджикистана / Д.Т. Исозода, О.А. Азизов, И. Мирсаидзода, А. Бадалов // Известия НАНТ, отд. физико-матем., хим., геол. и техн. наук. Душанбе. 2022. - №2 (187), 2022, ISSN 2791 – 2337. - С. 90-97.
- [6-А]. Исозода Д.Т. Изменения энтальпии образований и энергия кристаллической решетки боргидридов щелочных и щелочноземельных металлов от порядкового номера / Д.Т. Исозода // Вестник БГУ им. НосираХусрава. Серия естественных наук. Бохтар. 2022. - №2/1 (96). – С. 55-59.
- [7-А]. Исозода Д.Т. Изменения энергия кристаллической решетки комплексных соединений алюмогидридов щелочных и щелочноземельных металлов от радиуса катиона / Д.Т. Исозода // Вестник педагогического университета. Серия естественных наук. Душанбе. 2022. - №2 (14). – С. 98-102. ISSN 2207-9996
- [8-А]. Исозода Д.Т. Термодинамический анализ процессов получения тетрагидроалюминатов щелочных металлов из местных руд Таджикистана / Д.Т. Исозода // Политехнический вестник. Серия «Инженерные исследования». Душанбе 2022. - №1(57) 2022. ISSN 2520-2227. – С.102-106.

[9-А]. Азизов О.А. Получение энергоёмких веществ из местных алюмосиликатных руд / О.А. Азизов, Д.Т. Исозода, И. Мирсаидзода // Известия НАНТ, отд. физико-матем., хим., геол. и техн. наук. Душанбе. 2022. - № 3(188) – С.113-118.

[10-А]. Хамидов Ф.А. Системный анализ термодинамических свойств бинарных гидридов s-элементов, лантаноидов (II) и моделирование закономерности их изменения / Ф.А. Хамидов, М.Ю.Акрамов Д.Н. Эшов, Д.Т. Исозода, А. Бадалов // Известия НАНТ, отд. физико-матем., хим., геол. и техн. Наук. Душанбе. 2022. - №1 (186), 2022, ISSN 2791-2337. - С. 78-87.

[11-А]. Д.Т. Исозода Термодинамические характеристики бинарных гидридов щелочных и щелочноземельных металлов / Д.Т. Исозода // Вестник педагогического университета. Серия естественных наук. Душанбе. 2022. - №4 (16). – С. 98-102. ISSN 2207-9996

[12-А]. Д.Т. Исозода Физико-химическое свойство водородосодержащее энергоёмкие вещества-боро-и алюмогидриды металлов IA и IIA групп // Д.Т. Исозода // Вестник ДД. Бохтар. 2023.

[13-А]. Д.Т. Исозода Системный анализ термодинамических свойств бинарных гидридов S-элементов и их моделирование / Д.Т. Исозода // Вестник ДДДангара. Серия естественных наук. Дангара 2022. №3 (21)2022. ISSN 2410-4221-С.12-17.

[14-А]. Д.Т. Исозода Математическое моделирование закономерности изменения термодинамических характеристик бинарных гидридов лантаноидов (II) и (III) / Д.Т. Исозода // Вестник ДДДангара. Серия естественных наук. Дангара 2023. №1 (23), ISSN 2410-4221-С.7-13.

[15-А]. Д.Т. Исозода Сравнительный анализ термодинамических характеристик алюмогидридов лантаноидов / Д.Т. Исозода // Политехнический вестник. Серия «Инженерные исследования». Душанбе 2023.-№1(61) 2023. ISSN 2520-2227. – С. 107-109.

Научные статьи и тезисы, опубликованные в сборниках и других изданиях:

[16-А]. Бадалов А.Б. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики алюмогидридов щелочных металлов / А.Б. Бадалов, М. Икромов, М.С. Исломов, Д.Т. Исоев // Международная конференция «Водородная обработка материалов» «ВОМ»-98. – Донецк. 1998. С. 111.

[17-А]. Бадалов А.Б. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики бинарных гидридов щелочных металлов / А.Б. Бадалов, К.Н. Назаров, Д.Т.Исоев, Д. Табаров, Д. Шарипов // Материалы юбилейной научн.конф. посвящ. 95 – летию акад. А.Н. РТ В.И.Никитина. – Душанбе. 1997С.

[18-А]. Бадалов А.Б. Табадулоти ҳароратӣ ва ҳосиятҳои термодинамикӣ гидридҳои комплекси бор ва алюминий / А.Б. Бадалов, М. Икромов, Д.Т.Исоев, М.С. Исломов // Тез.докл.межд.науч.конф. «Физика конденсированных сред» ТГНУ. – Душанбе. 1997.- С.

[19-А]. Бадалов А.Б. Кинетические особенности термического разложения тетра – гекса алюмогидридов и гидроксида калия / А.Б. Бадалов, М. Икромов, Д.Т.Исоев, М.С. Исломов // Материалы юбилейной научн.конф. посвящ. 95 – летию акад. А.Н. РТ В.И.Никитина. – Душанбе. 1997. - С.

[21-А]. Мирсаидов У.М. Гидроген манбаи энергетикӣ ва аҳамияти экологии он / У. Мирсаидов, М. Икромов, Д.Т.Исоев, Б. Гафуров // Материалы науч.практич.конф. проблемы национ.един. в Таджикистане. - Курган – Тюбе. 1997. - С.

[22-А]. Бадалов А.Б. Манбаҳои энергетикӣ ва истифодаи онҳо дар Тоҷикистон / А.Б. Бадалов, М. Икромов, Д.Т.Исоев, Б. Гафуров // Материалы науч.практич.конф. проблемы национ.един. в Таджикистане. - Курган – Тюбе. 1997. - С.

[23-А]. . Бадалов А.Б. Оценка теплоемкости тетра- и гексагидроалюминатов элементов IIA группы / А.Б. Бадалов, М. Исломов, Д.Т.Исоев, Нуриддинов. Ф.Х. Хакимов // Тезисы докл. международ. науч.конф. «Химия и проблемы экологии» ТТУ. – Душанбе. 1998. С.19.

[24-А]. У. Мирсаидов, Термодинамические свойства тетрагидридоборатов элементов IA подгруппы / У. Мирсаидов, А.Б. Бадалов, М. Икромов, Б. Гафуров, Д.Т.Исоев // Тезисы докл. международ. науч.конф. «Химия и проблемы экологии» ТТУ. – Душанбе. 1998. Ч. II. – С.40.

[25-А]. А.Б. Бадалов, Энергия кристаллической решетки и природа химической связи тетра- и гексагидридо-алюминатов щелочных металлов / А.Б. Бадалов, У. Мирсаидов, Д.Т.Исоев З.В.

- Кобулиев, С. Одинаев // Тезисы. докл. международ. науч. конф. «Химия и проблемы экологии» ТТУ. - Душанбе. 1998. - ч. II. - С. 42.
- [26-А]. . Бадалов А.Б. Перспективы водородной энергетики в горных условиях Таджикистана / А.Б. Бадалов, У. Мирсаидов, М. Икромов, М. Исломова, З.В. Д.Т.Исоев, Кобулиев, Х.С. Одинаев // Международ. науч. конф. «Горные регионы Центральной Азии. Проблемы устойчивого развития». - Душанбе. 1999. – С. 211-212.
- [27-А]. . Бадалов А.Б. Термодинамические свойства координационных боро- и алюмогидридных соединений элементов I А-III А периодической системы / А.Б. Бадалов, М. Икромов, М. Исломова, Б. Гафуров, Д.Т. Исоев, Х.С. Одинаев, З.В. Кобулиев // Межвузов. сб. науч. Трудов «Коорд. соедин. и аспекты их применения», ТГНУ. - Душанбе. 1999. - №.3 – С. 62-65.
- [28-А]. . Бадалов А.Б. Определение энергии кристаллической решетки комплексных алюмогидридов щелочных металлов / А.Б. Бадалов, Д.Т. Исоев, Ш. Мирзоева, Х.А. Зоиров // Материалы юбилейной науч. -практ. Конф., посвящ. 40-летию хим.фак-та ТГНУ. – Душанбе. 1999. - С. 48-49.
- [29-А]. Исоев Д.Т. Анализ термической устойчивости комплексных алюмогидридов элементов I А и II А групп / Д.Т. Исоев, М. Исломова, А.Б. Бадалов, Б.А. Гафуров, М. Икромов // Материалы юбилейной науч. -практ. Конф., посвящ. 40-летию хим.фак-та ТГНУ. – Душанбе. 1999. - С. 49-50.
- [30-А]. . Бадалов А.Б. Термические и термодинамические характеристики тетра- и гекса-гидроалюминатов и тетрагидроборатов рубидия и цезия / А.Б. Бадалов, М. Икромов, Б. Гафуров, Д.Т. Исоев // Тез. докл. Международ. Конф. «Благородные и редкие металлы». – Донецк. 2000. - С. 261.
- [31-А]. Исломова М.С. Синтез и свойства тетрагидроалюминатов бериллия, магния, кальция / М.С. Исломова, Д.Т.Исоев, С.Ф. Рачабов // Конф. молодых ученых «Химия в нвчвре XXI –века посвяща. 80-летию акад. М.С.Осими. – Душанбе. 2000. - С.
- [32-А]. Исломова М.С. Сравнительный анализ термодинамических свойств комплексных гидроалюминатов и гидрооборотов I А и II А групп / М.С. Исломова, Д.Т.Исоев, Б.А. Гафуров // Конф. молодых ученых «Химия в нвчвре XXI –века посвяща. 80-летию акад. М.С.Осими. – Душанбе. 2000. - С.
- [33-А]. Исломова М.С. Термические и термодинамические свойства бинарных боро и комплексных боро и алюмогидридов щелочных металлов / М.С. Исломов, Д.Т. Исоев, С.Ф. Рачабов // Получение гексаборидов щёлочноземельных и редкоземельных металлов из энергоёмких веществ / Ф.А. Назаров, Ф.А.Хамидов, Ё. Кудратуллоев // XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». Душанбе. - С.
- [34-А]. Бадалов, А.Б. Водородная энергетика: термическая устойчивость и термодинамическая характеристика гидридных соединений элементов I А и II А подгр / А.Б. Бадалов, М.С. Исломова, Д.Т. Исоев, М. Икромов, Б.А. Гафуров // Материал научного симпозиума «Актуальные проблемы спектроскопии» ТГНУ. – Душанбе. 2001. - С. 66-68.
- [35-А]. Бадалов, А.Б. Термические и термодинамические характеристики гидридных соединений щелочных металлов / А.Б. Бадалов, М.С. Исломов, Д.Т. Исоев, М. Икромов, Б. А. Гафуров // Материал научного симпозиума «Актуальные проблемы спектроскопии» ТГНУ. – Душанбе. 2001. - С. 69-71.
- [36-А]. Бадалов А.Б. Проявление «Тетрад эффекта» в термодинамических свойствах боргидридов лантанидов / А.Б. Бадалов, М. Болтаев, М. Икромов, Б. Гафуров, Х. Зоиров, , Д.Т.Исоев, // Материалы 6 нумановских чтений. Душанбе. 2009. – С.
- [37-А]. Бадалов А.Б. Возобновляемые источники энергии. Водородная энергетика: водород универсальный энергоноситель и аккумулятор энергии / А.Б. Бадалов, Б.А. Гафуров, Р.А. Джалилов, Ш.Х. Пирова, Д.Т.Исоев // Материалы респ. Научно – практ. Конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» ТТУ. - Душанбе. 2009.С. 33–35.
- [38-А]. Бадалов А.Б. Водородная энергетика: состояние и перспективы развития / А.Б. Бадалов, Д.Т. Исоев, Б.А. Гафуров, Р.А. Джалилов, Ш.Х. Пирова, И.Х. Халилов // Матер.респуб.Научно-практ.Конф. «Состояния и будущее энергетики Таджикистана» ТТУ. Душанбе, 2009. – С. 75-79.

- [39-A]. Бадалов А.Б. Энергия кристаллической решетки и природа химической связи гексагидридо-алюминатов элементов II-а группы / А.Б. Бадалов, У.М. Мирсаидов, Д.Т. Исов, Х.Х. Назаров // Материалы респуб.научно-практ.конф. «Наука и строительное образование на современном этапе» - ТТУ. Душанбе. 2011. - С.21-23.
- [40-A]. Бадалов А.Б. Энергия кристаллической решетки и природа химической связи гексагидроалюминатов элементов IА групп / А.Б. Бадалов, Д.Т. Исов, У.М. Мирсаидов, Х.Х. Назаров // Конференсияи ҷумҳуриявии илмӣ-амалии «Илм ва таълимоти сохтмонӣ дар замони муосир» бахшида ба 20-солагии истиқлолияти давлатии ҶТ. ДТТ. Душанбе. 2011. – С.26-28.
- [41-A]. Бадалов А.Б. Энергия кристаллической решетки комплексных тетрагидроалюминатов лантаноидов / А.Б. Бадалов, Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, Х. Насруллоев, Д.Т. Исов // Материалы Респуб. научно-практ. конф. «Соврем. проблемы химии, химической технологии и металлургии» ТТУ. Душанбе. 2011. - С.27-29.
- [42-A]. Бадалов А.Б. Энергетический почность кристаллической решеткий гидридных соединений / А.Б. Бадалов, У.М. Мирсаидов, Д.Т. Исов, Х.Х. Назаров // Конференсияи байналмилалӣ дар мавзӯи «Кимиёи ҳосилаҳои глисерин тавлиф ҳосиятҳо ва ҷабҳаҳои истифодаи онҳо» бахшида ба соли байналмилалии кимиё ДМТ. Душанбе. 2011. - С. .
- [43-A]. Исов Д.Т. Энергетические характеристики гексагидроалюминатов IА группы / Д.Т. Исов, А.Б. Бадалов // Республиканская научно – практ. конферен. «Кординатсионная химия и его значения в развитии народного хозяйство» с международным участием посвященная памяти дхн., профессора Юсупова З.Н - ДМТ. Душанбе. 2011. - С.26-27.
- [44-A]. Исов Д.Т. Термодинамический и энергетический характеристики тетра гидроалюмината стронция / Д.Т. Исов, А.Б. Бадалов //Восьмой международной теплофизической школы 8-13 октября 2012г. Таджикистан «Теплофизические исследования и измерения в энерго-и ресурсосбережении при контроле и управлении качеством процессов, продукции и услуг». Душанбе. 2012. - С.123-127.
- [45-A]. Бадалов А.Б. Энергетические характеристики боро-гидридов лантаноидов / А.Б. Бадалов Б.А. Гафуров, Д. Насруллоева, У. Мирсаидов, М. Исмолова, Д.Т. Исов // Матер.6-й междунар. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования»(ТТУ). Душанбе. 2012. ч.2. – С.136.
- [46-A]. Бадалов А.Б. Расчет энтальпий образования тетра и гексагидро алюминатов калия по результатам калориметрическихиследование / А.Б. Бадалов, Д.Т. Исов // Конференсияи илмӣ методи ҷумҳуриявӣ дар мавзӯи «Проблемаҳои муосири илмҳои табиӣ- математика ва тайёри касбии муаллимон» (ДДОТ). Душанбе. 2013. – С.
- [47-A]. Бадалов А.Б. Термический разложения и энергетический характеристики тетрагидроалюмината стронция / А.Б. Бадалов, Д.Т. Исов, Х.Х. Назаров // 14 -Международный конференция по термическому анализу икалориметрии в России (RTAC-2013). Санкт-Петербург. 2013. - С. 370 - 371.
- [48-A]. Бадалов А.Б. Термолиз гексагидридоалюминат калия / А.Б. Бадалов, Д.Т. Исов, Х.Х. Назаров // Матер.9-ой Межд. теплофиз-й шк. «Тепло-физические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделий». Душанбе. 2014. - С.253-257.
- [49-A]. Isoev D.T. Termois of borgidrid and terrahydroaluminate of srontiumm / D.T. Isoev., A. Badalov, Kh. Nazarov // International conference: “Termophysical and mechanical properties of advanced materials and 4th rostocker international symposium: “Termophysical properties for technical thermodynamics”. Боку-2015. – С.79 .
- [50-A]. Бадалов А.Б. Кинетические особенности процесса термического разложения гидридных соединений калия / А.Б. Бадалов, Ф.Дж. Саломов, З. Низомов, Д.Т. Исов // Матер.4-й межд.н./пр. конф. «Наука–основа инновационного развития» (ТНУ). Душанбе. 2019. - С. 292-296.
- [51-A]. Бадалов А.Б. Закономерности изменения термодинамических характеристик бинарных гидридов элементов 2А группы / А.Б. Бадалов, И.У. Мирсаидов, Б.А. Гафуров, Д.Т. Исов // Материалы ммеждународной научно-практической конференции (ТТУ им. акад. М.С. Осими). Душанбе. 2019. - С. 132-135.

- [52-А]. Мирсаидов И.У. Процессы дегидратации и термического разложения кристаллогидрата уранилацетата / И.У.Мирсаидов, Ф.Д. Саломов, З. Низомов, А. Бадалов, Д.Т. Исов // Маводи конф. Чумх. Илмӣ амалӣ “Муаммоҳои физикаи муосир дар раванди саноаткунонии Ҷумҳурии Тоҷикистон”. Хучанд. 2020. - С.33-35.
- [53-А]. Мирсаидов У.М. Синтез, свойства и химические превращения комплексных гидридов металлов / У.М. Мирсаидов, О.А. Азизов, А. Бадалов, Д.Т. Исов // Матер. респ. н/пр конф. «Современные проблемы развития природоведческих (естественных) наук: перспективы дальнейшего развития» (с участием СНГ). Бохтар. 2021. - С. 6-9.
- [54-А]. Бадалов А.Б. Моделный синтез AlH_3 через бинарные гидриды щёлочноземельных металлов с аутоиницированием / А.Б. Бадалов, О.А. Азизов, Ф. А. Хамидов, Д.Т. Исов // Матер. респ. н/пр конф. «Современные проблемы развития природоведческих (естественных) наук: перспективы дальнейшего развития» (с участием СНГ). Бохтар. 2021. - С. 24-26.
- [55-А]. Хамидов Ф.А. Термодинамическая оценка сульфатов и перхлоратов актинидов / Ф.А. Хамидов, Д.Н. Эшов, А. Бадалов, И. Мирсаидова // XVI Нумановские чтения достижение химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан Посвященной 75 - летию Института химии имени В.И. Никитина и 40- летию лаборатории “Коррозионостойкие материалы”. Душанбе. 2021. – С. 53 .
- [56-А]. Хамидов Ф.А. Закономерности изменения термодинамических свойств хлоридов и нитратов актиноидов / Ф.А. Хамидов, Д.Н. Эшов, А. Бадалов, И. Мирсаидова // XVI Нумановские чтения достижение химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан Посвященной 75 - летию Института химии имени В.И. Никитина и 40- летию лаборатории “Коррозионостойкие материалы”. Душанбе. 2021.
- [57-А]. Исозода, Д.Т. Термодинамические свойства борогидридов лантанидов / Д.Т. Исозода, У. Мирсаидов, А. Бадалов // II International Scientific and Practical Conference GLOBAL AND REGIONAL ASPECTS OF SUSTAINABLE DEVELOPMENT. Denmark. 2021. – С.140 .
- [58-А]. Хамидов Ф.А. Системный анализ термодинамических характеристик бинарных гидридов s – элементов / Ф. А. Хамидов У. Мирсаидов, А. Бадалов // Матер. междуна. н/пр. конф. ТТУ им.акад. М.С. Осими «Технические науки и инженерное образование для устойчивого развития». Душанбе. 2021. - ч 1. - С. 126-130.
- [59-А]. Бадалов А.Б. Энергия кристаллических решетки гидридных соединений / А.Б. Бадалов, Д.Т. Исов, М.А. Болтаев // Вестник КГУ им. НосираХусрава. Курган-Тюбе. - 2014. – №3(29) 2014. – С.14-16 .
- [60-А]. Мирсаидов У.М. Исследования в области водородной энергетике в Таджикистане / У.М. Мирсаидов, А.Бадалов, Д.Т. Исов // Региональные конференции «Перспективы развития возобновляемой энергетики в странах Центральной Азии». Душанбе. 2022. – С. .
- [61-А]. Исозода, Д.Т. Эмомалӣ Раҳмон и развитие зелёной энергетики в Таджикистане / Д.Т. Исозода, А.А.Ализода // Международной научнопрактической Конференции, посвященное 25-летию дня Национального единства, 23–24 июня 2022 «Политическая школа лидера нации». Бохтар. 2022. – С.237-242.
- [62-А]. Эшов Дж.Н. О синтезе боридов редкоземельных металлов / Дж.Н.Эшов, С.Содиров, В.Я. Саидов, У.М. Мирсаидов, Д.Т. Исозода // XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». Душанбе. 2022. – С.46.
- [63-А]. Азизов О.А Поиск и оценка возможности получения энергоёмких веществ из боросиликатных руд / О.А. Азизов, Д.Т. Исозода Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, А.П. Тагоев // XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». Душанбе. 2022. – С. 30.
- [64-А]. Мирсаидов У.М. Проблемы водородной энергетике в Таджикистане: перспективы и развитие / У.М. Мирсаидов, А. Б. Бадалов, Д.Т. Исозода, О.А. Азизов // XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». Душанбе. 2022. – С. 9-10 .

- [65-А]. Исозода, Д.Т. Технологические аспекты получения энергоёмких веществ из бор и алюмосиликатных руд Таджикистана/Д.Т. Исозода, О.А. Азизов, С. Садиров, Т. Холматов, Д.А. Солиев//XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». Душанбе. 2022. – С. 41.
- [66-А]. Исозода, Д.Т. Получение гексаборидов щёлочноземельных и редкоземельных металлов из энергоёмких веществ / Д.Т. Исозода, Ф.А. Назаров, Ф.А.Хамидов, Ё. Кудратуллоев // XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». Душанбе.
- [67-А]. Исозода Д.Т. Синтез три-и гексаборидов редкоземельных металлов / Д.Т. Исозода, В.Я. Саидов, У.М. Мирсаидов, // 2-я международная научно-практическая конференция «редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» памяти академика Н.П. Сажина (РЕДМЕТ-2022). Москва. 2022. – С.33-34.
- [68-А]. Мирсаидов У.М. Развитие и перспектива зелёной энергетики в Таджикистане / У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, Д.Т. Исозода // Республиканская научно - практической конференции (III-годовая) ГОУ ХГМУ, посвященная 30-летию XVI-ой сессии Верховного Совета Республики Таджикистан. Дангара. 2022. – С. 427 .
- [69-А]. Исозода Д.Т. Новый подход при получении борогидрида натрия / Д.Т. Исозода , А. Б. Бадалов, О.А. Азизов // Республиканская научно - практической конференции (III-годовая) ГОУ ХГМУ, посвященная 30-летию XVI-ой сессии Верховного Совета Республики Таджикистан. Дангара. 2022. – С. 402 .
- [70-А]. Исозода Д.Т. Энергоёмкое вещество из боро-и алюмосиликатных руд Таджикистана / Д.Т. Исозода , А. Б. Бадалов, Э. Замиров // Республиканская научно - практической конференции (III-годовая) ГОУ ХГМУ, посвященная 30-летию XVI-ой сессии Верховного Совета Республики Таджикистан. Дангара. 2022. – С. 402 .
- [71-А]. Исозода Д.Т. Современные аспекты химического аккумуляирования водорода/ Д.Т. Исозода ,О.А. Азизов, У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, А. Шарифов// Респ.науч прак. Конф. «Современное состояние и перспективы физико- химического анализа», ТГПУ, 15-16 март Душанбе, 2023.
- [72-А]. Исозода Д.Т. Синтез борогидрида натрия из борного стекла /Д.Т. Исозода, Ф.А. Назаров О.А. Азизов,Дж. Солиев, А.П. Тагаев// Респ.науч прак. Конф. «Современное состояние и перспективы физико- хим. анализа», ТГПУ, 15-16 март Душанбе, 2023.
- [73-А]. Исозода Д.Т. Термодинамический анализ процессов получения комплексных боро-и алюмогидридов элементов IA группы на основе местных руд./Д.Т. Исозода, И. Мирсаидов, Ф.Д. Саломов, М.А.Шодмонова, А.Бадалов// Респ.науч прак. Конф. «Современное состояние и перспективы физико- химического анализа», ТГПУ, 15-16 март Душанбе, 2023.
- [74-А]. Азизов О.А. Получение энергоёмких веществ из боросиликатных руд /Азизов О.А., Исозода Д.Т., Назаров Ф.А., Курбонов А.С., Тагоев А., Мирсаидов И.// Материалы международной научно-практической конференции «XIII Ломоносовские чтения», посвященной 115-летию академика Бободжона Гафурова (28-29 апреля 2023 года). Часть III. Естественные науки. – Душанбе, 2023. – 132-134с.
- [75-А]. Исозода Д.Т. Синтез термокатодных материалов - гексаборидов лантаноидов из энергоёмких веществ / Исозода Д.Т., Назаров Ф.А., Хамидов Ф.А., Кудратуллоев Ё., Мирсаидов У.М.// Материалы международной научно-практической конференции «XIII Ломоносовские чтения», посвященной 115-летию академика Бободжона Гафурова (28-29 апреля 2023 года). Часть III. Естественные науки. – Душанбе, 2023. – 193-196с.
- [76-А]. Мирсаидов У.М. Перспективы развития исследований в области водородной энергетики в Таджикистане/ Мирсаидов У.М., Бадалов А., Исозода Д.Т., Шарифов А., Шодмонова М.А.// Материалы международной научно – практической конференции: «Инженерные исследования, инновации и инвестиции в области энергетики и промышленности» Институт энергетики Таджикистана, 25 апреля 2023 г.- 10-13 стр.

[77-А]. Мирсаидов У.М. Энергоёмкие вещества для водородной энергетики: термическая стабильность и термодинамические характеристики /Мирсаидов У.М., Исозода Д.Т., Шарифов А., Шодмонова М., Бадалов А.// Материалы межд. научно – практической конференции:«Инженерные исследования, инновации и инвестиции в области энергетики и промышленности» Институт энергетики Таджикистана 25 апреля 2023 г.- 14-17 стр.

[78-А]. Азизов О.А. Гидрид алюминия – эффективный реагент для водородной энергетики и его модельный синтез /Азизов О.А., Мирсаидов У.М., Бадалов А., Исозода Д.Т.// Материалы международной научно – практической конференции:«Инженерные исследования, инновации и инвестиции в области энергетики и промышленности» Институт энергетики Таджикистана 25 апреля 2023 г.- 18-21 стр.

[79-А]. Мирсаидов У.М. Синтез, свойства и химические превращения энергоёмких веществ для водородной энергетики / Мирсаидов У.М., Исозода Д.Т., Бадалов А., Шарифов А., Шодмонова М.А.// Материалы международной научно – практической конференции:«Инженерные исследования, инновации и инвестиции в области энергетики и промышленности» Институт энергетики Таджикистана 25 апреля 2023 г.- 204-207 стр.

Монография

[80-А]. Мирсаидов У.М. Моделированный, механохимический синтез гидридных соединений бора и алюминия и их энергетические, термодинамические характеристики / У.М. Мирсаидов, О.А. Азизов, Д.Т. Исозода, А.Бадалов // Монография.“Дониш”. Душанбе. 2021. – С.96.

Патенты

[81-А]. О.А. Азизов, Д.Т. Исозода, Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, А. Тагоев, И. Мирсаидзода, А. Бадалов. Способ получения энергоёмких веществ из боросиликатных руд. Патент РТ №ТJ 1359 , Заявка № 2201679

[82-А]. Д.Т. Исозода, Ф.А. Назаров, О.А. Азизов, А.П. Тагоев, А.С. Курбонов, Дж.Солиев, У.М. Мирсаидов. Способ получения редкоземельных металлов из урановых отходов Патент РТ №ТJ 1442 , Заявка № 2201724.

АННОТАЦИЯ

на автореферат диссертации Исозода Диловаршоҳ Тарика на тему «Синтез и термодинамические характеристики энергоёмких веществ -гидридов элементов IA, IIА и лантаноидных групп на основе минерального сырья Таджикистана» на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия

Ключевые слова: Водородная энергетика, энергоёмкие вещества, минеральные руды, получение, боро- и алюмогидриды, элементы групп IA,IIА, лантаноиды, термолиз, термодинамические характеристики, системный анализ, закономерности изменения, «тетраэффект», математические модели.

Объектом исследования: боро – и алюмосодержащие минеральные руды Таджикистана, гидридные соединения – бинарные, алюмогидридов элементов IA, IIА лантаноидных групп ТХЭ.

Цель исследования: является разработка эффективного метода получения энергоёмких веществ на основе местного сырья, изучение их физико-химических свойств, определение термодинамических характеристик боро -,алюмогидридов элементов IA, IIА и лантаноидных групп (ТХЭ). Установление закономерностей изменения термодинамических свойств сходных гидридных соединений в пределах групп и их математические модели.

Методы исследования. На всех этапах исследования физико-химических свойств исходных - полупродуктов и конечных продуктов применяли методы РФА, ДТА, ИК-спектроскопии, калориметрии, тензиметрии с мембранным нуль-манометром и другие методы химического анализа. Применены полуэмпирические и расчётные методы определения термодинамических свойств энергоёмких веществ.

Полученные результаты и их новизна: - впервые синтезированы энергоёмкие вещества с использованием в качестве исходного сырья боро- и алюмосиликатные руды Таджикистана;

- установлен механизм протекания процессов получения комплексных боро – алюмогидридов, гидридов элементов IA, IIА и лантаноидных групп ТХЭ, разработана принципиальная технологическая схема процессов и их термодинамическое обоснование;

- методом калориметрии определена теплота растворения и энтальпия образования некоторых боро – и алюмогидридов элементов IA и IIА групп ТХЭ;

- установлена химическая схема процессов термического разложения комплексных борогидридов, алюмогидридов элементов IA,IIА групп ТХЭ и борогидридов лантаноидов. Определены термодинамические характеристики процессов термолиза указанных энергоёмких соединений;

- проведён системный анализ бинарных и комплексных боро – и алюмогидридов элементов IA, IIА и лантаноидных групп ТХЭ. Составлены математические модели закономерностей.

Степень использования результатов: Разработанные технологии хлорирования могут быть использованы для комплексной переработки различных местных минеральных руд и извлечению полезных продуктов.

Обобщённые относительно полные сведения по термодинамическим свойствам энергоёмких веществ – боро- и алюмогидридов элементов IA, IIА и лантаноидных групп ТХЭ носят фундаментальный характер и пополняют банк термодинамических величин новыми данными. Математические модели установленных закономерностей изменения термодинамических характеристик энергоёмких веществ позволяют научно обоснованному подбору и более широкому применению гидридов.

Область применения: Полученные результаты работы применены в научных разработках Института химии им. В.И. Никитина, Агентстве по ХБРЯ безопасности НАНТ и в учебном процессе ТНУ, ТТУ им. академика М.С. Осими и других вузах (имеются акты внедрения). Результаты могут быть полезными в соответствующих подразделениях и секторах промышленности Республики Таджикистан.

АННОТАТСИЯ

ба автореферати диссертатсияи Исозода Диловаршоҳ Тариқ дар мавзӯи «Синтез ва хосиятҳои термодинамикии моддаҳои энергиягунҷоишашон баланд-гидридҳои элементҳои гурӯҳи IA, II ва лантаноидҳо аз ашъеи хоми минералии Тоҷикистон» барои дарёфти дараҷаи доктори илмҳои техники аз рӯи ихтисоси 02.00.01- химияи ғайриорганикӣ

Калидвожаҳо: Энергетикаи ҳидрогенӣ, моддаҳои энергиягунҷоишашон баланд, маъданҳои минералӣ, бор-ва алюмоҳидридҳо, лантаноидҳо, термолиз, хусусиятҳои термодинамикӣ, таҳлили системавӣ, қонуниятҳои тағйирёбӣ, «тетраэффе́кт», амсилаҳои математикӣ.

Объектҳои тадқиқот маъданҳои минералии бор ва алюминии Тоҷикистон, пайвастагиҳои ҳидридӣ - бинарӣ, бор-ва алюмоҳидридҳои элементҳои гурӯҳҳои IA, II ва лантанидҳои қадвали элементҳои химиявӣ (ҚЭХ), мебошад.

Мақсади тадқиқот кор карда баромадани усули самарабахши ба даст овардани моддаҳои энергиягунҷоишашон баланд, дар асоси ашъеи хоми маҳаллӣ, омӯхтани хусусиятҳои физикию химиявии онҳо, муайян кардани хусусиятҳои термодинамикии бор-ва алюмоҳидридҳои элементҳои гурӯҳҳои IA, II ва лантанидҳои ҚЭХ, муқаррар намудани қонуниятҳои тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии пайвастагиҳои гидридҳои якхела дар дохили гурӯҳҳо ва амсилаҳои математикии онҳо мебошад.

Усулҳои таҳқиқот. Дар ҳамаи марҳалаҳои таҳқиқотӣ хосиятҳои физикию химиявии маҳсулоти ибтидоӣ, мобайнӣ ва ниҳойӣ асбобҳои ТРФ, ТТД, ИС- спектрометрия, калориметрия, тензиметрия бо сифрманометри мембранадор ва дигар усулҳои таҳлили химиявӣ истифода шудаанд. Усулҳои нимэмпирикӣ ва ҳисоббарорӣ барои муайян кардани хусусиятҳои термодинамикии моддаҳои энергиягунҷоишашон баланд ба кор бурда мешаванд.

Навовариҳои илмӣ таҳқиқот:

- бори нахуст бо истифода аз маъданҳои бор ва алюмосиликати Тоҷикистон ҳамчун маводи ибтидоӣ моддаҳои энергиягунҷоишашон баланд синтез карда шуданд;
- механизми равандҳои ба даст овардани ҳидридҳои комплекси бор-алюминийи гидридҳои элементҳои IA муқаррар карда шудааст; ва гурӯҳҳои II A лантаниди ҚЭХ, нақшаи асосии технологияи равандҳо ва асосноккунии термодинамикии онҳо тартиб дода шуд;
- усули калориметрӣ барои муайян кардани гармии ҳалшавӣ ва энталпияи ҳосилшавии баъзе бор- ва алюмо ҳидридҳои элементҳои IA ва II гурӯҳҳои ҚЭХ истифода шудааст;
- нақшаи химиявии равандҳои таъзияи термикии бор-ва алюмоҳидридҳои элементҳои гурӯҳҳои IA, II ҚЭХ ва боргидридҳои лантанидҳо муқаррар карда шудааст. Хусусиятҳои термодинамикии равандҳои термолизи ин пайвастагиҳои энергиягунҷоишашон баланд муайян карда шудаанд;
- таҳлили системавии гидридҳои бинарӣ ва комплекси бор - ва алюмоҳидридҳои элементҳои IA, II A ва гурӯҳҳои лантанидҳои ҚЭХ гузаронида шуд. Амсилаҳои математикии қонуниятҳо тартиб дода шудаанд.

Дараҷаи истифодабарии натиҷаҳо технологияи коркардшудаи хлорониро барои аз нав кор карди комплекси маъданҳои гуногуни минералии маҳаллӣ ва истихроҷи маҳсулоти ғоиданок истифода бурдан мумкин аст. Маълумоти умумии нисбатан мукамал оид ба хосиятҳои термодинамикии моддаҳои энергогунҷоишашон баланд - ҳидридҳои бор ва алюминийи элементҳои гурӯҳҳои IA , II ва лантанидҳои ҚЭХ хусусияти бунёдӣ дошта, бонки бузургҳои термодинамикиро бо маълумоти нав пурра мекунад. Амсилаҳои математикии қонуниятҳои муқарраршудаи тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии моддаҳои энергогунҷоишашон баланд барои аз ҷиҳати илмӣ хоста гирифтани ва васеътар истифода бурдани ҳидридҳо имконият медиҳанд.

Соҳаи истифодабарӣ Натиҷаҳои кори диссертатсионии мазкур дар коркардҳои илмӣ Институти химияи ба номи В.А. Никитини, Агентии беҳатарии химиявӣ, биологӣ, радиатсионӣ ва ядроии АМИ Тоҷикистон ва дар раванди таълим дар ДМТ, ДТТ ба номи Академик М.С. Осимӣ ва дигар муассисаҳои таҳсилоти олии касбӣ (санадҳои татбиқшавӣ мавҷуданд) татбиқ шудаанд. Натиҷаҳо барои зерсохторҳои дахлдори Вазорати саноати Ҷумҳурии Тоҷикистон метавонанд ғоиданок бошанд.

ANNOTATION

Dissertation of Isozoda Dilovarshoh Tarik on the topic "Obtaining, thermodynamic characteristics of energy-intensive substances - hydrides of elements of IA, IIA groups and lanthanides from mineral raw materials of Tajikistan" for the degree of Doctor of Technical Sciences of specialty 02.00.01 - inorganic chemistry

Keywords: Hydrogen energetic, energy-intensive substances mineral ores, receiving, boron and aluminum hydrides, elements of groups IA, IIA, lanthanides, thermolysis, thermodynamic characteristics, system analysis, patterns of change, «tetrad effect», mathematical models.

Object of study: boron - and aluminum-containing mineral ores of Tajikistan, hydride compounds - binary, tetra-, hexahydridoaluminates of elements IA, IIA lanthanide groups TCE.

Objective of the study: is the development of an effective method for obtaining energy-intensive substances based on local raw materials, study of their physical and chemical properties, determination of thermodynamic characteristics of boron -, aluminum hydrides of elements IA, IIA and lanthanide groups (TCE). Establishment of patterns of change in the thermodynamic properties of similar hydride compounds within groups and their mathematical models.

Research methods. At all stages of the study of the physicochemical properties of the initial - intermediate products and final products, XRF methods were used, DTA, IR spectrometry, calorimetry, tensometry with a membrane zero-manometer and other methods of chemical analysis. Semi-empirical and computational methods for determining the thermodynamic properties of energy-intensive substances are applied.

Results obtained and their novelty: - for the first time, energy-intensive substances were synthesized using boron and aluminosilicate ores of Tajikistan as starting materials;

- the mechanism of the processes for obtaining complex boron-aluminum hydrides has been established, hydrides of elements IA, IIA and lanthanide groups TCE, the basic technological scheme of the processes and their thermodynamic substantiation have been developed;

- the chemical scheme of the processes of thermal decomposition of complex borohydrides has been established, tetrahydrido-, hexahydridoaluminates of elements IA, IIA of TCE groups and lanthanide borohydrides. The thermodynamic characteristics of the thermolysis processes of these energy-intensive compounds have been determined;

- a systematic analysis of binary and complex boron - and aluminum hydrides of elements IA, IIA was carried out and lanthanide groups of TCE. Compiled mathematical models of regularities.

Degree of use of results: The developed chlorination technologies can be used for the complex processing of various local mineral ores and the extraction of useful products. Generalized relatively complete information on the thermodynamic properties of energy-intensive substances boron and aluminum hydrides of elements IA, IIA and lanthanide groups of TCE are fundamental and will replenish the bank of thermodynamic quantities with new data.

Mathematical models of the established patterns of changes in the thermodynamic characteristics of energy-intensive substances allow scientifically based selection and wider use of hydrides.

Application area: The obtained results of the work are applied in the scientific developments of the Institute of Chemistry after name V. I. Nikitina National Academy of Sciences of Tajikistan, CBRN Security Agency National Academy of Sciences of Tajikistan and in the educational process of TNU, TTU after name Academician M.S. Osimi and other Institutions (there are acts of implementation). The results can be useful in the relevant departments and sectors of the industry in the Republic of Tajikistan.

АКАДЕМИЯИ МИЛЛИИ ИЛМҲОИ ТОҶИКИСТОН
ИНСТИТУТИ ХИМИЯИ ба номи В.И. НИКИТИН
АГЕНТИИ АМНИЯТИ ХИМИЯВӢ, БИОЛОГӢ, РАДИАТСИОНӢ ВА ЯДРОӢ

УДК 546.05:536.71

Бо ҳуқуқи дастнавис

**ИСОЗОДА ДИЛОВАРШОҲ ТАРИҚ
(ИСОЕВ ДИЛОВАРШО ТАРИҚОВИЧ)**

**СИНТЕЗ, ХОСИЯТҲОИ ТЕРМОДИНАМИКИИ МОДДАҲОИ ЭНЕРГИЯҶУНҶОИШАШОН
БАЛАНД-ҲИДРИДҲОИ ЭЛЕМЕНТҲОИ
ГУРҶҲИ IА, IIА ВА ЛАНТАНОИДҲО ДАР АСОСИ АШӢӢИ ХОМИ МИНЕРАЛИИ
ТОҶИКИСТОН.**

АВТОРЕФЕРАТИ

**диссертатсия барои дарёфти дараҷаи илмӣ
доктори илмҳои техникаӣ аз рӯи ихтисоси
02.00.01 - Химияи ғайриорганикӣ (илмҳои техникаӣ)**

Душанбе – 2023

Диссертатсия дар Институти химияи ба номи В.И. Никитини ва Агентии амнияти химиявӣ, биологӣ, радиатсионӣ ва ядроии Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон иҷро шудааст.

Мушовири илмӣ:

Бадалов Абдулхайр Бадалович, доктори илмҳои химия, профессори кафедраи химияи умумӣ ва ғайриорганикии Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М. Осимӣ, узви вобастаи Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон.

Муқарризони расмӣ :

1. Амонзода Илҳом Темур, доктори илмҳои техникӣ, дотсент, Ректори Донишгоҳи технологияи Тоҷикистон

2. Раҷабов Умаралӣ Раҷабович, доктори илмҳои химия, профессор, мудири кафедраи химияи фарматсевтӣ ва токсикологии Донишгоҳи давлатии тиббии Тоҷикистон ба номи Абӯалӣ ибни Сино.

3. Амирзода Ориф Ҳамид, доктори илмҳои техникӣ, дотсент, директори Институти масъалаҳои об, гидроэнергетика ва экологияи АМИТ.

Муассисаи пешбар

Донишгоҳи миллии Тоҷикистон, кафедраи химияи ғайриорганикӣ

Ҳимояи рисола рӯзи **“18“сентябри соли 2023**, соати 9-00 дар ҷаласаи Шӯрои диссертатсионии муштаракӣ 6D.KOA-042, назди Институти химияи ба номи В.И. Никитини ва Агентии амнияти химиявӣ, биологӣ, радиатсионӣ ва ядроии Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон, дар суроғаи 734063, Душанбе, кӯчаи Айнӣ, 299/2, E-mail: f.khamidov@cbrn.tj баргузор мегардад.

Бо матни диссертатсия ва реферат дар китобхона ва дар сайти Институти химияи ба номи В.И. Никитини АМИ Тоҷикистон, шинос шудан мумкин аст: <http://www.chemistry.tj>

Автореферат санаи “_____” соли 2023 тавзеъ шудааст.

Котиби илмӣ

Шӯрои диссертатсионӣ,

номзади илмҳои техникӣ

Ҳамидов Ф.А.

МУҚАДДИМА

Мубрамият ва зарурати таҳқиқот. Ҳидроген аз ҳамаи дигар маводи сӯзишворӣ дида энергияғунҷоишаш баланд ва сабуктар аст. Истеҳсоли ҳидроген навоварона нест, он ҳанӯз дар замони шӯравӣ, барои истеҳсоли аммиак, ки ҷиҳати истеҳсоли нуриҳои азотӣ ва ғайра истифода мешуд, миллионҳо тонна истеҳсол мегардид. Айни ҳол 94 фоизи тамоми ҳидрогени дар ҷаҳон ҳосилшаванда ҳамчун ашъёи хом барои саноати химия ва нефткоркунӣ истифода мешавад. Дар оянда бо инкишофи технология ҳидроген манбаи универсалии энергия шуда метавонад ва дар соҳаи нақлиёт барои мошину таҷҳизот, барои гарм кардани объектҳои алоҳида, бо истифода аз деғҳои хурд, инчунин дар корхонаҳои калони саноатӣ ҳангоми даст кашидан аз кокс, гузаштан ба барқарорсозии мустақими оҳан дар металлургия ва ё дар истеҳсоли семент истифода бурдани омехтаи сузишворӣ бо ҳидроген, истифода бурда мешавад.

Ҳидридҳои комплексӣ моддаҳои энергияғунҷоишашон баланд буда, ҷустуҷӯи усулҳои самараноки синтези ҳидридҳои мураккаб дар асоси ашъёи хоми маҳаллӣ ҳамчун манбаҳои ҳидроген, вазифаи таъхирнопазир мебошад.

Дарачаи омӯзиши мавзӯ. Соҳаи омӯзиши моддаҳои энергияғунҷоишашон баланд нокифоя аст, зеро раванди синтези моддаҳои пештараи энергияғунҷоишашон баланд-бор ва алюмоҳидридҳои металлҳо вақт ва масолеҳи гаронбаҳои ибтидоиро талаб мекунад. Маълумот дар бораи хосиятҳои термодинамикии пайвастагиҳои асосии ҳидридҳои комплекси элементҳои IA, IIA, махсусан металлҳои нодир замин, барои гузаронидани таҳлили системавӣ ва муқаррар намудани қонуниятҳои тағйирёбии онҳо нокифоя аст.

ТАВСИФИ УМУМИИ ҚОР

Мақсади таҳқиқот. Қор карда баромадани усули самарабахши ба даст овардани моддаҳои энергияғунҷоишашон баланд, дар асоси ашъёи хоми маҳаллӣ, омӯхтани хосиятҳои физикии химиявии онҳо, муайян кардани хосиятҳои термодинамикии ҳидридҳои бор-, алюминии элементҳои гурӯҳҳои IA, IIA ва лантанидҳои ҷадвали элементҳои химиявӣ (ҚЭХ), муқаррар намудани қонуниятҳои тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии пайвастагиҳои ҳидридҳои якхела дар дохили гурӯҳҳо ва амсилаҳои математикии онҳо, мебошад.

Вазифаҳои таҳқиқот :

- синтези моддаҳои энергияғунҷоишашон баланд — ҳидридҳои бор ва алюминии элементҳои гурӯҳҳои IA, IIA ва лантанидҳои ҚЭХ бо истифода аз маводи ибтидоии аз маъданҳои минералии Тоҷикистон гирифташуда, тартиб додани нақшаи асосии технологӣ ва асоснокии термодинамикии онҳо;

- таҳқиқот ва муайян кардани хусусиятҳои термодинамикии равандҳои таҷзияи термикии синтезшудаи ҳидридҳои бинарӣ, боро- ва алюмоҳидридҳои комплекси элементҳои IA, гурӯҳҳои IIA ва лантанидҳои ҚЭХ;

- муайян кардани гармии ҳалшавӣ ва энталпияи ҳосилшавии тетра-, гексгидроалюминатҳои калий ва борҳидриди стронсий;

- таҳлили системавии хусусиятҳои термодинамикии ҳидридҳои бинарии элементҳои ва гурӯҳҳои IA, IIA лантанидҳои ҚЭХ. Муқаррар намудани шаклҳои тағйирёбии онҳо дар дохили гурӯҳҳо;

- таҳлили системавии хусусиятҳои термодинамикии алюминий ва бороҳидридҳои комплекси элементҳои гурӯҳҳои IA, IIA ва лантанидҳои ҚЭХ. Муқаррар намудани шаклҳои тағйирёбии онҳо дар дохили гурӯҳҳо;

- муайян кардани энергияи панҷараи кристалии моддаҳои комплекси энергияғунҷоишашон баланд;

- моделсозии қонунияти тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии биҳидридҳо, бор ва алюмоҳидридҳои комплекси элементҳои гурӯҳҳои IA, IIA ва лантанидҳои ҚЭХ.

Объекти таҳқиқот маъданҳои минералии бор ва алюминийдори Тоҷикистон, пайвастиҳои хидридӣ - бинарӣ, алюмохидридҳои элементҳои гурӯҳҳои IA, II лантанидҳои ЧЭХ мебошад.

Предмети таҳқиқот. Коркарди усулҳо ва муайян кардани шароити коркарди маъданҳои маҳаллии бор-, алюмосиликат бо мақсади ба даст овардани масолеҳи ибтидоӣ, ки барои синтези моддаҳои энергияғунҷоишашон баланд — бор ва алюмохидридҳои элементҳои гурӯҳҳои IA, II ва лантанидҳои ЧЭХ истифода мешаванд. Таҳқиқоти ҳосиятҳои физикӣ ва химиявӣ, муайян кардани хусусиятҳои термодинамикии бор ва алюмо хидридҳои элементҳои гурӯҳҳои IA, II ва лантанидҳои ЧЭХ. Муайян кардани шакли тағйирёбии ҳосиятҳои пайвастиҳои хидридҳо дар доираи гурӯҳҳои дахлдор.

Усулҳои таҳқиқот. Дар ҳамаи марҳалаҳои таҳқиқоти ҳосиятҳои физикию химиявии маҳсулоти ибтидоӣ, мобайнӣ ва ниҳой усулҳои РФА, ДТА, ИК -спектрометрия, калориметрия, тензиметрия бо сифрманометри мембранадор ва дигар усулҳои таҳлили химиявӣ истифода шудаанд. Усулҳои нимэмпирикӣ ва ҳисоббарорӣ барои муайян кардани хусусиятҳои термодинамикии моддаҳои энергияғунҷоишашон баланд ба кор бурда шудааст.

Марҳалаҳои таҳқиқот. Таҳқиқот оид ба мавзӯи диссертатсия солҳои 1996-2022-ро дар бар гирифта, аз марҳалаҳои зерин иборат аст:

- омӯзиши манбаъҳои адабиётӣ оид ба маъданҳои бор ва алюмосиликат ва моддаҳои энергияғунҷоишашон баланд дар тамоми давраи таҳқиқот;

- тартиб додани методологияи синтез ва таҳлили масолеҳи ибтидоӣ синтези моддаҳои энергияғунҷоишашон баланд дар асоси ашъёи ҳоми маҳаллӣ, тартиб додани нақшаҳои асосии технологияи ба даст овардани моддаҳои энергияғунҷоишашон баланд;

- таҳқиқоти устувории термикии моддаҳои энергияғунҷоишашон баланд ва равандҳои таъзияи термикии онҳо;

- муайян кардан ва таҳлили системавии хусусиятҳои термодинамикии хидридҳои бинарӣ ва комплекси элементҳои гурӯҳҳои IA; II ва лантанидҳои ЧЭХ. Муқаррар намудани қонунияти тағйирёбии хусусиятҳои хидридҳои таҳқиқшаванда дар дохили гурӯҳҳо ва тартиб додани амсилаҳои математикии онҳо.

Пойгоҳи асосии иттилоотӣ ва таҷрибавӣ.

Пойгоҳи иттилоотӣ ҷустуҷӯи мақолаҳоро дар мавзӯи диссертатсия тавассути маҷаллаҳои илмӣ, бо истифода аз системаҳои байналмилалӣ иттилоотӣ фаро мегирад. Ба маводи электронии илмӣ, истифодаи мақолаҳои компютери системаи INIS (International System Information Nuclear - INIS - International) таваҷҷуҳи махсус дода мешавад.

Пойгоҳи таҳқиқот. Ба асбобҳо ва таҷҳизоти Агентии бехатарии химиявӣ, биологӣ, радиатсионӣ ва ядрӣ (Агентии бехатарии ХБРЯ -и Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон), Институти химияи ба номи В.И. Никитини Академияи миллии илмҳо ва Донишгоҳи техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С. Осимӣ таъя кардааст.

Эътимоднокии маводҳои диссертатсия ҳамзамон бо таҷрибаҳо ва таҳлили химиявии якҷанд намунаҳои моддаҳои ибтидоӣ аз ашъёи ҳоми маҳаллӣ ҳосил шуда тасдиқ гардидааст. Коркарди маълумот ва маводи таҷрибавӣ бо истифодаи усулҳои мустақили муосири дақиқи таҳқиқот, мутобиқати натиҷаҳо, инчунин усулҳои нимтаҷрибавӣ ва ҳисоббарорӣ таъмин карда мешавад. Хулоса ва тавсияҳо дар асоси таҳлили илмӣ ва коркарди маводи назариявӣ ва таҷрибавӣ бо истифода аз технологияҳои муосири компютерӣ ва рақамӣ таҳия карда мешаванд.

Навгонии илмӣ таҳқиқот:

- бори нахуст бо истифода аз маъданҳои бор ва алюмосиликати Тоҷикистон ҳамчун маводи ибтидоӣ, моддаҳои энергияғунҷоишашон баланд синтез карда шуданд;

- механизми равандҳои ҳосилкунии бор- ва алюмохидридҳои комплексӣ ва хидридҳои элементҳои гурӯҳҳои IA, II ва лантанидҳои ЧЭХ муқаррар карда шудааст; нақшаи асосии технологияи равандҳо коркард шуда, асосноккунии термодинамикии онҳо муайян карда шуд;

- усули калориметрия гармии ҳалшавӣ ва энталпияи ҳосилшавии баъзе хидридҳои бор ва алюминийи элементҳои IA ва II гурӯҳҳои ЧЭХ муайян шудааст;

- нақшаи химиявии равандҳои таҷзияи термикии борҳидридҳои комплексӣ, хидридоалюминатҳои элементҳои гурӯҳҳои IA, IIА ҚЭХ ва борҳидридҳои лантаноидҳо муқаррар карда шудааст. Хусусиятҳои термодинамикии равандҳои термолизии ин пайвастиҳои энергияғунҷоишашон баланд муайян карда шудаанд;

- таҳлили системавии ҳидридҳои бинарӣ ва боро- ва алюмоҳидридҳои комплекси элементҳои гурӯҳҳои IA, IIА ва лантанидҳои ҚЭХ гузаронида шуд. Маълумоти мукамалтар дар бораи хусусиятҳои термодинамикии ин ҳидридҳо муайян ва ё такмил дода шудааст. Қонуниятҳои тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии ҳидридҳои лантанидҳои аз ҷиҳати таркибашон дар дохили гурӯҳ монанд муқаррар карда шудааст, ки бо зухуроти «тетраэффekt», ҳосияти мураккаб доранд. Амсилаҳои математикии қонуниятҳо тартиб дода шудаанд.

Аҳамияти назариявии таҳқиқот. Механизмҳои равандҳои ба даст овардани моддаҳои энергияғунҷоишашон баланд — пайвастиҳои ҳидридӣ дар асоси ашъёи хоми маҳаллӣ ошкор карда, асосҳои термодинамикии онҳо гузаронида мешаванд. Хусусиятҳои термодинамикии ҳидридҳои бинарӣ ва боро- ва алюмоҳидридҳои комплекси элементҳои гурӯҳҳои IA, IIА ва лантанидҳои ҚЭХ муайян ва ё тоза карда шудаанд. Ин маълумот аҳамияти принципиалӣ дошта, ба амиқ гардондани донишҳои назарияи банди химиявӣ дар пайвастиҳои ҳидридӣ мусоидат мекунад.

Муқаррар карда шудааст, ки шакли тағйирёбии хусусиятҳои ҳидридҳои бинарии элементҳои ба навъи зергурӯҳҳои калий (IA) ва калсий (IIА) монанд аз табиати катионҳо, аз ҳосияти ростхаттаи барои ҳидридҳои рубидий ва стронсий ҳосилшуда, мутаносибан майл мекунад. Қонуниятҳои тағйирёбии ҳосиятҳои термодинамикии пайвастиҳои ҳидридии бинарӣ ва комплекси лантаноидҳо аз ҷиҳати таркибашон дар дохили гурӯҳ якхела, бо зухуроти «тетраэффekt», ба зергурӯҳҳо — церий ва иттрий тақсим мешаванд.

Аҳамияти амалии таҳқиқот дар муносибати нав ба синтези моддаҳои энергияғунҷоишашон баланд бо истифода аз пайвастиҳои ибтидоии аз маъданҳои минералии маҳаллӣ дар Тоҷикистон гирифташуда иборат аст. Маълумот дар бораи ҳосиятҳои термодинамикии пайвастиҳои ҳидридии элементҳои гурӯҳҳои IA, IIА ва лантаноидҳои ҚЭХ, ки дар қор оварда шудаанд, хусусияти истинодӣ доранд ва бонки бузургҳои термодинамикиро бо маълумоти нав пурра мекунад.

Қоидаҳои ошкоршудаи тағйирёбии хусусиятҳои моддаҳои энергияғунҷоишашон баланд дар доираи гурӯҳҳои ҚЭХ ва моделҳои математикии онҳо имкон медиҳанд, ки ҳидриди мувофиқ бо хусусиятҳои пешакӣ муайяншуда ва «барномашуда», ки ба шароити истифодашаванда мувофиқат мекунад, интихоб карда шаванд.

Нуктаҳои ба ҳимоя пешниҳодшаванда:

- шароити оптималии ба даст овардан ва натиҷаҳои синтези моддаҳои энергияғунҷоишашон баланд - ҳидридҳои боро ва алюминийи элементҳои гурӯҳҳои IA, IIА ва лантанидҳои ҚЭХ аз пайвастиҳои ибтидоӣ, ки аз канданиҳои маъдани Тоҷикистон гирифта мешаванд;

- механизм ва асосҳои термодинамикии равандҳои ба даст овардани моддаҳои энергияғунҷоишашон баланд — пайвастиҳои ҳидридӣ дар асоси ашъёи хоми маҳаллӣ;

- натиҷаҳои таҳлили системавӣ ва хусусиятҳои термодинамикии муқарраршуда ва ё тозашудаи ҳидридҳои бинарӣ, боро- ва алюмоҳидридҳои комплекси элементҳои гурӯҳҳои IA, IIА, лантанидҳои ҚЭХ ва равандҳои таҷзияи термикии моддаҳои энергияғунҷоишашон баланд;

- қонуниятҳои тағйирёбии ҳосиятҳои термодинамикӣ ва энергияи панҷараҳои кристаллии ҳидридҳои элементҳои IA, IIА ва лантанидҳо дар доираи гурӯҳҳои ҚЭХ. Амсилаҳои математикии қолабҳои муқарраршуда;

- тавсияҳо оид ба истифодаи моддаҳои дорои ҳидроген: MBH_4 , $MAIH_4$ барои энергетикаи ҳидрогенӣ.

Саҳми шахсии довталаби дарёфти дараҷаи илмӣ дар таҳқиқот. Саҳми довталаб муайян кардани ҳадафҳои таҳқиқот, ҷамъоварӣ, қоркард ва таҳлили сарчашмаҳои адабиётӣ, муайян кардани усулҳои ҳалли вазифаҳо, васл кардани таҷҳизоти таҷрибагузаронӣ, гузаронидани таҷриба ва қоркарди маълумоти таҷрибавӣ ва ҳисобшударо дар бар мегирад. Вай амсилаи математикии қонуниятҳои тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии панҷараҳои кристаллии ҳидридҳои элементҳои

гурӯҳҳои IA, II ва лантанидҳоро дар доираи гурӯҳҳои ЧЭХ кор карда, хулосаҳо бароварда, маводи диссертациониро ҷоп намуда, хулоса ва тавсияҳо пешниҳод кардааст.

Тасвиби диссертатсия ва маълумот дар бораи истифодаи натиҷаҳои он.

Маводҳои асосии кори диссертатсионӣ дар конференсияҳои гуногуни илмӣ ба таври васеъ муҳокима карда шуда, натиҷаҳо дар маҷаллаҳои тавсияшудаи Комиссияи олии аттестатсионӣ ҷоп карда шудаанд. Натиҷаҳои асосии кори диссертатсия дар конфронсҳои илмӣ зерин гузориш ва муҳокима карда шуданд:

Байналмилалӣ: «Физикаи муҳитҳои конденсатсияшуда» (Душанбе, ДДТТ, 1997); Конфронси II байналмиллалӣ «Қоркарди ҳидрогении металлҳо», (Украина, Донецк, 1998); «Химия ва проблемаҳои экология», (Душанбе, 1998); Ноҳияҳои қуҳсори Осиёи Миёна. Проблемаҳои рушди устувор», (Душанбе, 1999); «Металлҳои нодири асл», (Украина, Донецк, 2000); «Мушкилоти актуалии спектроскопия», (Душанбе, 2001); «Химияи координатсионӣ ва аҳамияти он дар тараққиёти хоҷагии халқ», (Душанбе, 2011); «Химияи глицерин», (Душанбе, 2011); Мактаби VIII ва IX байналмилалӣ термофизикӣ «Таҳқиқот ва андозагирӣ термофизикӣ дар сарфаи энергия ва захираҳо дар назорат ва идоракунии сифати равандро, маҳсулот ва хизматрасонӣ», (Душанбе, 2012, 2014); «Дурнамои рушди илм ва маориф», (Душанбе, 2012, 2014); XIV - конф. оид ба таҳлили термикӣ ва калориметрия дар Русия (Россия, Санкт-Петербург, Донишгоҳи давлатии политехникии Санкт-Петербург, 2013); «Илм ва маориф барои рушди устувор» (Донишгоҳи давлатии Иссиққӯл, 2013); «Асосҳои физикӣ ва химиявии ба даст овардан ва таҳқиқоти маҷмӯи хосиятҳои маводи нимоқилӣ, таркибӣ ва диэлектрикӣ», (Қўлоб, 2014); «Конгресси миллий доир ба энергетика», (Қазон, 2014); «Termophysical and mechanical properties of advanced materials and 4th rostocker international symposium: “Termophysical properties for technical thermodynamics” (Боку, 2015); «Об барои ҳаёт», (Чкаловск, 2015); «Дурнамои рушди илм ва маориф», (Душанбе, 2016, 2019); «Илм асоси рушди инноватсионист», (Душанбе, 2019); «II International Scaintific and Practical Conference global and regional aspects of sustainable development», (Copenhagen, 2021); Перспективы развития возобновляемой энергетики в странах Центральной Азии», (Душанбе, 2022); «The 2 international conference on technologies, Properties and applications of rare metals and related materials», (Moscow, 2022); «Дурнамои рушди энергияи барқароршаванда дар кишварҳои Осиёи Марказӣ», (Душанбе, 2022); «Таълимоти техникӣ ва муҳандисӣ барои рушди устувор», (Душанбе, 2021); II Intern/ conf/ on technologies, properties and applications of rare metals and related materials» (Moscow, 2022)); «XIII хониши Ломоносовӣ», ба муносибати 115-солагии академик Бободҷон Ғафуров (28-29 апрели соли 2023). Қисми III. Фанҳои табиӣ. – Душанбе, 2023; «Таҳқиқотҳои муҳандисӣ, инноватсия ва сармоягузорӣ дар соҳаи энергетика ва саноат» Донишгоҳи энергетикӣ Тоҷикистон, 2023.

Ҷумҳуриявӣ: «Ба муносибати 95-солагии академики ААМИТ, В.И. Никитин, Институти химияи АМИТ, (Душанбе, 1997); Мушкилоти ваҳдати миллий дар Тоҷикистон" (Қўрғонтеппа, 1997); «Проблемаҳои ислохот дар марҳалаи ҳозира», (Душанбе, 1999); «Алоқаи ҳамоҳангсозӣ ва ҷанбаҳои татбиқи онҳо», (Душанбе, 1999); «40-солагии факултети химияи Донишгоҳи давлатии миллии Тоҷикистон (ДДМТ)», (Душанбе, 1999); «Химия дар ибтидои **XXI** – аср бахшида ба 80-солагии академик А. М.С.Осимӣ», (Душанбе – 2000); симпозиуми илмӣ «Мушкилоти актуалии спектроскопия» (Душанбе, ДДТТ, 2001); «Материалҳои хониши шашуми Нуъмоновӣ, (29-30 майи соли 2009, ш. Душанбе); «Проблемаҳои муосири химия, технологияи кимиёвӣ ва металлургия» (Душанбе, ДТТ, 2009, 2011); «Ҳолат ва ояндаи энергетика дар Тоҷикистон», (Душанбе, ДТТ, 2009); «Таълими илм ва сохтмон дар марҳалаи ҳозира», (Душанбе, ДТТ, 2011); «Муаммоҳои физикаи муосир дар раванди саноаткунонии Ҷумҳурии Тоҷикистон», (Хучанд, 2020); «Мушкилоти муосири рушди илмҳои табиатшиносӣ (табиӣ): дурнамои рушди минбаъда», (Бохтар, 2021); «Хонишҳои IV, XVI ва XVII Нуъмоновӣ», (Душанбе, 2009, 2021, 2022); «Конференсияи ҷумҳуриявӣ илмию амалӣ (III -сола) Муассисаи давлатии таълимии ДДХ», (Данғара, 2022); «Ҳолати ҳозира ва рӯшди таҳлили физика-химиявӣ» (ДДОТ, Душанбе, 2023).

Интишорот аз рӯи мавзӯи диссертатсия. Мазмуни асосии кори диссертационӣ дар 82 мақолаи илмӣ, аз ҷумла 2 патент ва монография, ки мазмуни онро комилан инъикос мекунамд, аз ҷумла 15 мақола дар маҷаллаҳои илмӣ тавсиякардаи Комиссияи олии аттестатсионии назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон, инчунин дар мақолаву тезисҳои 64 конференсияи илмӣ сатҳҳои гуногун инъикос ёфтаанд.

Соҳтор ва ҳаҷмӣ диссертатсия. Диссертатсия аз муқаддима, чор боб, хулоса ва 352 номгӯй адабиёт, дар 283 саҳифаи маҷмӯи компютерӣ ҷойгир карда шудааст, ки 81 расм, 70 ҷадвал ва замиро дар бар мегирад.

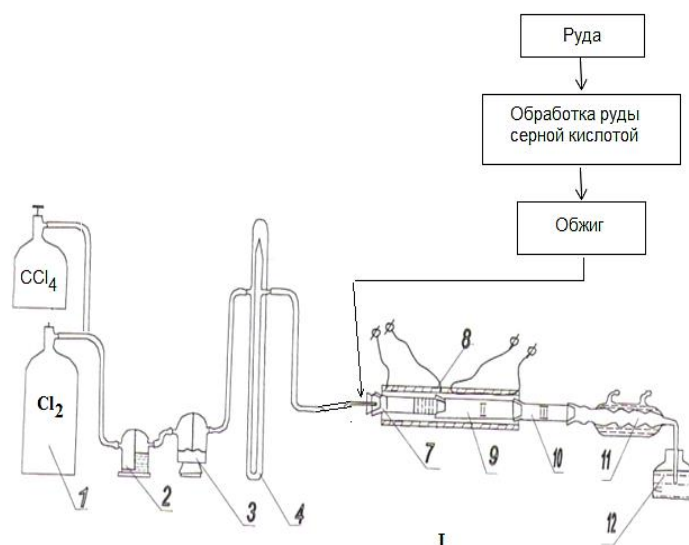
ҚИСМИ АСОСИИ ДИССЕРТАТСИЯ

Дар муқаддима мубрамияти мавзӯ, дараҷаи коркард асоснок карда шуда, ҳадаф, вазифаҳо, навоариҳои илмӣ, аҳамияти назариявӣ ва амалии диссертатсия, апробатсия ва нашри материалҳо нишон дода шудаанд.

Дар боби аввал асосноккунии маъданҳои бор ва алюмосиликати Тоҷикистон ҷиҳати истифода ҳамчун маводи ибтидоӣ, барои синтези моддаҳои энергияғунҷошашон баланд бо усулҳои таҷзияи хлоронӣ онҳо таҳлил карда шудаанд. Инчунин маълумотҳо оид ба хосиятҳои физикӣ - химиявӣ ва термикӣ бор-ва алюмоҳидридҳои элементҳои ЦЭХ оварда шудааст.

Боби дуюм (қисми таҷрибавӣ) ба усулҳои аз маъданҳои бор ва алюмосиликати Тоҷикистон ба даст овардани пайвастиҳои ибтидоӣ барои синтези моддаҳои энергияғунҷошашон баланд, бахшида шудааст.

Раванди хлоронии маъдани борсиликати Ак-Архар барои ба даст овардани эфирати хлориди бор (BCl_3), дар дастгоҳе, ки нақшаи он дар расми 1 нишон дода шудааст гузаронида мешавад.



Расми 1 – Нақшаи дастгоҳ барои таҳқиқоти раванди хлоронии маъдани борсиликати Ак-Архар:

1 – баллони хлор; 2 – колбаи Тищенко (конс. H_2SO_4); 3 – колбаи Тищенко барои фурубарандаи саҳт; 4 – реометр; 5 – маъдан; 6 – печь; 7 – реактор; 8 – печи электрикӣ; 9 – термопара; 10 – яхдон; 12 – фурубаранда 10% маҳлули ишқорӣ (NaOH).

Дар марҳалаи аввал раванди хлоронӣ дар ҳарорати $400-600^\circ\text{C}$ дар муддати 120 дақиқа барои тоза кардани ионҳои оҳан гузаронида шуд. Дар ҷадвали 1 таркиби химиявии ашёи аслии боросиликат оварда шудааст.

Чуноне, ки аз таҳлили РФА маълум мешавад, маъданҳои асосии маъдан ҳосилкунандаи боросиликат инҳо мебошанд: данбурит, датолит, аксинит, гидроборосит, гранат, пироксенҳо (ё хеденбергит), гидрослюда, монтмориллонит, калцит ва кварц. Ҷинсҳои партовшуда аз гач, карбонатҳои калсий, минералҳои гилӣ (гидромик, монтмориллонит) ва кварц иборатанд.

Ҷадвали 1- Оксидҳое, ки ба таркиби маъдани борсиликати Ак-Архар дохиланд.

Компонентҳо, масс. %												
B_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	TiO_2	MnO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	Ппп
10.4	59.8	1,2 7	2.2	1.39	19.6	0,75	0,15	0,29	0.1	0,03	0,11	3,91

Пас аз хориҷ кардани ионҳои оҳан, марҳалаи 2-юми раванди хлоронӣ барои ба даст овардани BCl_3 гузаронида шуд. (расми 2).

Барои ин дар нақша ба ҷои абсорбер зарфи дорои ҳалқунандаи органикӣ (эфир диэтил, тетрагидрофуран ё диглим) гузошта шудааст ва дастгоҳ барои истеҳсоли сеҳлориди бор аз қисмҳои зерин иборат аст: силиндри хлор ба он пайваст кардашуда. зарф барои таъминоти CCl_4 , колбаи Тищенко барои абсорберҳои моеъ, реактор, термпар, яхдон, абсорбери ҳалқунандаи органикӣ ва CCl_4 - тетраҳлориди карбон ҳамчун агенти иловагии хлордор ва ҳамчун агенти коҳишдиҳанда истифода мешуд.

Чуноне, ки маълум аст, хлориди бор як моеъи беранг, серҳаракат (ҳарорати ҷӯшиданааш 118°C) ва дар ҳавои намнок дудқунанда буда, бо об гидролиз шуда, кислотаҳои бор ва гидрохлоридро ба вуҷуд меорад. Раванди бо ҳалқунандаҳои органикӣ ба даст овардани BCl_3 омӯхта шудааст.

Мисоли 1. Маъдани борро (100 г) дар 600°C 1 соат пазиш дода, аз он ионҳои оҳан қисман хориҷ шуда, бо H_2SO_4 коркард карда шуда, баъдан 120 дақиқа хлорнок карда шуд, то ки ионҳои оҳан комилан хориҷ карда шаванд. Пас аз хориҷ кардани ионҳои оҳан, маъдан дар ҳарорати 800°C дар ҳузури барқарорқунанда CCl_4 хлоронида шуд. 32,43 г BCl_3 дар эфир гирифта шуд. Ҳосилнокӣ - 92%.



Расми 2 - Дастгоҳи модернизатсияшудаи истеҳсоли BCl_3 .

Мисоли 2. Маъдани бор (20 г) мувофиқи шартҳои мисоли 1 пазиш дода шуд. Дар тетрагидрофуран 6,22 г. BCl_3 гирифта шуд. Ҳосил - 90%.

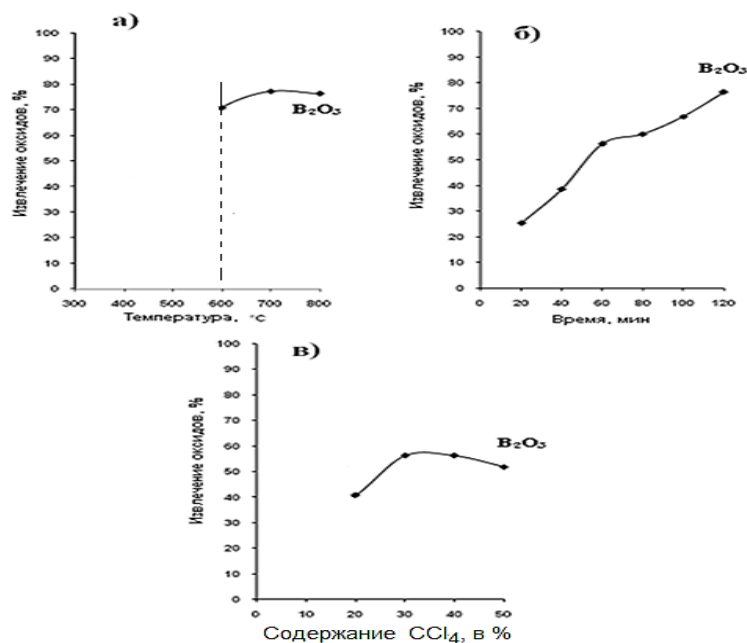
Мисоли 3. Маъдани бор (200 г) дар 500°C дар давоми 1 соат пазиш дода шуда, 60 дақиқа хлорнок карда шуд. Пас аз хориҷ кардани хлориди оҳан, маъдан дар ҳузури CCl_4 дар ҳарорати 800°C хлоронида шуд. Дар диглим 70,50 грамм BCl_3 ҳосил шуд.

Барои муайян кардани параметрҳои оптималии ба даст овардани BCl_3 вобастагии дараҷаи истихроҷи сеҳлориди борро аз ҳарорати хлоронӣ, вақти хлоронӣ ва миқдори барқарорқунанда омӯхтем. Натиҷаҳои хлоронӣ аз рӯи B_2O_3 дар расми 2.4 нишон дода шудаанд.

Чуноне, ки аз расми 2.4 дида мешавад, параметрҳои оптималии раванди хлоронии ашъёи хоми бор бо ҳосил намудани оксиди B_2O_3 инҳо мебошанд: ҳарорати раванд — 700°C , давомнокии раванд — 100 дақиқа, миқдори барқарорқунанда CCl_4 - 30 %.

Тавре, ки натиҷаҳои таҳқиқот оид ба хлоронии борсиликат нишон медиҳанд, маҳсулоти асосии хлоронӣ BCl_3 ва FeCl_3 мебошанд. Ин хлоридҳо барои бисёр соҳаҳои хоҷагии халқ муҳимтарин пайвастагиҳо мебошанд.

Ҳангоми хлоронии сиенитҳои нефелинӣ мумкин аст ба осонӣ эфирати хлордор— $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ба даст биояд, зеро ҳангоми расидан ба ҳарорати $800-900^\circ\text{C}$ хлориди алюминий дар ҳузури барқароркунанда - CCl_4 сублиматсия мешавад. Барои ба даст овардани эфирати соф, аввал пайвастагиҳои оҳанро аз маъдан хориҷ кардан лозим аст.



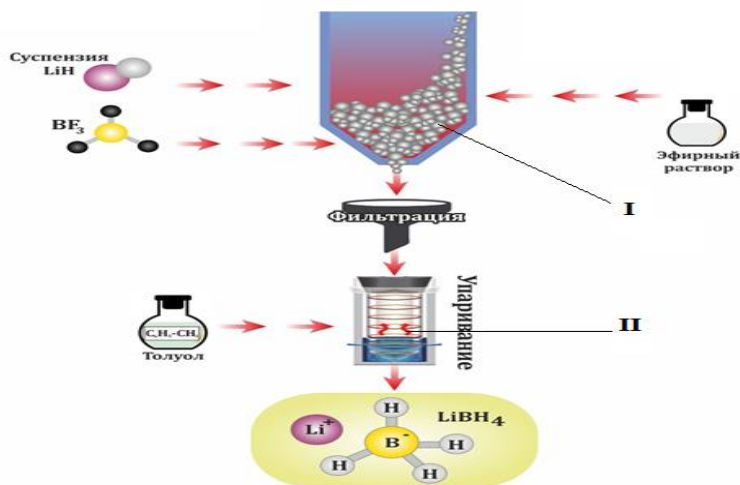
Расми 3 - Вобастагии дараҷаи истихроҷи оксиди B_2O_3 аз ҳарорат (а), давомнокии раванд (б) ва миқдори CCl_4 (в) ҳангоми хлоронии ашёи маъдани борсиликат.

Мо усули дузинагии хлоронии сиенитҳои нефелинӣ бо иштироки тетраҳлориди карбон кор карда баромадем. Дар марҳалаи якуми хлоронӣ бо гази хлордор дар $400-500^\circ\text{C}$ тоза кардани оҳан ва дар марҳалаи дуюми хлоронии минералҳои алюминидор бо иштироки CCl_4 дар ҳарорати $700-800^\circ\text{C}$, AlCl_3 ҳосил мешавад.

Ҳамчун манбаи ҳосилкунии хлоридҳои металлҳои нодирзамин (MH_3) партовҳои саноати уран хизмат мекарданд. Таркиби элементарии партовҳои партовгоҳи Табошар дар Бӯстон ва Ҳаритаи 1-9 таҳлил карда шуд ва муайян гардид, ки ин партовҳо то 0,3% MH_3 доранд.

Яке аз ҳислатҳои фарқкунандаи ин гуна партовҳо кам будани металлҳои нодир (саҷак ҳисаи фисад) дар заминаи зиёд будани таркиби силитсий, алюминий, оҳан ва пайвастагиҳои калсий мебошад.

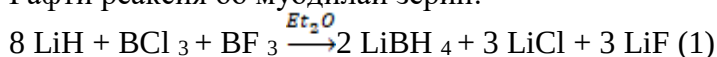
Синтези моддаҳои энергоғунҷошашон баланд дар асоси бор ва алюминий бо истифода аз моддаҳои авваллиаи тавассути ашёи хоми минералӣ ба даст овардашуда, пешниҳод карда мешавад.



Расми 4 – Нақшаи технологии синтези боргидриди литий.

Барои синтези борхидриди литий нақшаи технологии кор карда баромадаро истифода бурдем (расми 4). Дастгоҳ иборат аз реактор (1) ва кристаллизатор (2)

Рафти реаксия бо муодилаи зерин:



бо энергияи солвататсияи LiBH_4 ва таносуби мусоиди ҳалшавандагии BCl_3 , BF_3 ва LiBH_4 , ки дар эфир ба осонӣ ҳал мешаванд ифода ёфтааст.

Ҳидриди литий (аз ҷиҳати химиявӣ тоза) барои таркиби ҳидроген ва литий таҳлил карда шуд. Тозагии мавод зиёда аз 98% аст.

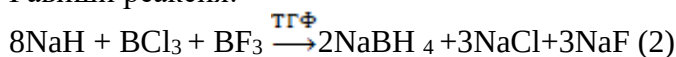
Барои анҷоми синтези маҳлули BCl_3 бо истифода аз қифи қатрагӣ анҷом дода шуд. Пеш аз синтез суспензияи ҳидриди литий дар эфир ва барангезадагии синтез LiBH_4 пешакӣ ба реактор ҷойгир карда шуд.

Барои нигоҳ доштани речаи додашудаи ҳарорат барои синтез ва кристаллизатсияи LiBH_4 системаи назорати гармидиҳӣ таҳия карда шуд, ки аз термостат, термометрҳои муқовимат, назораткунакҳои ҳарорат ва агрегатҳои барномасозии ҳарорат иборат аст.

Пас аз синтези LiBH_4 дар реактор дар муддати 90 дақиқа миқдори хлор дар маҳлул муайян карда шуд. Дар сурати набудани хлор, маҳлул ба реактори кристаллизатсияи LiBH_4 андохта шуд. Раванди кристаллизатсия бо иловаи бензол ё толуол гузаронида шуд. Дар таҷрибаи маъмулӣ 10 г LiH ва маҳлули эфирӣ, ки 100 г $\text{BCl}_3 : \text{BF}_3$ дорад, гирифта шуд. Дар натиҷа 103,5 грамм $\text{LiBH}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ ба даст оварда шуд.

Барои синтези борхидриди натрий маҳлули тетрагидрофурани сеҳлориди бор - $\text{BCl}_3 \cdot \text{TGF}$ лозим аст, ки тибқи методика коркардшуда ба даст оварда шудааст. Барои синтези борхидриди натрий дастгоҳ зерин истифода шудааст (расми 5).

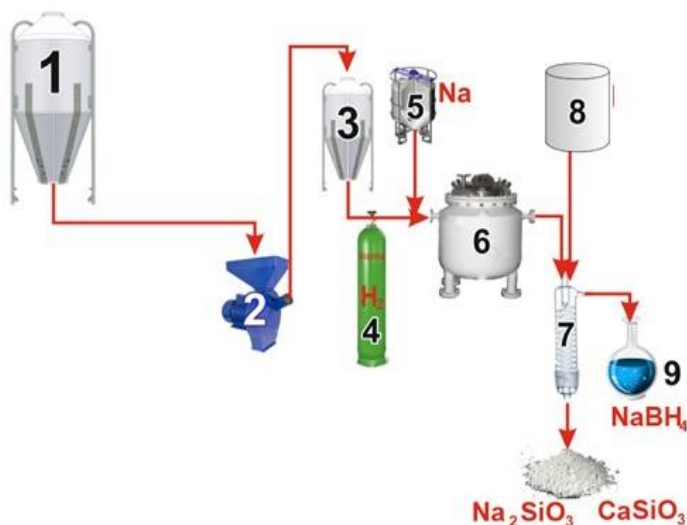
Равиши реаксия:



аз энергияи солвататсияи NaBH_4 ва таносуби мусоиди ҳалшавандагии BCl_3 , BF_3 ва NaBH_4 дар тетрагидрофуран (ТНФ) вобастагӣ дорад.

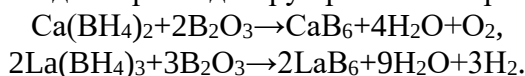
Ҳидриди натрий зиёда аз 98% моддаҳои асосиро дар бар мегирад. Барои синтези NaBH_4 дар тетрагидрофуран суспензияи NaN дар ТГФ пешакӣ дар реактор (1) омода карда шуда, сипас маҳлули $\text{BCl}_3 + \text{BF}_3$ илова карда шуд. Дар як таҷрибаи маъмулӣ, 20 г NaN дар маҳлули ТГФ аз $\text{BCl}_3 + \text{BF}_3$ гирифта, 89,8 грамм $\text{NaBH}_4 \cdot \text{TGF}$ ҳосил карда шуд.

Ба солвати $\text{NaBH}_4 \cdot \text{TGF}$ толуол барои ҳосил намудани NaBH_4 -и холис, ки таркибаш 98,1% моддаи асосӣ дорад, илова карда шуд.

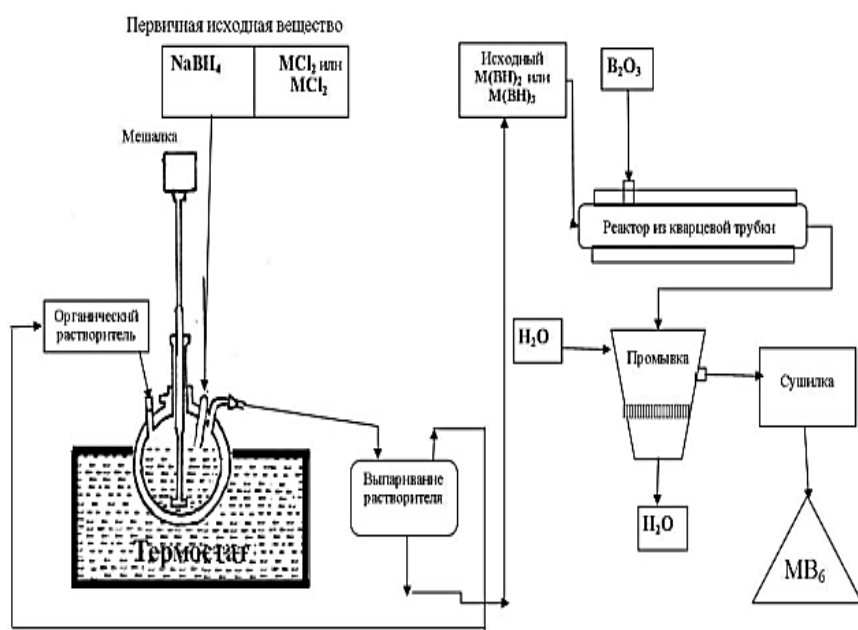


Расми 5 - Дастгоҳ барои ба даст овардани NaBH_4 (1 - бункери шишаии борӣ, 2 - майдакунак, 3 - бункери шишаии куфташуда, 4 - баллони гидроген, 5 - гудохтакунаки натрий, 6 - реактор, 7 - экстрактор, 8 - зарф барои ҳалкунандаи органикӣ, 9 - маҳлули NaBH_4 барои истифодаи мустақим).

Дар ин кор усули соддакардашудаи раванди ҳосил намудани боридҳо тавассути таҷзияи маводҳои гармиғуноҷоишашон баланди навъи $M(BH_4)_2$ ва $M(BH_4)_3$ (ки дар инҷо: М- ПА ва ё MH_3 -РЗМ) бо иловаи анҳидриди бор ҳангоми $1000-1100^\circ C$ дар найчаи квартсӣ аз рӯи нақшаи технологӣ (расми 6) дар муддати 4-6 соат, пешниҳод гардидааст. Коркарди термикӣ дар $1000-1100^\circ C$ мегузаронанд, ба сифати барқароркунанда B_2O_3 -ро истифода мебаранд. Маҳсули мақсадноки реаксияро бо об шуста хушк менамоянд. Ин раванд аз рӯи реаксияи зерин чараён мегирад:



Хуручи умумӣ 87%-ро ташкил медиҳад, 65,85г CaB_6 ба даст омадааст. Барои ҳосил намудани гексаборидҳои MH_3 дар таҷриба 50г бороҳидриди лантанро гирифта, дар дохили найчаи квартсӣ ҷойгир намуда, то ҳарорати $1000^\circ C$ гарм намудем. Тадричан дар муддати 5 соат 30г оксиди борро илова намудем. Маҳсули ба дастомандаи реаксияро бо об шуста дар шкафи хушккунак бо ҳарорати $130^\circ C$ хушк намудем. Хуручи умумӣ 82%-ро ташкил медиҳад, 47,7г LaB_6 ба ҳосил омадааст.



Расми 6 – Нақшаи аслии технологӣ ҳосил намудани гексаборидҳои элементҳои гурӯҳи ПА ҚЭХ ва металлҳои нодирзаминӣ.

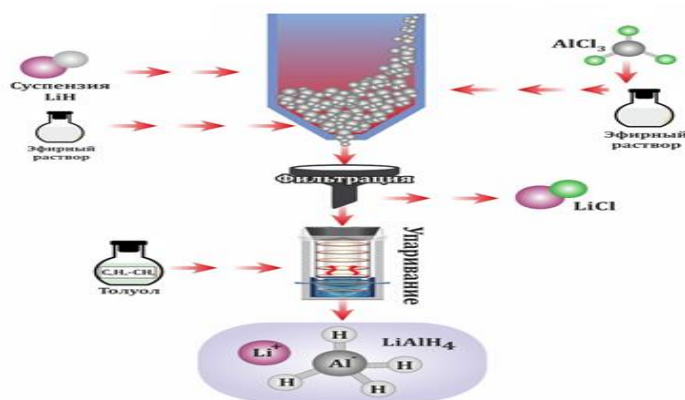
Маводҳои гаронбаҳо - боридҳои элементҳои гурӯҳи ПА ҚЭХ ва металлҳои нодирзаминӣ ҳосил карда шуданд, ки ҳангоми истеҳсоли металлҳои термокатодӣ ва барои техникаи нав истифода бурда мешаванд. Барои ҳосил намудани боридҳо маводҳои гармиғуноҷоишашон баланди таркиби $M(BH_4)_n$ (ки дар ин ҷо: М – элементҳои гурӯҳи ПА ҚЭХ ва ё металлҳои нодирзаминӣ, $n=2,3$) бо иловаи барқароркунандаи B_2O_3 , истифода шудаанд. Ин раванд ҳангоми ҳарорати $1000-1100^\circ C$ дар реактори аз найчаи квартсӣ омодашуда, чараён мегирад.

Барои ҳосил намудани алюмоҳидридҳои металлҳо бо усули пешниҳодшуда, маъданҳои алюмосиликати Тоҷикистон истифода мешаванд, ки ашёи хоми маъдани дастрас мебошанд. Манбаҳои хлор дар Тоҷикистон низ мавҷуданд.

Раванди ҳосил намудани хлориди алюминии беоб дар дастгоҳе, эфирати $LiAlH_4$ -и ҳосилшуда барои $NaAlH_4$ -ТГФ мустақиман бо суспензияи ҳидридҳои бинарии МН (М- металлҳои ишқорӣ) мувофиқи реаксияи зерин ба яқдигар таъсиррасонӣ менамоянд,:

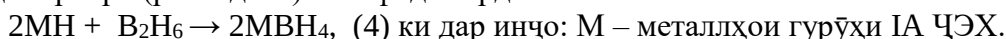


Вазифаи усули пешниҳодшуда, бунёди усули нави ба даст овардани алюмоҳидридҳои металлҳо, ҳангоми ба яқдигар таъсиррасонӣ бо $AlCl_3$ -и, бевосита аз маъданҳои алюмосиликати дар чараёни хлоронӣ ҳосилшуда мебошад. Дар чараёни ин синтези алюмоҳидридҳои металлҳо, 0,5-1,0 грамм солвати ҳидриди алюминийро ба сифати ташаббускор илова кардан ба мавқеъ аст (расми 7).



Расми 7 – Нақшаи асосии технологии истеҳсоли алюмохидридҳои металлҳо.

Аз тарафи мо таҳлили термодинамикии усулҳои дар боло зикргардидаи синтези борохидридҳои элементҳои гурӯҳи IA – Li и Na бо истифодаи BCl_3 , ки бо роҳи хлоронии маъданҳои маҳалии бордошта– ашён хомии боросиликати кони Ак-Архара (раванди IA) ҳосил шудаанд, гузаронида шуд. Барои муқоиса мо усули васеъ истифодашавандаи ҳосилкунии борохидридҳо дар асоси диборанро (раванди II) истифода кардем:



Бузургҳои барои ҳисобкунӣ зарурии хусусиятҳои термодинамикии қисматҳои системаҳои баррасишаванда аз адабиёт гирифташуда, дар ҷадвали 2 овардашуда шудаанд. Қимматҳои дар адабиёт набудаи хусусиятҳои термодинамикӣ барои хидридҳои бинарии рубидия ва цезия (*) аз тарафи мо бо усулҳои ҳисобкунии муқоисавӣ ва фарқиятҳо арзёбӣ гардиданд.

Ҷадвали 2. - Хусусиятҳои термодинамикии пайвастагӣҳо: Адабиётӣ ва арзёбишуда (*) ($\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$, кҶоул/мол; S^0 , Ҷоул/(мол·К))

Функсияҳо	MH					MBH ₄				
	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	Na	K	Rb	Cs
$-\Delta_f H^0$	90,5	56,3	57,7	52,3	54,0	190,8	188,6	227,4	236,8	243,7
$-\Delta_f G^0$	68,3	33,5	34,0	30,1*	31,7*	125,0	123,9	160,3	173,9	181,4
S^0	20,0	40,0	50,0	63,7*	73,0*	75,9	101,3	106,3	117,2	131,8
Функсияҳо	MCl					MF				
	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	Na	K	Rb	Cs
$-\Delta_f H^0$	408,6	411,2	436,5	435,4	443,0	616,0	576,6	567,3	559,7	553,5
$-\Delta_f G^0$	384,4	384,1	408,5	407,8	414,5	587,7	54,3	537,8	-	525,5
S^0	59,3	72,1	82,6	95,9	101,2	35,7	51,1	66,6	77,7	92,85
BCl_3	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$	S^0	B_2H_6	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$		S^0		
	427,2	387,4	206,3		36,4	87,6	106,0*	232,1		

Хусусиятҳои термодинамикии равандҳои ҳосилкунии борохидридҳои элементҳои гурӯҳи IA-и ҚЭХ дар ҷадвали 3 оварда шудаанд.

Ҷадвали 3- Хусусиятҳои термодинамикии ҳисоб карда шудаи раванди синтези MBH_4 (ΔH^0 и ΔG^0 , кҶоул/мол; ΔS^0 , Ҷоул/(мол·К))

Функсияҳо	Раванди (I)					Раванди (II)				
	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	Na	K	Rb	Cs
$-\Delta H^0$	627,4	769,8	878,9	906,6	929,3	100,6	155,2	248,2	270,8	282,0
$-\Delta G^0$	617,7 ⁽¹⁾ 617,6 ⁽²⁾	755,3 ⁽¹⁾ 756,1 ⁽²⁾	863,3 ⁽¹⁾	889,5 ⁽¹⁾	910,6 ⁽¹⁾	66,4 ⁽¹⁾ 40,4 ⁽²⁾	115,7 ⁽¹⁾ 98,0 ⁽²⁾	220,2 ⁽¹⁾ 208,8 ⁽²⁾	241,1 ⁽¹⁾ 224,2 ⁽²⁾	259,1 ⁽¹⁾ 244,8 ⁽²⁾
$-\Delta S^0$	32,5	48,7	52,2	57,3	62,9	114,7	132,7	94,1	99,5	76,9

Эзоҳ: - (1)- бо формулаи $\Delta G^0_{\text{раванд}} = \Delta H^0_{\text{раванд}} - 298\Delta S^0$; (2) - бо формулаи $\Delta G^0_{\text{раванд}} = \Sigma(\Delta fG^0)_{\text{маҳсул}} - \Sigma(\Delta fG^0)_{\text{реагентҳо}}$ ҳисоб карда шудааст.

Барои ҳисобкуниҳои дақиқи термодинамикӣ хусусиятҳои бозътимоди термодинамикии ҳамаи қисматҳо заруранд. Таҳлили маълумотҳои дастрас буда ва ҳисобкуниҳо нишон медиҳанд, ки бузургҳои энергияи ҳосилшавии Гиббс ва энтропияи ҳидридҳои RbH ва CsH ба тарзи ошкоро фарқдоранд, қимматҳои адабиётии энергияи ҳосилшавӣ Гиббс барои диборан (B₂H₆) як миқдор кам карда шудааст (ҷадвали 2). Мо ислоҳкуниҳои мувофиқро пешниҳод кардем, ки дар ҷадвалҳо бо (*) қайд шудаанд. Инро ба ҳам мувофиқ омадани қимматҳои энергияи Гиббс барои раванди (I) ва аз ҳам дуршавии назарраси онҳо барои раванди (II) барои ҳосил намудани бороҳидридҳои элементҳои гурӯҳи IA ҚЭХ тасдиқ менамоянд.

Асосноккунии термодинамикии раванди ҳосил намудани алюмоҳидридҳои элементҳои гурӯҳи IA ҚЭХ аз маъданҳои маҳаллии Тоҷикистон. Хлориди алюминий (AlCl₃), ҳамчун ашёи хоми аввалия барои синтези ояндаи алюмоҳидридҳои элементҳои гурӯҳи IA-и ҚЭХ, аз маъданҳои маҳалли алюмосиликатӣ – аргиллитҳои Чашма-Санг ва хокҳои каолинии глин Зиддӣ ҳосил карда шудааст.

Раванди ҳосилкунии алюмоҳидридҳои элементҳои гурӯҳи IA-и ҚЭХ бо нақшаи химиявии зерин ифода карда мешавад: $4MH + AlCl_3 \rightarrow MAIH_4 + 3MCl$, (5), ки дар ин ҷо:

M = Li, Na.

Барои муқоиса таҳлили монанди раванд, ки бо нақшаи: $NaAlH_4 + MCl = MAIH_4 + NaCl$ чараён мегирад, гузаронида шуд (6). Натиҷаҳои ҳисобкуниҳо дар ҷадвали 4 оварда шудаанд.

Ҷадвали 4 – Бузургҳои хусусиятҳои термодинамикии раванди ҳосилкунии MBH₄ (ΔH^0 и ΔG^0 , кҶоул/мол; ΔS^0 , Ҷоул/(мол·К))

Функ- Цияҳо	Раванди (I)					Раванди (II)			
	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	K	Rb	Cs
$-\Delta H^0$	282,2	419,9	538,1	562,8	585,0	9,5	22,6	30,1	29,5
$-\Delta G^0$	302,3 ⁽¹⁾ 295,9 ⁽²⁾	430,8 ⁽¹⁾ 429,1 ⁽²⁾	555,2 ⁽¹⁾	578,8 ⁽¹⁾	600,6 ⁽¹⁾	10,0 ⁽¹⁾ 5,7 ⁽²⁾	28,2 ⁽¹⁾ 31,5 ⁽²⁾	35,0 ⁽¹⁾ 36,6 ⁽²⁾	35,8 ⁽¹⁾ 41,2 ⁽²⁾
ΔS^0	67,3	36,7	57,5	53,6	52,3	1,8	18,8	16,5	21,2

Эзоҳ: - (1)- бо формулаи $\Delta G^0_{\text{раванд}} = \Delta H^0_{\text{раванд}} - 298\Delta S^0$; (2) - бо формулаи $\Delta G^0_{\text{раванд}} = \Sigma(\Delta fG^0)_{\text{маҳсул}} - \Sigma(\Delta fG^0)_{\text{реагентҳо}}$ ҳисоб карда шудааст.

Амсиласозии математикии қонуниятҳои тағйирёбии муқарраргардидаи онҳо вобаста аз табиати элементҳои гурӯҳи IA-и ҚЭХ, тибқи барномаи стандартии MICROSOFT OFFICE ва MATLAB гузаронида шудааст.

Боби 3 ба ҳосил намудан таҳлил ва навишти усулҳои таҷрибавӣ ва термолизи моддаҳои энергияғунҷоишашон баланди элементҳои гурӯҳҳои IA, IIA ва лантаноидҳои ҚЭХ бахшида шудааст.

Зимни ин кор, аз рӯи усули кор карда барномаи мо намунаҳои бороҳидридҳо ва алюмоҳидридҳои металлҳои ишқорӣ ва ишқорзаминӣ ба даст оварда шуда, синтези ин моддаҳои энергияғунҷоишашон баланд ба воситаи ашёи хоми минералӣ амалӣ гардидааст.

Алюмоҳидридҳои калий и стронсий тавассути реаксияи мубодила байни NaAlH₄ ва хлоридҳои калий ва стронсий дар муҳити диглим ба даст оварда шуданд. Бороҳидриди стронсий дар натиҷаи реаксияи мубодила ба даст оварда шуд:



Бороҳидриди натрий ва алюмоҳидриди натрийи ба даст овардашуда бо усули анъанавӣ тоза карда шуд. Боро ва алюмоҳидриди стронсий аз ифлосиҳо бо роҳи ҳалкунӣ дар диглим ва пас аз аз нав кристаллизатсия кунонидан, тоза карда шуд

Бор дар ҳама ҳолатҳо бо роҳи титркунии потенциометрии маҳлули маннитоборӣ тавассути ишқор муайян карда шуд.

Натрий, калий ва стронсийро бо усули спектрофотометри атомабсорбсионии дар ар спектрофотометри AAS - 1 муайян карда шуд. Ҳассосияти ин асбоб ба ионҳои натрий 0,02 мг/л ва ба ионҳои стронсий — 0,05 мг/л —ро ташкил меод. Иони калий бо усули кобалтонитритии вазнӣ дар шакли $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$, бо муайянкунии мувозии назоратӣ дар ҳамон шароит аз ҳамин миқдории калий, ки дар ҳаҷми ҳисобшуда кислотаи нитрати калий мавҷуд аст, муайян карда шуд.

Усули ҳаҷмии комплексометрӣ барои муайян кардани таркиби ионҳои алюминий тавассути титркунии баръакси маҳлули зиёдагии трилон Б бо маҳлули ацетати руҳ дар муҳити pH=6 бо индикатори дитизон, истифода карда шуд.

Усули аргентометрӣ (усули Фолгард) барои муайян кардани хлорид ионҳо дар маводи ибтидоӣ истифода шудааст. Муайянкунӣ бо роҳи пайвасти кардани хлорид ион бо нитрати нукра ва титркунонии миқдори зиёдагии реагенти роданиди аммоний дар ҳузури намакҳои оҳани севалента, анҷом дода шуд.

Натиҷаҳои миёнаи таҳлили химиявии баъзе пайвастагиҳои омӯхташуда дар ҷадвалҳои 5 ва 6 оварда шудаанд.

Ҷадвали 5 – Таркиби химиявии алюмоҳидриди мемаллҳо

Пайвастиагиҳо _ —	Миқдори элементҳо, вазн %					
	M-Ha, K, Cp		Al		H	
	Аз рӯи формула	Муайян шудааст	Аз рӯи формула	Муайян шудааст	Аз рӯи Формула	Муайян шудааст
NaAlH ₄	42,57	42,46	49,97	50,21	7,46	7,38
KAlH ₄	55,77	55,62	38,48	38,34	5,75	5,41
Sr(AlH ₄) ₂	39,26	39,54	52,85	51,93	7,89	7,45

Ҷадвали 6 - Шарт ва натиҷаҳои таҳлили химиявии Sr(AlH₄)₂

Ғириф тапшуда, г/мол		V см ³	T °C	t, x	Таҳлили маҳсулот			Таносуби			Таркиби маҳсулот
SrH ₂	AlH ₃				Al	H	Al	H	Al	H	
1,3/0,05	3/0,1	200	40	12	10.12	23.70	2,97	1	2	8.1	(AlH ₄) ₂ Et ₂ O
1,8/0,08	4,7/0,16	200	60	10	10.15	23.10	3.45	1	2	8.1	(AlH ₄) ₂ Et ₂ O
3.3/0.08	4,7/0,16	200	60	10	12.41	19.12	2.61	1	2.2	8.24	Sr(AlH ₄) ₂ 3T ГФ
2.1/0.05	3/0,1	200	сад	10	11.63	15.58	2.39	1	2	8.4	(AlH ₄) ₂ 2DГ

Барои гузаронидани таҳқиқоти хосиятҳои ҳидридҳои комплексӣ усулҳои зерин ба кор бурда шуданд: тензиметрия бо сифрманометри мембранадор, ҳалшавии калориметрӣ, таҳлили рентгенофазаӣ ва газвольуометрӣ.

Рентгенограммаи (дифрактограммаҳои хокаҳо) намунаҳо дар дифрактометри THR-M62 бо дастгоҳи гониметрии HCG-3 (CuK_α -нурафканӣ бо филтри никелӣ) гирифта шуданд.

Натиҷаҳои таҳлили марҳалаи рентгении баъзе пайвастагиҳои таҳқиқшуда дар ҷадвали 7 оварда шудаанд.

Ҷадвали 7 – Натиҷаи рентгенограммаи раванди таҷзияи $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$

№ т/т	J	d, Å	фазаҳо	№ т/т	J	d, Å	фазаҳо	№ т/т	J	d, Å	фазаҳо
1	Сл.	3,93	B	6	сл.	2,776	B	10	Ср.	1,594	B
2	Сл.	3,18	SrH_2	7	Сл.	2,667	B	11	О.сл.	1,485	B
3	Ср.	2,971	SrH_2	8	Ср.	2,263	B	12	О.сл.	1,378	B
4	О.сл.	2,866	B	9	Сл.	1,676	B	13	Ср.	1,301	B
5	Сл.	2,812	SrH_2								

Ба сифати яке аз усулҳои асосии таҷрибавии таҳқиқоти раванди термикеи таҷзияи алюмоҳидридҳои металлҳои ишқорӣ, усули статикӣ тензиметри бо сифр-манометри мембранадор истифода бурда шуд.

Барои муайянкунии муодилаи барограммаҳо ва ҳисобкуниҳо хусусиятҳои термодинамикии раванди термолизи ҳидридҳои комплексӣ ба ҳолати мувозинат оварда шуданд. Барои ба даст овардани мувозинат дар система ҳар як нуқтаи фигуративӣ дар хати қачи барограмма дар муддати 100-200 соат нигоҳ карда мешавад. Мувозинат дар система ба дастонида ҳисоб мегардад, агар фишор дар система дар муддати 8-10 соат тағйир наёбад. Ба дастии мувозинат ҳам ҳангоми рафти ростхатаи барограммаҳо (ҳангоми гармшавӣ) ва ҳам ҳангоми рафти баръакси он (хунукшавӣ) санҷида мешавад.

На ҳама вақт зоҳиршавии пурраи рафти ростхата ва баръакси барограмма ба даст оварда мешавад. Ҳангоми рафти баръакси барограмма (ҳангоми хунукшавии система) пастшавии назарраси фишор дар таҳқиқоти система ҳангоми афзоиши 2-3- каратаи вақти нигоҳдории изотермии нуқтаи фигуративӣ (зиёда аз 400 соат) мушоҳида мегардад.

Барои алюмоҳидриди лития вақти нигоҳдории изотермӣ зиёда аз 600 соатро ташкил медиҳад.

Ба итмомрасии зинаҳои алоҳидаи равандҳои таҳқиқшаванда аз рӯи гузариши муназзами барограмма дар ҳудуди васеъшавии газии хаттӣ, ки мавҷудияти он набудани равандҳои ба тағйирёбии шумораи молҳои маҳсулоти газро нишон медиҳад, муайян мегардад. Мавҷудияти фосилаи ҳароратӣ миёни зинаҳои алоҳида ва суръати сусти раванди баръакс имконият медиҳанд, ки маҳсулоти газии бавучудомадаро ҳангоми ҳарорати нисбатан паст, дур карда шавад ва марҳалаи оянда дар шакли тоза таҳқиқот карда шавад.

Муқаррар карда шудааст, ки раванди таҷзияи термикеи алюмоҳидридҳои элементҳои гурӯҳи IA ва IIA ҚЭХ дар се давр мегузарад:

алюмоҳидридҳои элементҳои гурӯҳи IA ҚЭХ бо ҳосилшавии $\text{M}_3(\text{AlH}_6)_n$ тибқи нақшаи зерин таҷзия мешаванд:
$$\text{M}(\text{AlH}_4)_{n(c)} = \frac{1}{3}\text{M}_3(\text{AlH}_6)_{n(c)} + \frac{2}{3}\text{Al}_{(c)} + n\text{H}_{2(c)} \quad (8)$$

$M_3(AlH_6)_n$ бо ҳосилшавии ҳидридҳои бинарӣ аз рӯи нақшаи:
 $M_3(AlH_6)_{n(c)} = 3MH_{n(c)} + nAl_{(c)} + 3/2nH_{2(g)}$ таҷзия мешаванд (8.1)
 зинаи оянда ба термолизи ҳидридҳои бинарӣ мувофиқ аст:

$$MH_{n(c)} = M_{(m)} + \frac{n}{2}H_{2(g)}. \quad (8.2)$$

Барои бороҳидридҳои элементҳои гуруҳҳои IA и ПА нақшаи зерини термолиз пешниҳод мешавад: $M(BH_4)_{n(c)} = MH_{n(c)} + nB_{(c)} + \frac{3}{2}nH_{2(g)}$ (9)

ҳангоми ҳарорати муайяни мувозӣ бо нақшаи (3.7) термолизи ҳидриди бинарӣ амалӣ мешавад:
 $MH_{n(c)} = M_{(m)} + \frac{1}{2}nH_{2(g)}. \quad (9.1)$

Раванди таҷзияи бороҳидридҳои металлҳои ишқорӣ инчунин ҳамроҳи ғудозиши пайвастагии аввалия мегузарад. Бороҳидридҳои элементҳои гуруҳи ПА аз ҷиҳати термикӣ бо нақшаи (9). таҷзия мешаванд. Маълум аст, ки боро- ва алюмоҳидридҳои элементҳои гуруҳи ПА ҳангоми синтез дар шакли солватишуда ҳосил мегарданд. Дар кор намунаҳои аввалияи десолватишудаи мустақиман дар камераи мембранадор ба дастамада истифода шудаанд.

Раванди таҷзияи термикӣ $KAlH_4$, ки тибқи нақшаи (8) амали мешавад, аз ҳарорати 483 К оғоз мегардад. Натиҷаҳои таҳқиқот дар ҷадвали 9 ва расми 8 нишон дода шудаанд.

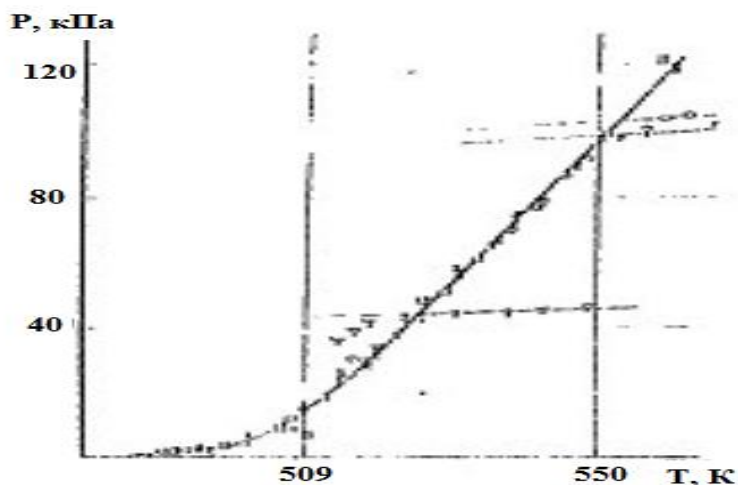
Дар доираи ҳароратҳои аз нишондодашудаҳо поёнтар, дар камераи мембранадор фишор мавҷуд нест. Ҳангоми аз 483 К боло рафтани ҳарорат дар камераи мембранадор якбора баланд шудани фишор ба амал меояд, ки ба оғози раванди таҷзия мувофиқат мекунад. Дар доираи ҳарорати 543-560 К гузариши хати вобастагӣ ба $P_{H_2} = f(T)$ ба хати васеъшавии газӣ, мушоҳида мешавад.

Маълумоти таҷрибавии ба даст овардашуда ба хати росте, ки бо муодила тавсиф шудааст, хуб мувофиқат мекунад:

$$\lg P_{атм.} = (5.61 \pm 0.06) - \frac{3.11 \pm 0.03}{T} \cdot 10^3 \text{ хангоми } 473-560 \text{ К},$$

бо хатогии стандартӣ аппроксиматсия $Sy = 8,14 \cdot 10^{-2}$ бо сатҳи эътимоднокии 95%. Дар асоси муодилаи бадастомада, хусусиятҳои термодинамикии раванди таҷзияи $KAlH_4$ ҳисоб карда шуданд:

$$\Delta H_T^0 = 59,9 \pm 3,0 \text{ кҶ мол}^{-1} \text{ ва } \Delta S_T^0 = 108,0 \pm 4,0 \text{ Й мол}^{-1} \text{ К}^{-1}.$$



Расми 8 - Вобастагии фишори ҳидроген аз T -ҳарорат дар вақти таҷзияи термикӣ $KAlH_4$ дар шароити мувозинатӣ.

Ҷадвали 8 – Тағйирёбии фишори ҳидроген (P, kPa) ҳангоми термолизи $KAlH_4$ вобаста ба ҳарорат (T, K)

T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P	T	P
Таҷрибаи I								Таҷрибаи II							
483	1,3	516	42,8	546	88,4	560	99,3	479	1,3	509	30,0	535	69,3	560	103,6

498	8,4	525	58,7	551	92,2	562	99,6	489	4,6	518	42,5	539	77,0	562	104,4
503	18,7	531	65,4	553	97,6	564	100,6	497	12,0	523	50,4	547	90,9	564	104,8
510	28,0	535	74,6	557	98,6	569	101,8	506	24,0	528	61,9	557	99,6		
Таҷрибаи III								Таҷрибаи IV							
481	2,1	505	25,9	520	48,7	544	87,2	477	0,4	495	8,9	519	48,3	549	98,7
489	4,7	511	31,7	525	56,7	549	98,3	486	3,2	506	25,5	540	78,1	559	121,3
499	16,0	514	36,5	532	66,1	562	118,7								
Таҷрибаи V								Таҷрибаи VI							
474	0,5	512	38,5	536	45,1	528	43,9	478	0,9	512	40,7	532	51,1	547	52,8
493	1,1	515	38,4	540	45,6	516	42,1	497	1,3	517	48,1	539	51,7	550	53,3
500	10,7	525	43,7	544	46,1	510	41,3	506	15,2	522	50,1	542	52,1	558	54,4
507	30,0	534	44,8	548	46,7	508	38,8								

Мувофиқи нақшаи (8) таҷзияи KAlH_4 дар марҳалаи конденсатсионӣ KAlH_6 ва алюминийи металлӣ ҳосил мешавад. Пас аз хориҷ шудани ҳидрогени ҷудошуда ҳангоми таҷзияи KAlH_4 , вақте, ки мембрана дубора гарм мешавад, фишор дар камераи мембранадор дар ҳарорати болотар аз 568 К пайдо мешавад, ки ин аз оғози таҷзияи K_3AlH_6 шаҳодат медиҳад. (мувофиқи нақшаи 3.5). Натиҷаҳои таҳқиқоти ин раванд дар ҷадвали 9 оварда шудаанд. Ҳангоми аз 568 К боло гарм кардани фишори ҳидроген дар камераи мембрана тадриҷан баланд мешавад. Вобаста ба вазни модда, гузаштан ба хати васеъшавии газ дар доираи ҳарорати 630—640 К мушоҳида мешавад. Маълумоти таҷрибавӣ, ки бо усули квадратҳои хурдтарин коркард шудааст, дар хати ростии бо муодила тавсифшуда хуб мувофиқат мекунад:

$$\lg P_{\text{атм.}} = (6.81 \pm 0.09) - \frac{4.4 \pm 0.1}{T} \cdot 10^3,$$

бо хатои тахминии стандартӣ $S_y = 45 \cdot 10^{-2}$ бо сатҳи эътимоди 95%. Дар асоси муодилаи бадастомада хусусиятҳои термодинамикии раванди таҷзияи KAlH_6 дар ҳудуди ҳарорати 570-640 К ҳисоб карда мешаванд:

$$\Delta H_T^0 = 59.9 \pm 3.0 \text{ кҶ} \cdot \text{мол}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^0 = 108.0 \pm 4.0 \text{ Ҷ} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Ҷадвали 9 - Тағйирёбии фишори ҳидроген (Р,кПа) ҳангоми термолизи K_3AlH_6 вобаста ба ҳарорат (Т,К)

Т	Р	Т	Р	Т	Р	Т	Р	Т	Р	Т	Р	Т	Р	Т	Р
Таҷрибаи I								Таҷрибаи III							
564	1,9	577	5,1	591	10,0	612	16,5	554	1,9	580	5,2	589	9,1	623	16,4
571	2,5	582	5,9	600	12,4	635	22,9	560	2,7	583	6,7	603	13,3	635	16,8
Таҷрибаи II												615	14,7	645	17,6
559	1,5	578	5,1	601	13,9	616	17,9	Таҷрибаи IV							
						627	20,3	574	3,1	585	5,9	592	8,0	601	11,5
Таҷрибаи III												595	10,0	610	14,8

Ҳидриди калий. Дар натиҷаи гармшавии тақрории мембрана, баъди дур кардани ҳидроген, ки дар натиҷаи таҷзияи K_3AlH_6 ба вучуд меояд, муқаррар шудааст, ки фишор дар камераи мембранадор ҳангоми ҳарорати зиёда 668 К будан ба вучуд меояд, ки аз оғози раванди таҷзияи ҳидриди бинарии

калий дар ҳидроген ва калийи металлӣ тибқи нақшаи (8.2) шаҳодат медиҳад. Маълумотҳои таҷрибавии ба дастамада, ки дар хатти рости регрессия, бо формулаи зерин ифода меёбанд, хеле хуб мувофиқат мекунад:

$$\lg P_{\text{атм.}} = (8.08 \pm 0.09) - \frac{6.37 \pm 0.1}{T} \cdot 10^3 \text{ при } 670-770 \text{ K},$$

Ҳангоми ҳатогии стандартӣ аппроксиматсия $S_y = 7.6 \cdot 10^{-2}$ бо 95% сатҳи боваринокӣ. Дар асоси муодилаи ҳосилшуда хусусиятҳои термодинамикии раванди таҷзияи KN ҳисоб карда шудаанд:

$$\Delta H_T^0 = 61.7 \pm 3.0 \text{ кҶоул} \cdot \text{мол}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^0 = 77.1 \pm 5.0 \text{ Ҷоул} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

$\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ - алюмоҳидриди стронсий. Алюмоҳидриди стронсии $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ дар камераи мембранадор ҳосилшуда ба таҷзияи минбаъдаи термикӣ фаро гирифта шуда буд. Санҷиш нишон дод, ки термолизи $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ ҳангоми ҳарорат ба 380 K баробар будан сар мешавад.

Маълумотҳои таҷрибавии, ки дар $\lg P_{\text{атм.}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (расми 9.б) оварда шудаанд, бо муодилаи зерин дақиқ шарҳ дода мешавад: $\lg P_{\text{атм.}} = (5.02 \pm 0.08) - \frac{2.38 \pm 0.05}{T} \cdot 10^3$ дар фосилаи ҳарорати 380-540 K. Барои ин муодила хarakterистикаи термодинамикии раванди термолизи $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ ҳисоб карда шудааст ва баробар аст:

$$\Delta H_T^0 = 91.3 \pm 3.0 \text{ кҶ} \cdot \text{мол}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^0 = 192.1 \pm 5.0 \text{ Ҷ} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Термолизи $\text{Sr}_3(\text{AlH}_6)_2$. Бо анҷоми термолизи $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$, ки гузариши барограммаи хатти фарохкунии газӣ дидан мумкин аст, ки баъд аз хориҷ шудани газ аз мембранаи ва гармӣ намудани ҳарорат зиёда аз 610K фишори даркорӣ пайдо мешавад ва ин ҳодиса раванди термолизи алюминоҳидридҳои стронсий мебошад. Натиҷаи таҳқиқот ин раванд дар ҷадвали 12 нишон дода шудааст.

Маълумотҳои таҷрибавӣ, ки дар шакли муодилаи $\lg P_{\text{H}_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ оварда шудаанд, бо муодилаи зерин: $\lg P_{\text{H}_2, \text{атм.}} = (7.03 \pm 0.08) - \frac{5.64 \pm 0.05}{T} \cdot 10^3$ дар фосилаи ҳарорати 610-750K дақиқ шарҳ дода мешавад. Бо ин муодила хarakterистикаи термодинамикии раванди термолизи $\text{Sr}_3(\text{AlH}_6)_2$, ҳисоб карда шудааст:

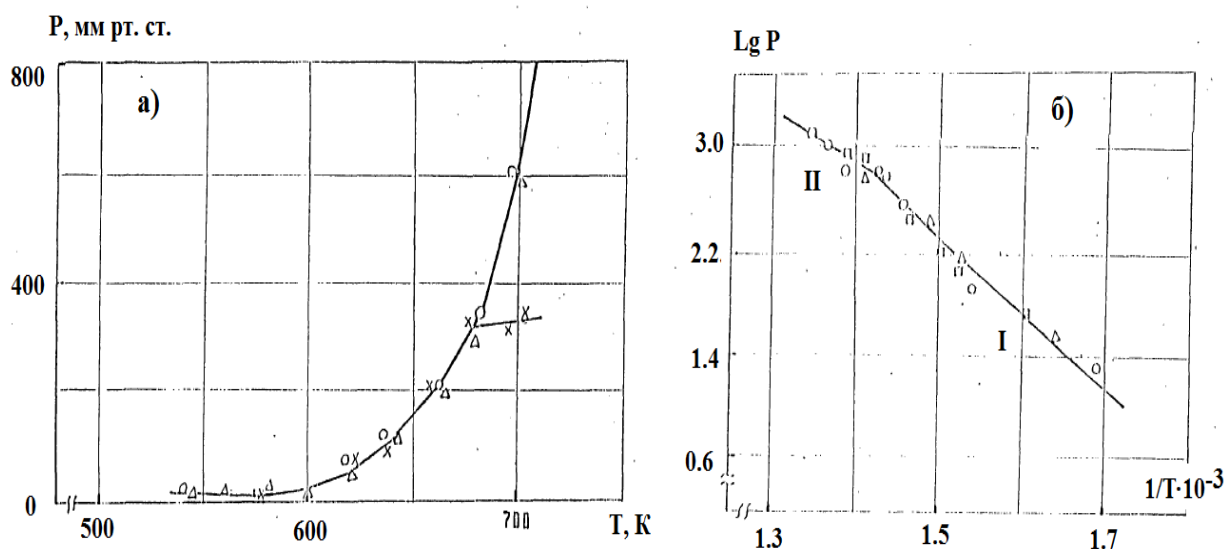
$$\Delta H_T^0 = 323.0 \pm 3.0 \text{ кҶ} \cdot \text{мол}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^0 = 404.0 \pm 5.0 \text{ Ҷ} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

Термолизи бороҳидрида натрий бо намунаҳои гуногуни NaBH_4 ва микдорҳои гуногуни ин мавод дар ҳаҷми гуногуни мембранаи камерадор гузаронида шуд. Раванди термолизи NaBH_4 аз ҳарорати 530K оғоз гардида, то ҳарорати 680-690K бо оҳиста хориҷ шавии ҳидроген мегузарад. Дар вақти баланд шудани ҳарорат якбора ҷаҳиши фишори ҳидроген дар система мушоҳида мегардад. Натиҷаи таҳқиқот дар ҷадвали 10 ва расми 9а оварда шудааст. Ҳангоми нигоҳ доштани нуқтаи фигуративии барограмма дар муддати 150-180 раванди баръакси термолиз ба амал меояд, ки он аз боҳам монанд омадани равиши барограмма мушоҳида мегардад.

Ҷадвали 10-Тағйирёбии фишори ҳидроген (P, мм.рт.ст.) аз ҳарорат ҳангоми термолизи NaBH_4

T, K	P	T, K	P	T, K	P	T, K	P	T, K	P	T, K	P	T, K		P	T, K	P
I таҷриба									II таҷриба							
575	13	631	161	670	308	705	752	679	210	701	723	714		893	738	1417
611	60	655	181						III таҷриба							
								592	24	685	310	718		930	745	1495
								650	111	697	610					

Маълумотҳои таҷрибавии дар шакли $\lg P_{H_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (расми 126) овардашуда ҳамчун графики ду хатҳои якдигарро бурранда, ки аз гудозиши боргидриди натрий далолат мекунад, муарриф мегардад. Хати рости I ба таҷзияи $NaBH_4$ саҳт муайян карда мешавад.



Расми 9 - Тағйирёбии фишори ҳидроген аз ҳарорат (а) ва вобастагии $\lg P = f(1/T)$ (б) ҳангоми раванди таҷзияи $NaBH_4$ дар шароити мувозинатӣ.

Таҷзияи бороҳидриди натрий саҳт ва моеъ аз ду раванди параллел гузаранда, таҷзияи бороҳидрид (схема 8.2) ва таҷзияи маҳсули пиролиз-ҳидриди натрий (схемаи 9) иборат аст.

Хати рост ба таҷзияи гудохтаи бороҳидриди натрий (схема 8.2) мувофиқ аст. Коркарди маълумотҳои таҷрибавӣ барои ҳар як хати рост дар алоҳидагӣ гузаронида шудааст. Ҳисобкунии хусусиятҳои термодинамикии раванди таҷзияи бороҳидриди натрий дар асоси нақшаи умумии равандҳо (8.2) ва (9), ки шакли: $NaBH_4 = Na + B + 2H_2$ — ро дорад, гузаронида шуд. (9.1). Бо инобати аддитивнокии хусусиятҳои термодинамикӣ равандҳои параллел гузаранда, яъне $K_{p, \text{умумӣ}} = K_p' \cdot K_p''$ ки дар инҷо: $K_{p, \text{умумӣ}}$ — доимии мувозинати нақшаи 9.1; K_p' — доимии мувозинати нақшаи 8.2; K_p'' — доимии мувозинати нақшаи 9 мебошад.

Натиҷаи коркарди маълумотҳои хатҳои рост имкон доданд, ки муодилаи онҳоро ифода кунандаро барорем. Барои раванди термолизи $NaBH_4$ -и саҳт муодила чунин шакл дорад: $\lg P_{H_2, \text{энт}} = (9.03 \pm 0.05) - \frac{6.34 \pm 0.03}{T} \cdot 10^3$ дар фосилаи ҳарорати 530-702 К. Аз рӯи ҳамин муодила функцияҳои термодинамикии раванд: $\Delta H_T^0 = 242.7 \pm 5.0 \text{ кҶ} \cdot \text{мол}^{-1}$ и $\Delta S_T^0 = 345.0 \pm 8.0 \text{ Ҷ} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, муайян гардидаанд.

Барои раванди термолизи гудохташавии $NaBH_4$ муодила чунин шакл дорад: $\lg P_{H_2, \text{энт}} = (5.55 \pm 0.08) - \frac{3.92 \pm 0.05}{T} \cdot 10^3$ дар фосилаи ҳарорати 702-750 К. Аз рӯи онҳо хусусиятҳои термодинамикии раванд: $\Delta H_T^0 = 169.4 \pm 5.0 \text{ кҶ} \cdot \text{мол}^{-1}$ и $\Delta S_T^0 = 239.2 \pm 10.0 \text{ Ҷ} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, ҳисоб карда шудаанд.

Термолизи бороҳидриди стронсий. Бо мурури ба охир расидани раванди десолватсияи $Sr(BH_4)_2 \cdot 2ТГФ$ дар ҳарорати 430 К ТГФ аз система хориҷ карда шуд. $Sr(BH_4)_2$ -и ҳалнашуда, ки мустақиман дар камераи мембранадор ба даст оварда шудааст, мавриди таҳқиқи минбаъда қарор гирифт. Аз нав гарм кардани мембрана бо $Sr(BH_4)_2$ ба даст овардашуда оғози раванди таҷзияи термикии онро дар ҳарорати аз 520 К боло нишон дод. Натиҷаҳои таҳқиқоти дар шароити мувозинатӣ гузаронидашуда дар ҷадвали 11 оварда шудаанд.

Маълумоти таҷрибавӣ, ки дар шакли $\lg P_{H_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$) дода шудаанд бо муодилаи зерин тавсиф карда мешаванд:

$$\lg P_{H_2, атт.} = (5.84 \pm 0.09) - \frac{3.46 \pm 0.05}{T} \cdot 10^3 \text{ дар доираи ҳарорати } 520-620 \text{ К.}$$

Мувофиқи ин муодила функцияҳои термодинамикии раванди термолизи $Sr(BH_4)_2$ муайян карда мешаванд:

$$\Delta H_T^0 = 202.5 \pm 4.0 \text{ кҶ} \cdot \text{мол}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^0 = 342.0 \pm 6.0 \text{ Ҷ} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Ҷадвали 11 – Тағйирёбии фишори ҳидроген ҳангоми термолизи $Sr(BH_4)_2$ вобаста ба ҳарорат

Т, К	Р, мм.рт.ст.	Т, К	Р, мм.рт.ст.	Т, К	Р, мм.рт.ст.	Т, К	Р, мм.рт.ст.
Таҷрибаи I							
554	50	603	233	635	267	704	285
562	102	615	256	678	278	740	291
Таҷрибаи II							
551	91	569	150	579	197	598	260
560	134	574	180				

**Муайянкунии калориметрии энталпияҳои ҳосилшавии
алюмоҳидридҳои калий ва боргидриди стронсий**

Барои муқоисаи бузургиҳои хусусиятҳои термодинамикии ҳидридҳои комплекси бо усули тензиметрӣ бо сифрманометри мембранадор ба даст амада, ба таври объективӣ гузаронидани таҳқиқоти калориметрӣ зарур аст. Ба сифати объекти таҳқиқоти калориметрий $KAlH_4$, K_3AlH_6 ва боргидриди стронсий интихоб карда шуданд.

Маълумоти таҷрибавӣ оид ба равандҳои гидролизи алюмоҳидридҳои калий дар маҳлули 1М КОН дар ҷадвали 12 оварда шудаанд. Барои $KAlH_4$, K_3AlH_6 энталпияҳои ҳалшавӣ мутаносибан ба $\Delta H_S = 436,3 \pm 4,1$ ва $\Delta H_S = 689,9 \pm 6,2$ (кҶ·мол⁻¹) баробар мебошанд.

Ҷадвали 12 – Натиҷаҳои ҳалшавии алюмоҳидридҳои калий дар маҳлули 1М -и КОН дар ҳарорати 298 К.

Пайвастагиҳо	№ таҷриба	Намуна, г	Энталпияи ҳалшавӣ, Ҷоул	Энталпияи ҳалшавӣ
$KAlH_4$	1	0,0218	136,0	437,2
	2	0,0456	283,7	433,2
	3	0,0229	144,3	440,2
	4	0,0217	134,0	434,7
			Миёна: 436,3±4,1	
K_3AlH_6	1	0,0251	115,9	692,5
	2	0,0168	72,4	687,0
	3	0,0182	84,3	694,5
	4	0,0097	44,4	687,4
	5	0,0123	56,9	689,5
			Миёна: 689,9±6,2	

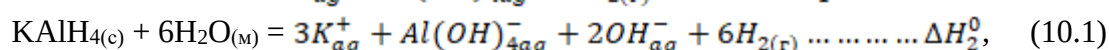
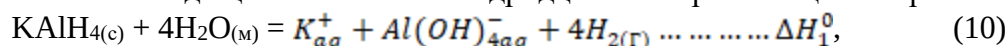
Маълумоти таҷрибавӣ оид ба равандҳои ҳалшавии боргидриди стронсий ва омехтаи хлориди стронсий бо кислотаи бор, ҳамчун реаксияи иловагӣ дар маҳлули 0,05М НСl дар чадвали 13 оварда шудааст.

Чадвали 13 – Натиҷаҳои ҳалшавии алюминийи металлӣ дар маҳлули 2,37 М NaOH дар ҳарорати 298 К.

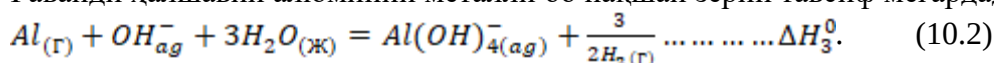
Рақами таҷриба	Намуна, г	Энталпияи ҳалшавии намуна, Ҷоул	Энталпияи обшавӣ, кҶ, мол ⁻¹
1	0,0099	147,0	397,6
2	0,0123	182,7	401,0
3	0,0068	101,6	403,3
4	0,0184	265,6	389,7
Миёна: 397,9±7,1			

Ҳисоб кардани энталпияҳои ҳосилшавии алюмогидридҳои калий ва боргидриди стронсий дар асоси натиҷаҳои таҷрибаҳои калориметрӣ. Гармии ҳалшавии пайвастагиҳои таҳқиқшуда имкон медиҳад, ки энталпияҳои ҳосилшавии моддаҳои дилхоҳ аз сикли термохимиявӣ ҳисоб карда шаванд.

Раванди ҳалшавии алюмогидридҳои калийро бо нақшаи зерин нишон додан мумкин аст:



Раванди ҳалшавии алюминийи металлӣ бо нақшаи зерин тавсиф мегардад:



Ҳангоми ҳисобкунии энталпияҳои ҳосилшавӣ стандартӣ алюмогидридҳои таҳқиқшавандаи калия чунин қабул карда шуд:

а) ҳолати ниҳонии маҳлулҳое, ки аз рӯи нақшаҳои (10), (10.1) ва (10.2) ҳосил шудаанд, ки ба ҳолати беҳири серобкунӣ баробаранд;

б) қимматҳои аввалия барои ҳисоб инҳо буданд:

$$\Delta_f H_{298}^0, \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = -285,8 \text{ кҶоул} \cdot \text{мол}^{-1},$$

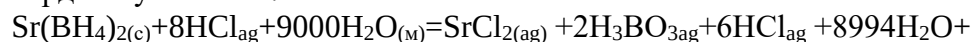
$$\Delta_f H_{298}^0, \text{OH}_{\text{аg}}^{-} = -230,0 \text{ кҶоул} \cdot \text{мол}^{-1}.$$

Бо истифода аз бузургҳои аввалия энталпияи стандартӣ ҳосилшавии $\text{H}_2\text{O}_{(\text{м})}$ ва $\text{OH}_{\text{аg}}^{-}$ ва қиммати таҷрибавии ошкоршудаи энталпияи ҳалшавии алюминий (чадвали 3.15), энталпияи ҳосилшавии иони $\text{Al}(\text{OH})_{4\text{аg}}^{-}$, ки баробар ба $\Delta_f H_{298}^0 = -1485,7 \pm 10 \text{ кҶ} \cdot \text{мол}^{-1}$ мебошад, ки онро дар ҳисобҳои минбаъда ҳамчун асос гирифтём. Ин қиммат бо маълумотҳои адабиётӣ ба таври қаноатбахш мувофиқат мекунад, ки ба $1490,3 \text{ кҶ} \cdot \text{мол}^{-1}$ баробар аст.

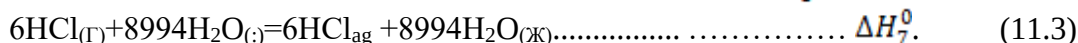
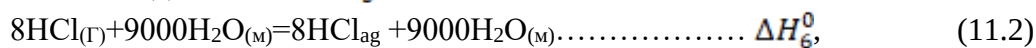
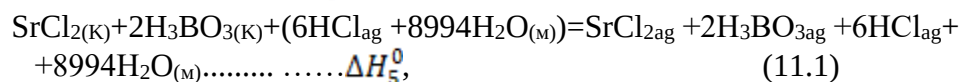
Ба воситаи бузургҳои аввалия $\Delta_f H_{\text{Kаg}}^0 = -254,8 \text{ кҶ} \cdot \text{мол}^{-1}$, мо энталпияи стандартӣ ҳосилшавии KAlH_4 –ро ҳисоб кардем, ки ба $\Delta_f H_{298}^0 = -162,7 \pm 7,5 \text{ кҶ} \cdot \text{мол}^{-1}$ баробар аст.

Бо истифода аз қимматҳои аввалияи гармии гидролизи K_3AlH_6 ба $\Delta H^0 = -689,9 \pm 6,2 \text{ кҶоул} \cdot \text{мол}^{-1}$ ва энталпияи ҳосилшавии иони калий, қиммати энталпияи стандартӣ ҳосилшавии K_3AlH_6 - ро ҳисоб кардем, ки ба $\Delta_f H_{298}^0 = -310,0 \pm 9,3 \text{ кҶ} \cdot \text{мол}^{-1}$ баробар шуд.

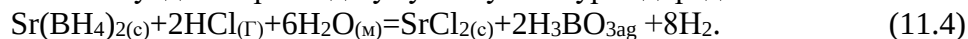
Раванди ҳалшавии борогидриди стронсийро дар 0,05М маҳлули НСl бо муодилаи зерин ифода кардан мумкин аст:



$$+8\text{H}_2(\text{Г})\dots\dots\dots\Delta H_4^0, \quad (11)$$



Муодилаи раванди умумӣ чунин сурат дорад:



Қиммати энталпияҳои ҳалшавии муодилаҳо (11) и (11.1) баробар аст, мутаносибан, $\Delta H_4^0 = -615,84 \pm 3,3$ и $\Delta H_5^0 = -20,79 \pm 0,9$ кҶ·мол⁻¹. Қиммати равандҳои (11.2) и (11.3), ки ба $\Delta H_6^0 = -597,58$ и $\Delta H_7^0 = -448,50$ кҶ·мол⁻¹ баробар аст, ба тарзи графикӣ муайян шуда буданд.

Қиммати бузургҳои дар боло овардашударо истифода бурда, энталпияи ҳосилшавии борогидриди стронсийро бо сикли термохимиявӣ муайян кардем:

$$H_{2\text{Sr}(\text{BH}_4)_2(\text{К}), 298}^0 = -\Delta H_{4, 298}^0 + \Delta H_{5, 298}^0 - \Delta H_{6, 298}^0 + \Delta H_{7, 298}^0 + \Delta_f H_{2\text{SrCl}_2(\text{К}), 298}^0 - 2\Delta_f H_{\text{HCl}(\text{Г}), 298}^0 + 6\Delta_f H_{\text{H}_2\text{O}(\text{Ж}), 298}^0 + 2\Delta_f H_{\text{H}_3\text{BO}_3(\text{К}), 298}^0.$$

Қиммати энталпияи стандартӣ ҳосилшавии $\text{HCl}_{(\text{Г})}$ ва $\text{SrCl}_{2(\text{С})}$, ва H_3BO_3 аз адабиёт гирифта шудааст:

$$\Delta_f H_{2\text{Sr}(\text{BH}_4)_2(\text{К})}^0 = -380,70 \pm 2,4 \text{ кҶ·мол}^{-1}.$$

Маълумотҳои таҷрибавӣ равандҳои ҳалшавии борогидриди стронсий ва реаксияи ҳалшавии омехтаи хлориди стронсий бо кислотаи бор ба сифати реаксияи иловагӣ дар 0,05М маҳлули HCl дар ҷадвали 14 оварда шудаанд.

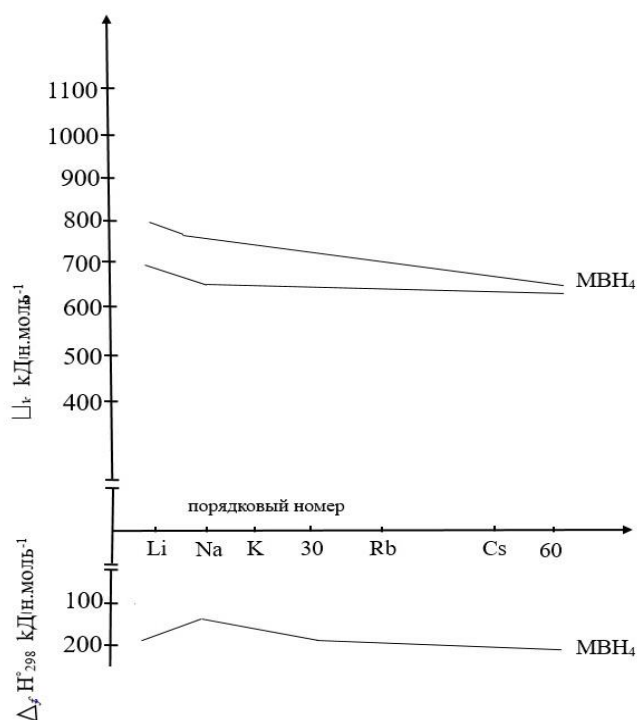
Таблица 14– Бузургҳои гармии ҳалшавии $\text{Sr}(\text{BH}_4)_{2(\text{С})}$ ва омехтаи $\text{SrCl}_{2(\text{С})}$ бо $\text{H}_3\text{BO}_{3(\text{С})}$ дар маҳлули HCl

$\text{Sr}(\text{BH}_4)_{2(\text{С})}$, г	$-\Delta H_{4, 298}^0$, кҶ·мол ⁻¹	$\text{SrCl}_{2(\text{С})}$, г	$\text{H}_3\text{BO}_{3(\text{С})}$, г	Масса смеси, г	$-\Delta H_{5, 298}^0$, кҶ·мол ⁻¹
0,02205	614,12	0,02965	0,02310	0,05275	21,26
0,01865	612,36	0,02530	0,01970	0,04500	21,96
0,02000	618,94	0,02705	0,02115	0,04820	22,50
0,02115	609,04	0,02880	0,02250	0,05130	21,04
0,02500	616,70	0,03360	0,02625	0,05985	19,52
0,02375	621,72	0,03140	0,02515	0,05655	20,30
0,01805	616,50	0,02480	0,01940	0,04420	20,18
0,02455	617,13	0,03305	0,02575	0,05880	19,56
	Ср= 615,81±3,28				Ср= 20,79±0,911

Тағйирёбии энталпияи ҳосилшавӣ ва энергияи панҷараҳои кристаллии борогидридҳои гурӯҳи IА-и ҚЭХ аз рақами тартибӣ.

Ҷадвали 15 – Бузургҳои энергияи панҷараи кристаллӣ ва энталпияи ҳосилшавии боргидридҳои гурӯҳи IA -и ҚЭХ.

MBH ₄		r BH ₄	-Δ(H° ₂₉₈ , кҶ·мол ⁻¹)				Энергияи панҷараи кристаллӣ, кҶ/мол ⁻¹				
			[Me ⁺]	MBH ₄			(a)	(a)		(б)	
				(a)	(б)	(BH ₄)		(г)	(в)	(в)	(г0)
LiBH ₄	0,78	2,3	-167,26	194,02	193,8	96,25	778,2	778,2	743,5	692,9	791,7
NaBH ₄	0,98		-610,53	190,9	188,91		703	703	700,8	655,6	703,3
KBH ₄	1,33		-514,51	228,86	238,61		665,3	644,3	636,8	599	656,9
RbBH ₄	1,49		-491,29	236,8	243,01		648,5	627,6	608,4	576,4	638
CsBH ₄	1,65		-460,07	263,6	241,06		627,6	623	587,4	55,3	604,9



Расми 10 – Тағйиребии энергияи панҷараи кристаллӣ (U_K) ва энталпияи ҳосилшавии боргидридҳои элементҳои гурӯҳи IA ҚЭХ аз рақами тартибии онҳо.

Боби 4 диссертатсия таҳлили системавии хусусиятҳои термодинамикӣ ва энергетикӣ пайвастагҳои гурӯҳҳои бинарӣ ва комплекси бори-ва алюмоҳидридҳои элементҳои гурӯҳҳои IA, II ва лантаноиди ҚЭХ дар бар мегирад. Чунин интиҳоби маводҳои таҳқиқотӣ ба табиати ионии ҳидридҳо ва ба ҷабдиҳои химиявии катионҳо вобастагӣ дорад.

Лантаноидҳо бо ҷабдиҳои химиявиашон ба элементҳои гурӯҳи II ҚЭХ муқоида мешаванд.

Таҳлили системавии хусусиятҳои термодинамикӣ ҳидридҳои бинарӣ ва муқаррар намудани қонуниятҳои тағйиребии онҳо дар доираи гурӯҳҳои IA, II ва байни ҳидридҳои элементҳои

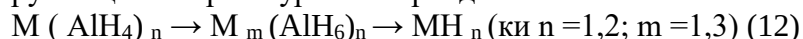
конфигуратсияи электрони беруна (IA) $ns^1 \rightarrow$ (IIA) $ns^2 \rightarrow$ (La) $6s^2 2d^1 \rightarrow$ (Ce) $6s^2 4f^2$, таваҷҷуҳи илмиро ба вучуд овардааст.

Дар асоси соддагии таркиб ва табиати банди химиявӣ, мо бо ёрии усулҳои нимэмпирикӣ ва ҳисобкунӣ, хусусиятҳои термодинамикии ҳидридҳои бинарии элементҳои гурӯҳҳои IA, IIA ва лантаноидҳои

(Ln) (II) ва (III) муайян карда шудаанд. Бар асоси онҳо, таҳлили системавии хосиятҳои термодинамикии ҳидридҳои бинарӣ дар доираи гурӯҳҳои IA, IIA ва лантанидҳо, гузаронида шуд.

Ҳидридҳои s - элементҳо (ба истиснои бериллий) аз рӯи табиати банд одатан пайвастагиҳои ионӣ буда, аз катиони металл ва ҳидрид анион - H^- иборатанд.

Ҳидридҳои бинарии элементҳои гурӯҳи IA (Li, Na ва K) ва гурӯҳи IIA -и ҚЭХ (Mg ва Ca) аз ҷониби мо дар натиҷаи таҷзияи термикии $M(AlH_4)_n$ металлҳои мувофиқ ба даст оварда шуданд. Бо истифода аз усулҳои газоволунометрия, таҷрибаҳои микдории тензиметрӣ ва таҳлили химиявӣ муайян карда шуд, ки дар равандҳои таҷзия термикии алюмоҳидридҳои комплекси ин гурӯҳҳо аз рӯи нақшаи зерин сурат мегиранд:

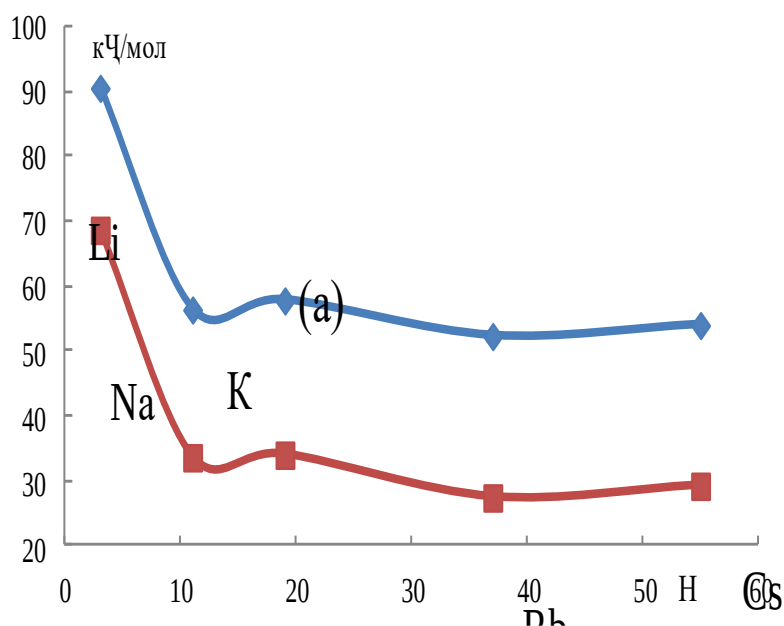


Дар ҷадвали 16 маълумотҳои адабиётӣ ва маълумоти ҳисобнамудаи мо дар бораи хусусиятҳои термодинамикии ҳидридҳои бинарии элементҳои гурӯҳи IA оварда шудааст. Маълумотҳои дар адабиёт мавҷуд набуда, дар бораи ҳидридҳои бинарӣ, бо усулҳои ҳисоби муқоисавӣ муайян карда шудаанд. Ба сифати қотри муқоисавии ҳамшабех, пайвастагиҳои фторидҳои ин металлҳо истифода шуданд. Интиҳоб бо шабеҳи кристаллографияи анионҳо асоснок карда мешавад. Дар ҳидридҳои ионӣ, иони ҳидриди H^- ба андозаи ($r_n \approx 0,13-0,15$ нм) тақрибан ба иони фтор (F^-) ($r_F \approx 0,133$ нм) баробар аст. Бо вучуди ин, қутбнокии иони ҳидрид ба иони йод наздик аст.

Ҷадвали 16 – Бузургҳои стандартӣ хусусиятҳои термодинамикии гидридҳои бинарии элементҳои гурӯҳҳои I A-и ҚЭХ

MH_x	N_m	$-\Delta_f H^0$, кҶ/мол	$-\Delta_f G^0$, кҶ/мол	S^0 , Ҷ/мол*К	C_p^0 , Ҷ/мол*К
LiH	3	90,5; 90,67; 90,63	68,68	20,63; 20,03	28,95
NaH	11	56,44	33,62	40,00; 40,03	36,40
KH	19	57,82	34,05	50,21; 50,18	38,07
RbH	37	53,30; 52,30	27,42	58,58; 63,07	39,75; 39,30
CsH	55	54,02; 54,20	29,16	66,94	41,84
FrH	87	$50,8 \pm 2$	26,5	75,3	$43,1 \pm 2$

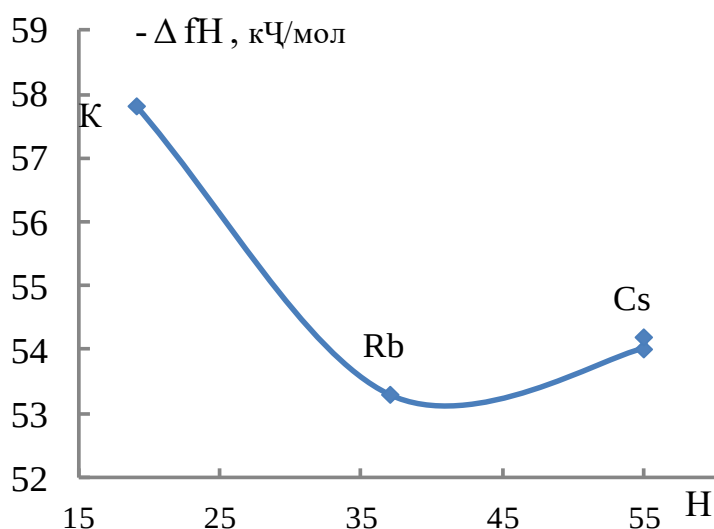
Маълумоти мукамалтаре, ки оид ба хусусиятҳои термодинамикии гидридҳои бинарии элементҳои I A-и гурӯҳи ҚЭХ гирифта шудааст, имкон дод, ки таҳлили системавии онҳо гузаронида шавад. Қонуниятҳои тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии гидридҳои бинарӣ вобаста ба табиати катионҳо, яъне, аз рақами тартибии металлҳо ҳам дар дохили гурӯҳ, ки ба таври графикӣ муқаррар карда шудаанд, дар расмҳои 11-13 тасвир ёфтааст.



Расми 11- Тағйирёбии энталпия ($-\Delta_f H^0$) (а) и энергияи Гиббс ($-\Delta_f G^0$) (б) ҳосилшавии хидридҳои бинарӣ аз рақами тартибии (N) элементҳои 1A гурӯҳи ҶЭХ.

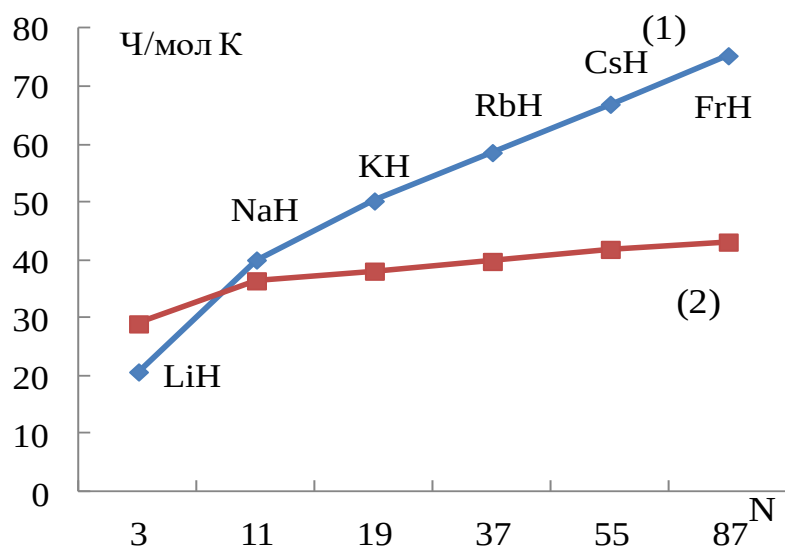
Раванди графикии қонунии тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии хидридҳои бинарӣ (расми 11) вобаста ба хусусияти элементҳои гурӯҳи 1A ҶЭХ ҳассосияти баланди анионҳои хидридиро ба хурдтарин тағйирот дар сохтори электронии атомҳои шарик, тасдиқ мекунад. Литий ва пайвастагҳои он бо хусусиятҳои худ (натрий ба андозаи камтар) аз хидридҳои бинарии зергурӯҳи калий фарқ мекунанд. График аз ду қисм иборат аст. Барои хидридҳои элементҳои маъмулӣ ҳангоми гузариш $\text{LiH} \rightarrow \text{NaH}$ (қисмати аввал) камшавии назарраси энталпия $\Delta H = 90,5 - 56,4 = 34,1$ кДж ва энергияи ҳосилшавии Гиббс $\Delta G = 68,7 - 33,6 = 35,1$ кДж мушоҳида мешавад. Дар қатори $\text{NaH} \rightarrow \text{KH} \rightarrow \text{RbH} \rightarrow \text{CsH} \rightarrow \text{FrH}$ (қисмати дуюм) пастшавии хосиятҳои термодинамикӣ ба ҳисоби миёна $\pm 2,3$ кДж аст.

Маълум аст, ки тағйир ёфтани хусусиятҳои металлҳои зергурӯҳи калий ва пайвастагҳои онҳо бо зиёд шудани рақамҳои тартибии онҳо хосияти ростхатаро дорост. Аммо дар ин шакли тағйирёбии хусусиятҳои хидридҳои бинарии зергурӯҳи калий ($\text{KH} \rightarrow \text{RbH} \rightarrow \text{CsH}$) майлқунии назаррас аз хатти барои хидриди RbH мушоҳида мегардад. (расми 12.), ки тағйирёбии $\Delta H = 57,8 - 53,3 = 4,5$ аст ва аз қиммати миёнаи майлқуний аз 2,4 зиёд аст.



Расми 12 - Тағйирёбии энталпияи ҳосилшавии хидридҳои бинарии зергурӯҳи калий аз рақами тартибӣ (N).

Дар расми 13 нишон дода шудааст, ки бо афзоиши рақами тартибӣ қимматҳои энтропия (S^0) (а) ва гармиғунҷоиши хоси (C_p^0) (б) ҳидридҳои бинарии элементҳои гурӯҳи IA ҚЭХ зиёд мешаванд.



Расми 13- тағйирёбии энтропия (S^0) (1) ва гармиғунҷоиши хоси (C_p^0) (2) ҳидридҳои бинарӣ аз рақами тартибии (N) элементҳои гурӯҳи IA ҚЭХ.

Ҳидридҳои бинарии элементҳои гурӯҳи IIА ҚЭХ (Mg ва Ca) аз ҷониби мо дар натиҷаи таҷзияи термикеии тетраҳидridoалюминатҳои металлҳои мувофиқ ба даст оварда шуданд. Бо истифода аз усулҳои газоволнометрия, таҷрибаҳои миқдории тензиметрӣ ва таҳлили химиявӣ муқаррар карда шуд, ки равандҳои таҷзияи термикеии алюмоҳидридҳои комплекси гурӯҳҳои нишондодашуда, аз рӯи нақшаи $M(AlH_4)_2 \rightarrow M_3(AlH_6)_2 \rightarrow MH_2$ сурат мегирад.

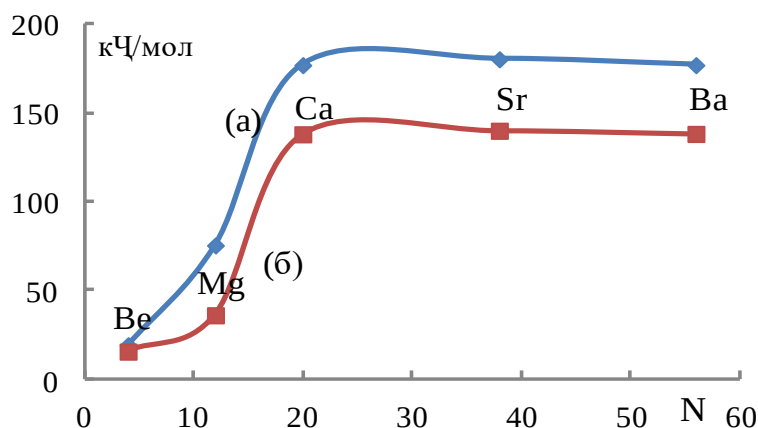
Дар ҷадвали 17 маълумотҳои умумигардонидаи адабиётӣ ва ба даст овардаи мо дар бораи хусусиятҳои термодинамикии ҳидридҳои бинарии элементҳои гурӯҳи IA оварда шудаанд. Маълумотҳои дар адабиёт мавҷуд набуда, дар бораи ҳидридҳои бинарӣ, бо усулҳои ҳисоби муқоисавӣ муайян карда шудаанд. Ба сифати қотри муқоисавии ҳамшабех, пайвастагиҳои фторидҳои ин металлҳо истифода шуданд. Интиҳоб бо шабехи кристаллографии анионҳо асоснок карда мешавад. Дар ҳидридҳои ионӣ, иони ҳидриди H^- ба андозаи ($r_H \approx 0,13-0,15$ нм) тақрибан ба иони фтор (F^-) ($r_F \approx 0,133$ нм) баробар аст. Бо вучуди ин, кутбнокӣ иони ҳидрид ба иони йод наздик аст.

Ҷадвали 17 – Бузургҳои стандартӣ хусусиятҳои термодинамикии гидридҳои бинарии элементҳои II А гурӯҳи ҚЭХ

MH_x	N_M	$-\Delta_f H^0$, кҚ/мол	$-\Delta_f G^0$, кҚ/мол	S^0 , Қ/мол*К	C_p^0 , Қ/мол*К
BeH_2	4	19,04	15,41	24,48	30,12
MgH_2	12	75,30; 76,15	35,90	31,10; 31,03	35,42
CaH_2	20	176,98; 181,51	138,02; 142,53	41,42	41,00
SrH_2	38	180,32	139,86	51,88	43,93
BaH_2	56	177,04	138,21	63,01	46,03
RaH_2	88	$176,0 \pm 3$	$154,4 \pm 3$	$73,8 \pm 4$	$48,1 \pm 4$

Маълумотҳои нисбатан пурраи ба дастмада оид ба хусусиятҳои термодинамикии ҳидридҳои бинарии элементҳои II А гурӯҳи ҚЭХ, имкон доданд, ки таҳлили системавии онҳо гузаронида шавад. Қонуниятҳои тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии ҳидридҳо вобаста ба табиати катионҳо,

мукаррар карда шудаанд, яъне, аз рақами тартибии металлҳо, дар доираи гурӯҳи ПА ҚЭХ, ки дар расмҳои 14-15 нишон дода шудаанд.



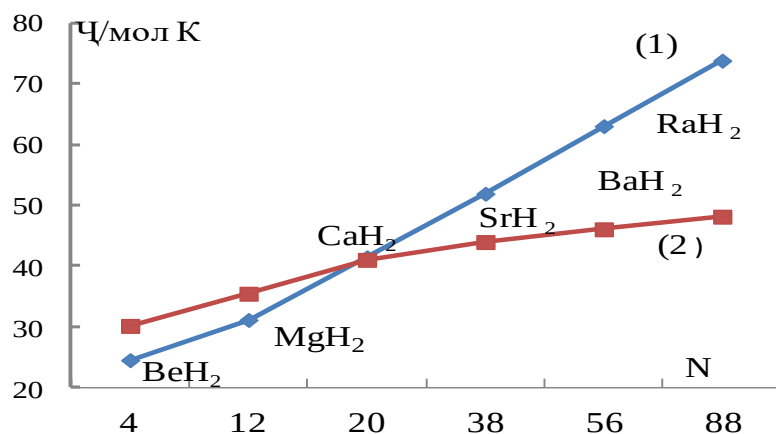
Расми 14 - Қонунияти тағйирёбии энталпия ва ($\Delta_f H^0$) (а) и энергияи Гиббса ($-\Delta_f G^0$) (б) ҳосилшавии ҳидридҳои бинарий аз рақами тартибии (N) элементҳои гурӯҳи ПА ҚЭХ.

Аз ҷадвали 17 ва расми 14 дидан мумкин аст, ки ҳангоми зиёд шудани рақами тартибӣ афзоиши қиммати энталпия ($-\Delta_f H^0$) (а) ва энергияи Гиббс ($-\Delta_f G^0$) (б) ҳосилшавии ҳидридҳои бинарии элементҳои гурӯҳи ПА ҚЭХ мушоҳида карда мешавад. График аз ду қисм иборат аст. Дар қисми аввал барои ҳидридҳои элементҳои маъмулӣ ҳангоми гузариши $\text{BeH}_2 \rightarrow \text{MgH}_2$ афзоиши назарраси энталпия $\Delta H = 75,3 - 19,0 = 56,3$ кҶ ва энергияи ҳосилшавии Гиббс

$\Delta G = 35,9 - 15,4 = 20,5$ кҶ мушоҳида мегардад. Ҳангоми гузариши $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{CaH}_2$ низ афзоиши назарраси хусусиятҳои термодинамикӣ мушоҳида мешавад, ки компонентҳои $\Delta H = 177,0 - 75,3 = 101,7$ кҶ ва $\Delta G = 138,0 - 35,9 = 102,1$ кҶ, - ро ташкил медиҳанд. Дар қатори ҳидридҳои зергурӯҳи калсий $\text{CaH}_2 \rightarrow \text{SrH}_2 \rightarrow \text{BaH}_2$ (қисми дуюм) каме паст шудани хусусиятҳои термодинамикӣ мушоҳида мешавад, ки ба ҳисоби миёна аз $\Delta H = 178,1 \pm 2,1$ кҶ зиёд нестанд.

Расми 15 нишон медиҳад, ки бо афзоиши рақами тартибӣ бузургии энтропия (S^0) (1) ва гармиғунҷоиши хос (C^0_p) (2) барои ҳидридҳои бинарии элементҳои гурӯҳи IA -и ҚЭХ меафзояд.

Таҳлили маълумоти адабиётӣ нишон медиҳад, ки барои ҳидридҳои LnH_2 маълумоти нисбатан мукаммал дар бораи энталпия ва энергияи ҳосилшавии Гиббс мавҷуд аст. Қиммати энтропияи беш аз нисфи LnH_2 муайян карда нашудааст. Барои ҳидридҳои бинарии лантанидҳои (III) - LnH_3 аз рӯи ҳарорат (Т.К) ва энталпия (ΔH^0_T , кҶ/мол H_2) таҷзияшаванда, маълумотҳои нопурра мавҷуданд. Маълумотҳои ибтидоии дар адабиёт маълум набударо мо барои ҳидридҳои бинарии лантан, гадолиний ва итербий бо усули ҳисоби муқоисавӣ ва фарқият муайян намудем. Хусусиятҳои термодинамикии ҳидриди лантаноидҳо бо усули нимэмперикии Полуэктов Н.С. муайян карда шуд. Маълумоти муфасссал дар бораи хусусиятҳои термодинамикии ҳидриди лантаноидҳо дар ҷадвали 18 (LnH_2) ва 19 (LnH_3) оварда шудааст.



Расми 15 - Қонунияти тағйирёбии энтропия (S^0) (1) ва ва гармиғунҷоиши нисбии (C^0_p) (2) ҳидридҳои бинарии элементҳои гурӯҳи IA -и ҚЭХ.

Ҷадвали 18 – Бузургиҳои хусусиятҳои термодинамикии ҳидридҳои лантан (II)

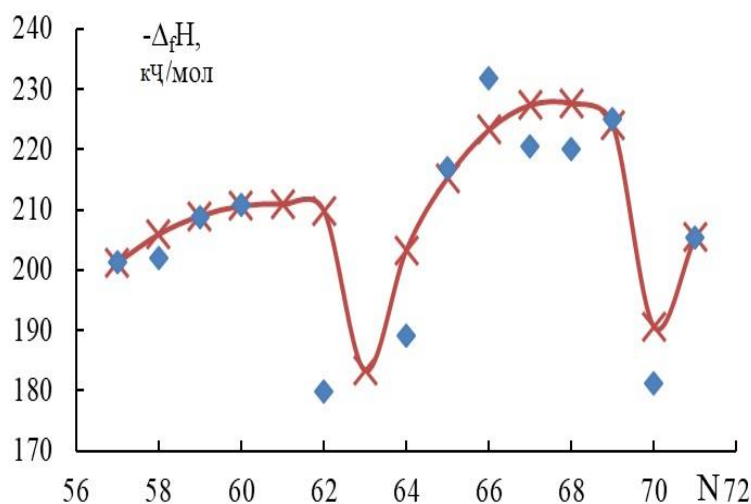
LnH ₂	-ΔH ⁰ ₂₉₈ , кҶ/мол·К		S ⁰ ₂₉₈ , кҶ/мол·К		C _p ⁰ ₂₉₈ , Ҷ/мол·К		LnH ₂	-ΔH ⁰ ₂₉₈ , кҶ/мол·К		S ⁰ ₂₉₈ , кҶ/мол·К		C _p ⁰ ₂₉₈ , кҶ/мол·К	
	а	б	а	б	а	б		а	б	а	б	а	б
LaH ₂	201,3 207,5	201,3	51,6 51,7	51,6	43,7 43,8	43,7	GdH ₂	189,1 204,4	199,0	-	61,3	-	39,2
CeH ₂	202,1 229,7	205,9	55,7 55,8	55,5	40,9 40,9	42,2	TbH ₂	209,0 216,7	208,8	74,2	65,4	37,7	38,3
PrH ₂	209,2 208,8	206,9	56,7 56,8	57,8	41,1 41,1	41,2	DyH ₂	209,0 231,8	222,6	64,6 64,6	67,7	37,3 37,4	38,0
NdH ₂	187,4 210,9	206,9	58,9 58,9	59,6	43,0 43,1	40,4	HoH ₂	220,3 220,5	230,1	55,3 55,2	69,1	39,3 39,5	37,6
PmH ₂	-	205,0	-	61,0	-	39,8	ErH ₂	226,8 219,9	232,6	-	69,9	-	36,9
SmH ₂	179,9 223,0	201,7	-	61,9	-	39,3	TmH ₂	225,1	229,3	-	69,8	-	36,5
EuH ₂	-	183,1	-	58,1	-	36,3	YbH ₂	181,0 181,2	213,8	-	66,7	-	34,8
							LuH ₂	205,4 201,5	205,4	-	66,2	-	35,6

Эзоҳ: а-адабиёт, б-ҳисобкунӣ

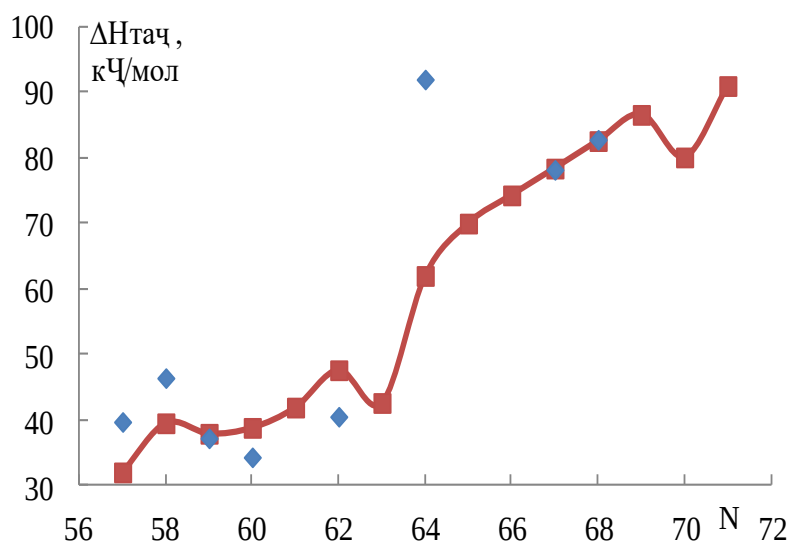
Ҷадвали 19 – Ҳарорат ва энтальпияи таҷзияи LnH₃

LnH ₃	ΔH ⁰ _{разл.} , кҶ/моль H ₂			T _{разл.} , К, (P _{H2} =10 ⁵ Па)		LnH ₃	ΔH ⁰ _{разл.} , кҶ/мол H ₂			T _{разл.} , К, (P _{H2} =10 ⁵ Па)	
	адабиёт		Ҳисобку нӣ	Адабиёт	Ҳисобку нӣ		адабиёт		Ҳисобку нӣ	Адабиёт	Ҳисобку нӣ
	усул						усул				
	ДТА	Р-Т-Х					ДТА	Р-Т-Х			
LaH ₃	-	39,7	32,0	620	620	GdH ₃	92	-	62*	623	623
CeH ₃	-	46,4	36,5	430	538	TbH ₃	96	-	70	635	638
PrH ₃	-	37,2	37,9	490	481	DyH ₃	92	-	74,3	648	650
NdH ₃	67	34,3	38,8	518	455	HoH ₃	75	78,2	78,4	668	651
PmH ₃	-	-	41,9	-	460	ErH ₃	84	82,8	82,6	669	657
SmH ₃	75	40,5	47,6	587	435	TmH ₃	109	-	86,6	671	665
EuH ₃	-	-	42,6	-	523	YbH ₃	-	27,6	80,1	570	609
						LuH ₃	105	-	91*	689	689

Маълумотҳои ба даст омада имкон медиҳад, ки қонунияти тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии LnH_2 (расми 16) ва раванди таҷзияи LnH_3 (расми 20) вобаста аз табиати Ln, хусусияти мураккаб бо зухуроти «тетраэффekt»- дошта, муқаррар карда шавад. Нақша ба ду қисмати мувофиқ барои лантаноидҳо ҷудо мешавад, ки дар он хусусиятҳои хидридҳои европийи I ва II аз ин қонуният майл доранд.



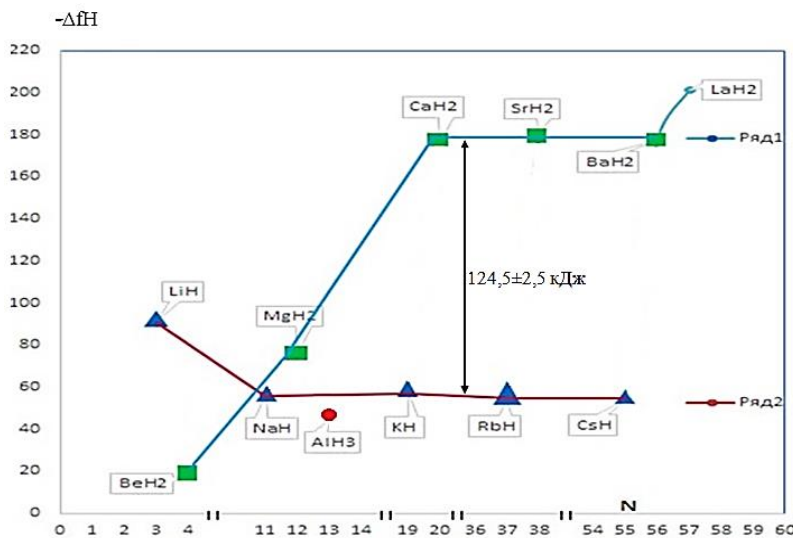
Расми 16 — Тағйирёбии бузургии энthalпияи ҳосилшавии хидриди лантаноидҳои (II) аз рақами тартибии (N) лантаноидҳо: $\diamond$ - адабиёт; x – ҳисобӣ.



Рисунук 17 — Қонунияти тағйирёбии энthalпияи таҷзияи LnH_3 аз табиати (N) лантаноидҳо : $\diamond$ - адабиёт; $\square$ – ҳисобӣ.

Қонуниятҳои тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии хидридҳои бинарӣ вобаста аз табиати и катионҳо дар дохили гурӯҳҳо (расми 18, қатори 1 ва 2) ва дар ҳудуди давраҳо-сеюм ($\text{Na}^{+1} \rightarrow \text{Mg}^{+2} \rightarrow \text{Al}^{+3}$) ва дар шашум ($\text{Cs}^{+1} \rightarrow \text{Ba}^{+2} \rightarrow \text{Ln}^{+2}$) нишон дода шудааст.

Хидриди литий бо хусусиятҳои худ аз хидридҳои дигар элементҳои маъмулӣ — натрий, бериллий ва магний фарқ мекунад. Қиммати энthalпияи ҳосилшавии хидриди натрий тақрибан дар ҳати рости афзоиши ин хусусият дар тартиби $\text{BeH}_2 \rightarrow (\text{NaH}) \rightarrow \text{MgH}_2 \rightarrow \text{CaH}_2$ ҷойгир аст. Қонунияти диққатҷалбкунандае мушоҳида мешавад - фарқияти байни қимматҳои энthalпияи ҳосилшавии хидридҳои маъмулии монанд - зергурӯҳҳои калий ва калсий, $124,5 \pm 2,5$ кҶ/молро ташкил медиҳад ва новобаста аз рақами тартибии s-металлҳо қариб доимӣ мемонад. Дар қатори хидридҳои давраи сеюм $\text{NaH} \rightarrow \text{MgH}_2 \rightarrow \text{AlH}_3$, қуллаи устувории термодинамикӣ ба хидриди магний рост меояд. Устувории хидриди алюминий нисбатан камтар мебошад. Дар қатори хидридҳои давраи шашум $\text{CsH} \rightarrow \text{BaH}_2 \rightarrow \text{LnH}_2$ афзоиши устувории термодинамикии хидридҳо мушоҳида мешавад.



Расми 18 - Тағйирёбии энталпияи ҳосилшавии ҳидридҳо вобаста ба табиати катионҳо дар даврҳо зергурӯҳҳои (гурӯҳи 1 ва 2) ҚЭХ.

Маълумоти мукамалтар дар бораи хусусиятҳои термодинамикии ҳидридҳои бинарии элементҳои гурӯҳҳои IA ва IIA ҚЭХ, алюминий ва лантанидҳо ба даст овардашуда имкон доданд, ки қонуниятҳои зерин ошкор карда шаванд:

А) вобаста ба табиати металлҳои гурӯҳҳои IA:

- умуман барои як қатор катионҳои металлҳои ишқорӣ дар дохили тамоми гурӯҳ бо зиёд шудани рақами тартибии металлҳои ишқорӣ пастшавии устувории термодинамикии ҳидридҳо мушоҳида мешавад;

- ҳидридҳои литий ва натрий аз рӯи хусусиятҳои худ аз ҳидридҳои монанди маъмулии зергурӯҳи калий фарқ мекунад. Ҳангоми гузаштан аз ҳидриди литий ба натрий якбора паст шудани устувории термодинамикии ҳидридҳо дар ҳудуди ($\Delta H^\circ = 34,2$) кҶ/мол мушоҳида мешавад;

- барои ҳидридҳои зергурӯҳи калий бо зиёд шудани рақам тартибии металлҳои ишқорӣ каме паст шудани устувории термодинамикии ҳидридҳо, вале бо майлқунии ҳидриди рубидий аз хусусияти ростиҳатии онҳо мушоҳида мешавад.

Б) вобаста аз табиати металлҳои гурӯҳҳои IIA::

- бо зиёд шудани рақами тартибии металлҳо якбора (қариб як баробар) зиёдшавии энтальпияи ҳосилшавии ҳидридҳо дар қатори $Be \rightarrow Mg \rightarrow Ca$ мушоҳида мешавад;

- барои ҳидридҳои зергурӯҳи калсий тадриҷан коҳиш ёфтани ин хусусият бо зиёд шудани рақами тартибии металлҳо мушоҳида мешавад.

В) вобаста аз табиати лантаноидҳо:

- Умуман барои ҳидридҳои лантаноидҳо маъмулан тақсимшави график ба зергурӯҳҳои мувофиқи лантаноидҳо, бо майлқуни дар хусусиятҳои ҳидридҳои европий ва итербий бинобар сохтори электронии ин металлҳо мебошад;

- барои ҳидридҳои лантаноидҳои таркиби LnH_2 дар зергурӯҳи серий каме афзоиши энтальпияи ҳосилшавии ҳидридҳо бо ҳадди аксар барои ҳидриди неодимий мушоҳида мешавад. Дар зергурӯҳи иттрий хеле зиёд шудани энтальпияи ҳосилшавии ҳидридҳо бо максимум барои ҳидриди голмий мушоҳида мешавад;

- барои ҳидридҳои лантаноидҳои таркиби LnH_3 муайян карда шуд, ки бо зиёд шудани рақами тартибии лантаноидҳо, ба таври мустақим афзоиши энтальпияи раванди таҷзияи термикии ҳидридҳои лантаноидҳои таркиби LnH_3 бо ҷудоқунии хоси график ба зергурӯҳҳои металлҳо, мушоҳида мешавад.

Г) дар қатори $NaH \rightarrow MgH_2 \rightarrow AlH_3$ қуллаи устувории термодинамикӣ ба ҳидриди магний рост меояд ва ҳидриди алюминий камтар устувор аст. Дар қатори ҳидридҳои давраи шашум $CsH \rightarrow BaH_2 \rightarrow LnH_2$ афзоиши устувории термодинамикии ҳидридҳо мушоҳида мешавад.

Равандҳои таҷзияи термикӣ ва ҳалшавии алюмоҳидридҳо ва бороҳидридҳои комплекси баъзе элементҳои гурӯҳи IA, IIA ҚЭХ бо ду усули мустақил—тензиметрия бо сифрманометри мембранадор

оварда шудаанд. Тавре, ки аз чадвали 21 дида мешавад, қимматҳои $\Delta_f H^0$, ки мо бо ду усул барои K_3AlH_6 ба даст овардаем, дар доираи ҳатогии андозагирӣ бо ҳамдигар мувофиқат мекунанд, аммо аз маълумоти адабиётӣ ба таври назаррас фарқ мекунанд. Бузургии S^0 барои K_3AlH_6 , ки ба усули тензиометрӣ муайян шудааст, бо маълумоти адабиёт қомилан мувофиқ аст.

Чадвали 21- Хусусиятҳои термодинамикии стандартӣ M_3AlH_6 элементҳои гурӯҳи IA ҶЭХ

Пайвастагиҳо	$-\Delta_f H_{298}^0$, кҶ · мол ⁻¹		S_{298}^0 , J · мол ⁻¹ · К ⁻¹		$-\Delta_f G_{298}^0$, кҶ · мол ⁻¹	
	Таҷриба	Адабиёти	Таҷриба	Адабиёти	Таҷриба	Адабиёти
Li_3AlH_6	-	332,6	-	102,6	-	190,3
Na_3AlH_6	-	301,2	-	170,1	-	173,7
K_3AlH_4	303,6*	-	205,0* ⁽¹⁾	-	181,4	-
	310,0**	276,1	206,2	-	192,0 ⁽¹⁾	-
Rb_3AlH_4	315,0 ⁽¹⁾	-	238,0 ⁽²⁾	-	-	-
Cs_3AlH_4	324,0 ⁽¹⁾	-	259,0 ⁽²⁾	-	202,0 ⁽¹⁾	-

Эзоҳ: * - маълумоти тензиометрӣ; ** - маълумоти калориметрӣ, (1), (2) - маълумоте, ки мо бо усулҳои ҳисобкунии муқоисавӣ ба даст овардем.

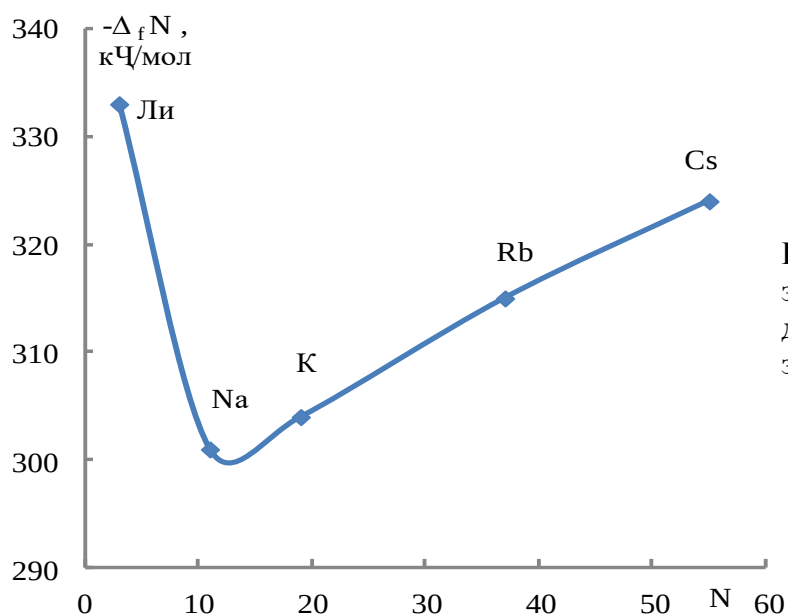
Ҳангоми арзёбии хусусиятҳои термодинамикии M_3AlH_6 рубидий ва цезий, инчунин барои муқоиса барои зергурӯҳи калий, усулҳои эмпирикӣ истифода шуданд: ҳисоби муқоисавии М.Х. Карапетянс ва ҷузъҳои афзоиандаи Латимер. Ҳамчун ду қатори муқоисавӣ пайвастагиҳои $MAIH_4$ ва M_3AlH_6 (М - К, Rb ва Cs) гирифта шуданд. Дар баробари ин дар бораи айнаи тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии пайвастагиҳои ин қатор тахминҳо ба миён гузошта шуданд. Таносуби ҳатти байни энталпия ва энергияи Гиббс ҳосилшавӣ, дар қатори муқоисавии пайвастагиҳо бо муодилаи зерин ифода карда мешавад:

$$\Delta_f H_{M_3AlH_6}^0 = 1.27 \Delta_f H_{MAIH_4}^0 + 98.4;$$

$$\Delta_f G_{M_3AlH_6}^0 = 1.2 \Delta_f H_{M_3AlH_6}^0 - 186.$$

Графики қонуниятҳои тағйирёбии $\Delta_f H^0 M_3AlH_6$ аз табиати элементҳои гурӯҳи IA ҶЭХ (расми 20) зиёдшавии қиммати $\Delta_f H^0$ барои Li_3AlH_6 ва дуршавии онро аз қонуниятҳои умумӣ нишон медиҳад, ки хоси M_3AlH_6 металлҳои дигар аст. Ҳангоми гузариши $Li \rightarrow Na$ якбора камшавии энталпияи ҳосилшавии алюмоҳидридҳо мушоҳида мешавад. Дар қатори $Na \rightarrow Cs$ афзоиши қариб ҳатти қиммати $\Delta_f H^0 M_3AlH_6$ мушоҳида мешавад.

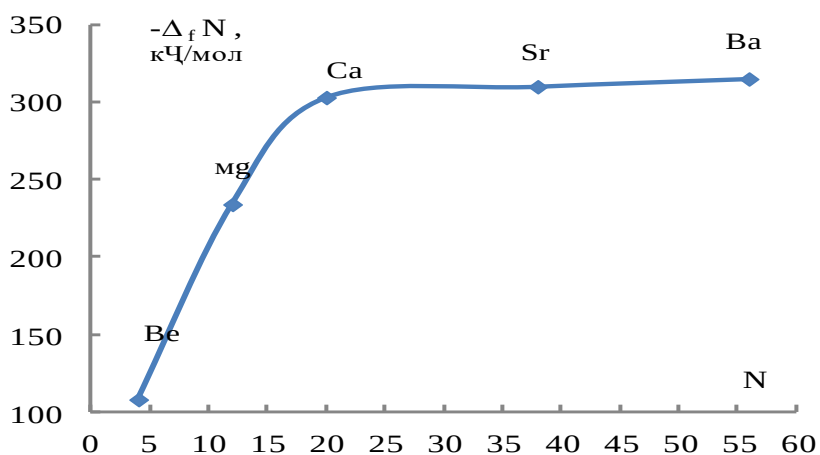
Хусусиятҳои термодинамикии $M(AlH_4)_2$ элементҳои гурӯҳи II A-и ҶЭХ дар чадвали 22 оварда шудааст. Графики қонуниятҳои тағйирёбии $\Delta_f H^0 M(AlH_4)_2$ аз табиати элементҳои гурӯҳи II A ҶЭХ (расми 21), фарқи равшани хусусиятҳои алюмоҳидридҳои элементҳои типӣ (Be ва Mg) аз пайвастагиҳои зергурӯҳи калсийро нишон медиҳад. Дар вақти гузариш аз $Be \rightarrow Mg \rightarrow Ca$ зиёдшавии баланди энталпияи ҳосилшавии алюмоҳидридҳо мушоҳида мешавад. Барои зергурӯҳи Ca (Ca, Sr ва Ba) бо зиёд шудани рақами тартибии элементҳо тағйирёбии тақрибан ростхатаи энталпияи ҳосилшавӣ мушоҳида мешавад.



Расми 20 – Қонунияти тағйирёбии энталпияи бавучудоии гексадридоалюминатҳо аз табиати (N) элементҳои гурӯҳи I А-и ҚЭХ.

Ҷадвали 22 – Бузургҳои стандартӣ хусусиятҳои термодинамикии $M(AlH_4)$ элементҳои гурӯҳи II А-и ҚЭХ.

Соединения	$-\Delta_f H^0$, кДж·мол ⁻¹		S^0 ,		Cp,	Соединения	$-\Delta_f H^0$, кДж·мол ⁻¹		S^0		Cp
	(б) (a)		Дж·мол ⁻¹ ·К ⁻¹				(б) (a)		Дж·мол ⁻¹ ·К ⁻¹		
Be(AlH ₄) ₂	-	107,9	-	273,0	134	Sr(AlH ₄) ₂	312,4	197	307,4	312,5	142,6
Mg(AlH ₄) ₂	-	209,1	-	289,7	136,0		-	441,0	-	-	-
	-	234,3	-	-	-		-	309,8	-	-	-
	-	254,0	-	-	-	Ba(AlH ₄) ₂	-	315,0	-	370	143,8
Ca(AlH ₄) ₂	-	184	-	126,8	142,0		-	328,5	-	-	-
	-	303,3		277,8	141,5						
	-	415	-	-	-						



Расми 21 - Тағйирёбии энталпияи ҳосилшавии алюмоҳидридҳо аз рақами тартибии (N) элементҳои гурӯҳи II А-и ҚЭХ.

Хусусиятҳои стандартии термодинамикии $M_3(AlH_6)_2$ элементҳои гурӯҳи IIА ҚЭХ дар ҷадвали 23 оварда шудаанд.

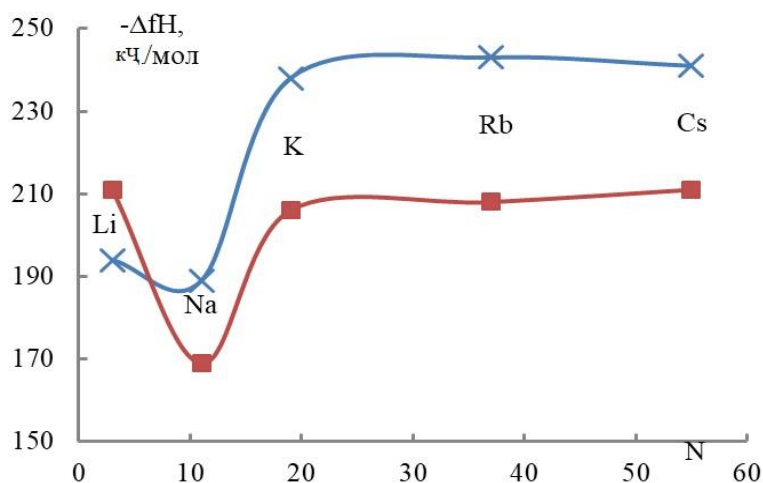
Ҷадвали 23 – Бузургҳои стандартии хусусиятҳои термодинамикии $M_3(AlH_6)_2$ элементҳои гурӯҳи IIА ҚЭХ

Соеди- нения	$-\Delta_f H^0$, кДж·мол ⁻¹		S^0 ,		Cp,	Соеди- нения	$-\Delta_f H^0$, кДж·мол ⁻¹		S^0		Cp
	(б) (а)		Дж·мол ⁻¹ ·К ⁻¹				(б) (а)		Дж·мол ⁻¹ ·К ⁻¹		
Be ₃ (AlH ₆) ₂	-	-	-	-	199	Sr ₃ (AlH ₆) ₂	851,0	843,0	224,4	219,7	208,0
Mg ₃ (AlH ₆) ₂	-	552,3	-	110	201	Ba ₃ (AlH ₆) ₂	-	868,0	-	283,0	210,0
Ca ₃ (AlH ₆) ₂	-	890,8	-	135	156						
	-	816	-	122,5	207						

Аз рӯи хусусияти хатҳои барограммаҳое, ки бо усули тензиметрия ва ДТА ба даст оварда шудаанд, маълум гардид, ки раванди таҷзияи термикии бороҳидридҳои саҳти элементҳои гурӯҳи IА-и ҚЭХ бо ғудохташавии онҳо сурат мегирад. Хусусиятҳои термодинамикии тамоми қатори бороҳидридҳои саҳт ва ғудохтаи элементҳои гурӯҳи IА -и ҚЭХ, ки бо усули тензиметрия ба даст омадааст, дар ҷадвали 24 оварда шудаанд. Графики қонунияти тағйирёбии энталпияи ҳосилшавии бороҳидридҳои элементҳои гурӯҳи I А-и ҚЭХ аз рақами тартибии онҳо дар расми 22 нишон дода шудааст.

Ҷадвали 24 – Бузургҳои хусусиятҳои термодинамикии бороҳидридҳои элементҳои гурӯҳи I А-и ҚЭХ.

Me	$-\Delta_f H_{298}^0$, кҶ·мол ⁻¹				$\Delta_f G_{298}^0$, кҶ·мол ⁻¹			
	MBH _{4(c)}		MBH _{4(m)}		MBH _{4(c)}		MBH _{4(m)}	
	Таҷриба	Адабиётӣ	Таҷриба	Адабиётӣ	Таҷриба	Адабиётӣ	Таҷриба	Адабиётӣ
Li	-	194	-	211	-	125	-	127
Na	185	189	166	169	117	120	96	98
K	-	238	-	206	-	140	-	132
Rb	-	243	-	208	-	144	-	157
Cs	-	241	-	211	-	140	-	162
Fr	-	245	-	214	-	142	-	170



Расми 22 - Тағйирёбии энталпияи ҳосилшавии бороҳидридҳои элементҳои гурӯҳи IА-и ҚЭХ аз рақами тартибии элементҳо (N)
X - саҳт, □ – моёъ.

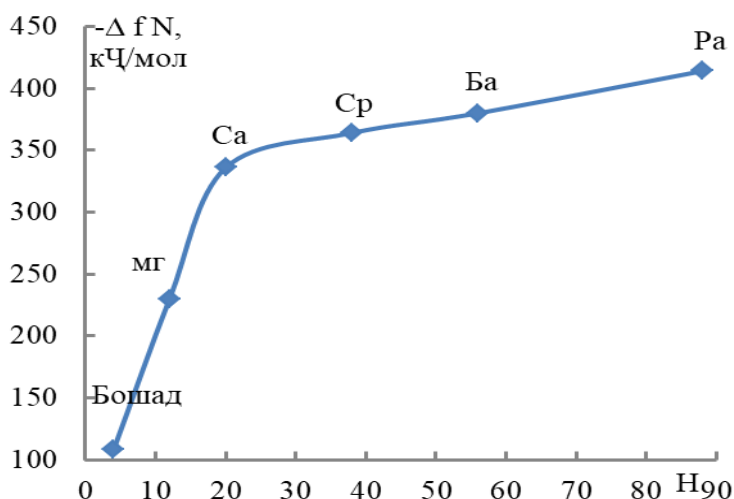
Дар расми 22 фарқияти хоси хусусиятҳои боргидридҳои элементҳои типи (Li,Na) аз зергурӯҳи калий дида мешавад.

Бузургҳои хусусиятҳои термодинамикии борогидридҳои элементҳои гурӯҳи II-A-и ҚЭХ, аз ҷониби мо бо усулҳои тензиметрия ва калориметрия ба муайян шудааст, дар ҷадвали 25 оварда шудаанд.

Ҷадвали 25 – Бузургҳои хусусиятҳои термодинамикии борогидридҳои элементҳои гурӯҳи II-A-и ҚЭХ

Пайвастагӣ	$-\Delta_f H_{298}^0$, кҶ·мол ⁻¹		$-\Delta_f G_{298}^0$, кҶ·мол ⁻¹		Пайвастагӣ	$-\Delta_f H_{298}^0$, кҶ·мол ⁻¹		$-\Delta_f G_{298}^0$, кҶ·мол ⁻¹	
	(а)	(б)	(а)	(б)		(а)	(б)	(а)	(б)
Be(BH ₄) ₂	-	107,8	-	-12,0	Sr(BH ₄) ₂	374,3*	369,5	241,2*	236,1
Mg(BH ₄) ₂	-	211,7	-	86,2		380,3**	364,0	248,0**	238
		229,9		111,2	Ba(BH ₄) ₂	-	379,8	-	239,0
Ca(BH ₄) ₂	-	335,7	-	297,5			481		356
		351		296,0	La(BH ₄) ₂	-	414,1	-	254,0

Эзоҳ: а- адабиёт, б - ҳисоб

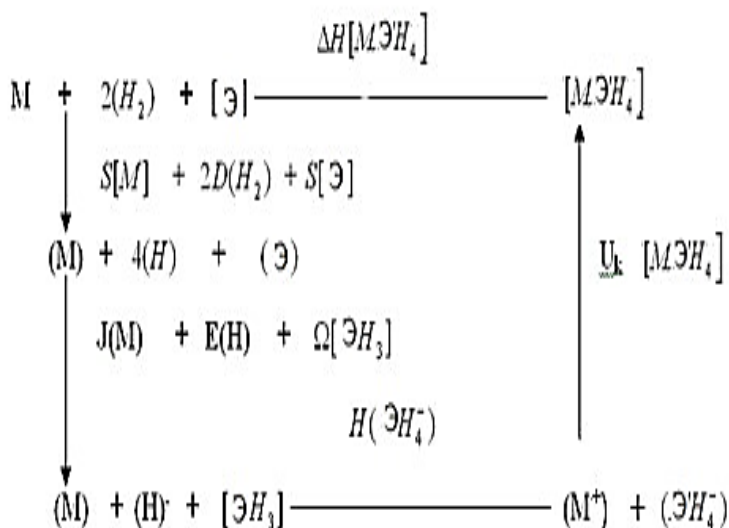


Расми 23 - Қонунияти тағйирёбии энталпияи ҳосилшавии борогидридҳои элементҳои II-A-и гурӯҳи ҚЭХ аз табиати (N) металлҳо.

Функсияҳои термодинамикии ($-\Delta_f H^0$ и $-\Delta_f G^0$) натиҷаи ҷамъбасти раванди ҳосилкунии пайвастагиҳо ба ҳисоб рафта, аммо ҳамчун меъери устувории пайвастагиҳо ҳангоми таҷзия ба моддаҳои содаи ибтидоӣ аз хизмат карда наметавонанд. Инро баръало аз сикли термохимиявии Борн-Габер дида мумкин аст.

Пур кардани бонки бузургҳои термодинамикӣ бо маълумоти нав оид ба боро- ва алюмогидридҳои элементҳои гурӯҳҳои IA ва II-A, ки баъзан аз бузургҳои қаблӣ хеле фарқ мекунанд ва маълумоти нав барои синфи M_3AlH_6 , ба мо имконият дод, ки барои муайян кардани U_K ҳидридҳои комплексӣ, хамин гуна ҳисобҳоро гузаронем.

Тавозуни энергетикӣ ҳосилшавии бор-ва алюмогидридҳои элементҳои гурӯҳҳои IA ва II-A - ро аз рӯи сикли Борн-Габер чунин ифода кардан мумкин аст:



дар ин ҷо: М – элементҳои гурӯҳҳои IA ва IIА; Э – В, Al.

Аз ин ҷо:

$$\begin{aligned}
 U_K[MЭH_4] &= -\Delta_f H_{[MЭH_4]} + S_{[M]} + 2D(H_2) + S_{[Э]} + I_{(M)} + E_{(H)} - \Omega_{[ЭH_3]} = \\
 &= -\Delta_f H_{[MЭH_4]} + \{S_{[M]} + I_{(M)}\} + \left\{\frac{D}{2}(H_2) + E_{(H)}\right\} + S_{[Э]} - \Omega_{[ЭH_3]} = \\
 &= -\Delta_f H_{[MЭH_4]} + \Delta H_{(H^-)} - \Omega_{[ЭH_3]} = -\Delta_f H_{[MЭH_4]}^0 + \Delta H_{(M^+)} + \Delta H_{[ЭH_4^-]}.
 \end{aligned}$$

Барои муайян кардани радиуси термохимиявии ион AlH_6^{3-} , мо маълумоти ба даст омадаро дар бораи дарозшавии радиуси ион бо афзоиши адади координатсионӣ оварда шудааст, истифода бурдем. Мувофиқи ин маълумот радиуси термохимиявии иони AlH_6^{3-} ҳисоб карда шуд, ки ба: $r_t[AlH_6^{3-}] = 3,09 \text{ Å}$. баробар аст.

Ин имкон дод, ки U_K - M_3AlH_6 элементҳои гурӯҳҳои IA ва IIА аз рӯи муодилаи Капустинский (ҷадвали 30 ва 31) ҳисоб карда шавад. Дар асоси қимматҳои U_K , қиммати миёнаи энталпияи ҳосилшавии иони газӣ (AlH_6^{3-}) ҳисобкардашуд, ки

$$\Delta_f H_{298}^0[AlH_6^{3-}] = -808,8 \pm 35 \text{ кҶ/мол. баробар аст.}$$

Бо истифода аз ин ва маълумотҳои адабиёт, инчунин бузургҳои таҷрибавӣ муайяншудаи энталпияҳои ҳосилшавии пайвастагиҳои мувофиқ, U_K - M_3AlH_6 элементҳои гурӯҳҳои IA ва IIА мувофиқи синкли термохимиявии Борн-Габер (ҷадвалҳои 30 ва 31) ҳисоб карда шуданд.

Дар ҷадвали 26 ҳамаи маълумотҳои ибтидоӣ ва натиҷаи ҳисоби энергияи панҷараи кристаллии борохидридҳои элементҳои гурӯҳҳои IA оварда шудааст.

Ҷадвали 26 – Бузургҳои хусусиятҳои термодинамикӣ ва энергетикӣ борохидридҳои гурӯҳи IA ҶЭХ.

MBH ₄	r ион [Me ⁺], Å	r термодим. [BH ₄ ⁻], Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кҶ·мол ⁻¹				Энергияи панҷараи кристаллӣ, кҶ/мол ⁻¹				
			[Me ⁺]	MBH ₄			а	А		Б	
				а	б	(BH ₄ ⁻)		в	д	д	в
LiBH ₄	0,78	2,3	-167,26	194,02	193,8	96,25	778,2	778,2	743,5	692,9	791,7
NaBH ₄	0,98	-	-610,53	190,9	188,91	-	703	703	700,8	655,6	703,3
KBH ₄	1,33	-	-514,51	228,86	238,61	-	665,3	644,3	636,8	599	656,9
RbBH ₄	1,49	-	-491,29	236,8	243,01	-	648,5	627,6	608,4	576,4	638
CsBH ₄	1,65	-	-460,07	263,6	241,06	-	627,6	623	587,4	585,3	604,9

Эзоҳ: а-адабиёт, б-ҳисоб, в- аз рӯи синкл, д- бо муод. Капустинский.

Дар ҷадвали 27 ҳамаи маълумотҳои ибтидоӣ ва натиҷаҳои ҳисоб кардани энергияи панҷараҳои кристаллии борҳидридҳои гурӯҳи II-A-и ҚЭХ оварда шудаанд.

Ҷадвали 27- Бузургҳои хусусиятҳои термодинамикӣ ва энергетикӣ борҳидридҳои гурӯҳи II-A ҚЭХ.

M(BH ₄) ₂	r ион [Me ⁺], Å	r термхим. [BH ₄ ⁻], Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кҶ·мол ⁻¹				Энергияи панҷараи кристаллӣ, кҶ/мол ⁻¹			
			[BH ₄ ⁻]	(Me ⁺)	MBH ₄		А		Б	
					а	б	д	в	д	в
Be(BH ₄) ₂	0,314	2,3	96,2	-	100,4	107,8	2598,3	2895,3	2394,1	
Mg(BH ₄) ₂	0,780	-	-	2329,2	211,7	229,8	2322,1	2351,4	2087,7	2366,5
Ca(BH ₄) ₂	1,051	-	-	1919,9	351,5	335,7	2125,5	2071,1	1930,1	2056,1
Sr(BH ₄) ₂	1,175	-	-	17884,4	364	369,4	1995,8	1945,6	1868,8	2056,2

Эзоҳ: а-адабиёт, б-ҳисоб, в- аз рӯи цикл, д- бо муод. Капустинский.

Тафовути назаррас дар қимматҳои U_{пк}, ки мувофиқи муодилаи Капустинский ва аз рӯи цикли Борн-Габер ҳисоб карда шудаанд, ҳиссаи муайяни банди ковалентиро дар молекулаҳои бороҳидридҳои элементҳо нишон медиҳад.

Дар ҷадвали 28 ҳамаи маълумотҳои ибтидоӣ ва натиҷаҳои ҳисоб шудаи энергияи панҷараҳои кристаллии алюмоҳидридҳои гурӯҳи I-A-и ҚЭХ оварда шудаанд.

Ҷадвали 28 - Бузургҳои хусусиятҳои термодинамикӣ ва энергетикӣ алюмоҳидридҳои I-A гурӯҳи ҚЭХ.

MAlH ₄	r иона [Me ⁺], Å	r термхим. [AlH ₄ ⁻], Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кҶ·мол ⁻¹				Энергияи панҷараи кристаллӣ, кҶ/мол ⁻¹			
			[AlH ₄ ⁻]	(Me ⁺) а	MAlH ₄		а		б	
					а	б	д	в	д	в
LiAlH ₄	0,78	2,9	164,84	-687,3	119,2	120,3	587	641,8	591,9	642,6
NaAlH ₄	0,98	-	180,75	-610,5	112,9	114,4	543	558,6	564,3	560
KAlH ₄	1,33	-	159,41	-514,5	166,5	164,4	521,7	516,3	521,9	543,5
RbAlH ₄	1,49	-	164,8	-491,3	178,2	170	504,6	506,3	496,4	464,9
CsAlH ₄	1,65	-	155,2	-460	165,1	177,4	469,8	460,2	472,5	455,2

Эзоҳ: а-адабиёт, б-ҳисоб, в- аз рӯи цикл, д- бо муод. Капустинский.

Дар ҷадвали 29 ҳамаи маълумотҳои ибтидоӣ ва натиҷаҳои ҳисоб кардани энергияи панҷараҳои кристаллии M(AlH₄)₂ элементҳои гурӯҳи II-A ҚЭХ оварда шудаанд.

Чадвали 29- Бузургиҳои хусусиятҳои термодинамикӣ ва энергетикӣ $M(AlH_4)_2$ элементҳои гурӯҳи IIА-и ҚЭХ.

$M(AlH_4)_2$	г ион [Me ⁺], Å	г термохим. [AlH ₄ ⁻], Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кҶ·мол ⁻¹				Энергияи панҷараи кристаллӣ, кҶ/мол ⁻¹			
			[AlH ⁻]	(Me ⁺) А	а	б	А		Б	
							Д	В	Д	В
Be	0,314	2,9	163,2	-	-	107,9	1995,8	-	2001,6	-
Mg	0,780	-	-	2329,3	44,4	234,3	1828,4	2050,2	1775,3	2237,1
Ca	1,051	-	-	1912,9	184,1	303,2	1715,4	1774	1664,8	1990,2
Sr	1,175	-	--	1761,9	196,6	309,8	1635,9	1648,5	1619,5	1858
Ba	1,395	-		1649,3	313,8	315,0	1560,6	1631,7	1543,6	1799,7

Эзоҳ: а-адабиёт, б-ҳисоб, в- аз рӯи сикл, д- бо муод. Капустинский.

Дар чадвали 30 ҳамаи маълумотҳои ибтидоӣ ва натиҷаҳои ҳисоб кардани энергияи панҷараи кристаллии M_3AlH_6 элементҳои гурӯҳи IА-и ҚЭХ оварда шудаанд.

Чадвали 30 - Бузургиҳои хусусиятҳои термодинамикӣ ва энергетикӣ M_3AlH_6 элементҳои гурӯҳи IА-и ҚЭХ.

M_3AlH_6	г ион [Me ⁺], Å	г термохим. [AlH ₆ ³⁻], Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кҶ·мол ⁻¹				Энергияи панҷараи кристаллӣ, кҶ/мол ⁻¹	
			а	б	(Me ⁺)	[AlH ₆ ³⁻]	д	в
Li ₃ AlH ₆	0,78	3,09	665,3 310,9	333,0	-667,3	1261,4	1133,5	1167,6
Na ₃ AlH ₆	0,98	-	146,4 260,2	301,2	-610,5	1046,4	1080,5	1318,1
K ₃ AlH ₆	1,33	-	276,1	306,2	-514,5	847,5	1002,2	1041,3
Rb ₃ AlH ₆	1,49	-	-	315,0	-491,3	814,6	970,1	975,9
Cs ₃ AlH ₆	1,65	-	-	324	-460	764,4	939,9	895,5

Эзоҳ: а-адабиёт, б-ҳисоб, в- аз рӯи сикл, д- бо муод. Капустинский.

Дар чадвали 31 ҳамаи маълумотҳои ибтидоӣ ва натиҷаҳои ҳисоб кардани энергияи панҷараҳои $M_3(AlH_6)_2$ гурӯҳи II А-и ҚЭХ оварда шудаанд.

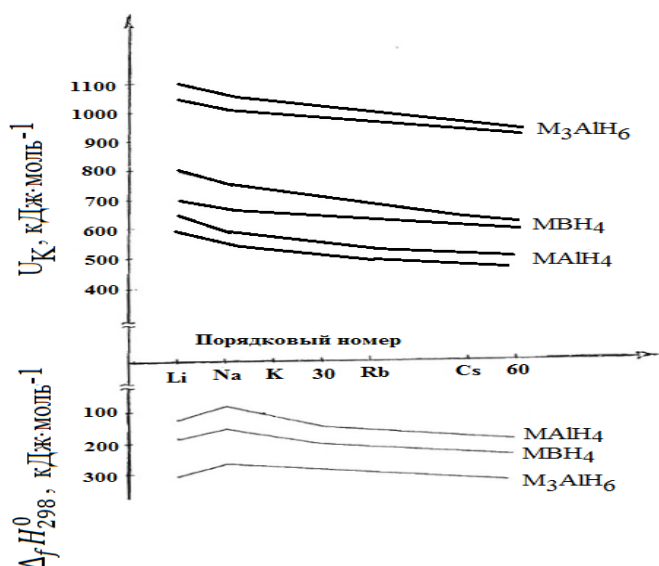
Ҷадвали 31- Хусусиятҳои термодинамикӣ ва энергетикӣ $M_3(AlH_6)_2$ элементҳои гурӯҳи ПА-и ҚЭХ.

$M_3(AlH_6)_2$	r. ион $[Me^+]$, Å	r. термохим. $[AlH_6^{3-}]$, Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кҶ·мол ⁻¹			Энергия кристаллической решётки, кҶ/мол ⁻¹	
			$M_3(AlH_6)_2$	(Me^{2+})	$[AlH_6]^{3-}$	Бо муодилаи Капустинский	Аз рӯи цикл
Be	0,314	3,09	-	-	808,8	1906,4	-
Mg	0,780	-	552,3	2329,1	-	1696,9	5922,3
Ca	1,051	-	816	1912,9	-	1596,4	4937,1
Sr	1,176	-	843	1774,4	-	1553,7	4548,6
Ba	1,395	-	868	1649,3	-	1483,9	4198,3

Тафовути зиёд дар қимматҳои $U_{пк.}$, ки мувофиқи муодилаи Капустинский ва аз рӯи цикли Борн-Габер ҳисоб карда шудаанд, нақши бартаришонаи банди ковалентиро дар молекулаҳои $M_3(AlH_6)_2$ элементҳои гурӯҳи ПА -и ҚЭХ, нишон медиҳад.

Таҳлили маълумотҳо дар бораи бузургиҳои маълум ва ба дастамадаи U_K ва $\Delta_f H_{298}^0$ бор- ва алюмоҳидридҳои комплексии элементҳои гурӯҳҳои IA ва ПА (ҷадвали 26-31) имконият медиҳад хулоса барорем:

1. бузургии U_K бор- ва алюмоҳидридҳои элементҳои таҳқиқшаванда баланд мебошанд ва бо тартиб ба қимматҳои мувофиқ барои галогенидҳо ва хидридҳои бинарии ин металлҳо наздик мешавад, барои M_3AlH_6 бошад- U_K хеле баландтар аст;
2. энергияи панҷараи кристаллии хидридҳои комплексӣ, баробар ба фторидҳо ва хидридҳои бинарӣ, бо афзоиши рақами тартибӣ ва радиуси катион кам мешавад (расми 24); қимматҳои «таҷрибавӣ» энергияи панҷараи кристаллии аз рӯи цикл бо маълумотҳои термохимиявӣ гирифташуда, мунтазам аз қимматҳои бо муодилаи Капустинский ҳисоб кардашуда (ба 5-10%) баландтар мебошанд, ки саҳми назарраси ғайри ионии табиати ковалентии банди химиявро дар панҷараи кристаллии ин пайвастагиҳо ишора менамояд.



Расми 24 – Тағйирёбии $-\Delta_f H_{298}^0$, кҶ·мол⁻¹ ва U_K комплексных боро- ва алюмоҳидридҳои комплексии элементҳои гурӯҳи IA ҚЭХ аз рақами тартибии онҳо.

Ин фарқият байни қимматҳои U_K бо зиёд шудани рақами тартибии катион кам мешавад, ки дар бораи баланд гардидани дараҷаи ионнокии банд дар пайвастагиҳои комплексии хидридӣ дар доираи гурӯҳҳои табиӣ шаҳодат медиҳад.

Таҳлили саҳмҳо дар тавозуни энергетикӣ равшан нишон медиҳад, ки дар рафти тағйирёбии бузургҳои $\Delta_f H_{298}^0$ пайвастиҳои $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ ва $\text{Be} \rightarrow \text{Ba}$ бо хидрид- ё дигар анион, тағйирёбии энергияи панҷараи кристаллӣ аҳамияти асосӣ дорад.

Ҳангоми ҳосилшавии боро - ва алюмоҳидридҳо, аҳамияти баландтарро бузургии энергияи панҷараи кристаллӣ дорад. Дар тавозуни умумии энергетикӣ поляризатсияи баръакси катиони қабати беруна бандро мустақкам месозад, вале барои $\text{M}(\text{AlH}_4)_n$ ва $\text{M}_3(\text{AlH}_6)_n$ дар дараҷаи пасттар аз ҳолати бо $\text{M}(\text{BH}_4)_n$. Ба ҳам рост омадани натиҷаҳо дар доираи ҳатогии таҷриба ба хусусияти ионии банд дар ин пайвастиҳо ишора менамояд.

Маълумотҳои дар адабиёт мавҷуд буда, дар бораи хусусиятҳои термодинамикии бороҳидридҳои лантаноидҳо ба муаллифи кор имконият доданд, ки 3D қонуниятҳои тағйирёбии функцияҳои термодинамическийи $\Delta H^0 - \Delta G^0 - N_0$ бороҳидридҳои лантаноидҳоро дар вобастагӣ аз табиати лантаноидҳо, муқаррар созад. Маълумотҳо дар бораи хусусиятҳои термодинамикии алюмоҳидридҳои лантаноидҳо камшуморанд. Аз тарафи мо бо усули фарқиятҳои энталпияи ҳосилшавӣ ва энергияи панҷараи кристаллии (U_k) алюмоҳидридҳои лантаноидҳо аз рӯи муодилаи Капустинский А.Ф. ва бо усули нимэмпирикии Полуэктов Н.С. ҳисоб карда шуданд. Ба сифати қатори муқоисашаванда бороҳидридҳои лантаноидҳо истифода шуданд.

Ҳисобкунии $U_{\text{пк.}}$ алюмоҳидридҳои лантаноидҳо бо усули нимэмпирикӣ аз рӯи муодилаи коррелятсионӣ иҷро шудааст

$$U_{\text{пк.}}(\text{Ln}[\text{AlH}_4]_3) = A(\text{La}[\text{AlH}_4]_3) + \alpha N_f + \beta S + \gamma' L(\text{Ce} - \text{Eu}) \gamma'' L(\text{Tb} - \text{Yb}).$$

Қимматҳои коэффитсиентҳои муодила баробаранд: $\alpha=9,786$; $\beta=0,706$; $\gamma' = -0,672$ ва $\gamma'' = -0,674$.

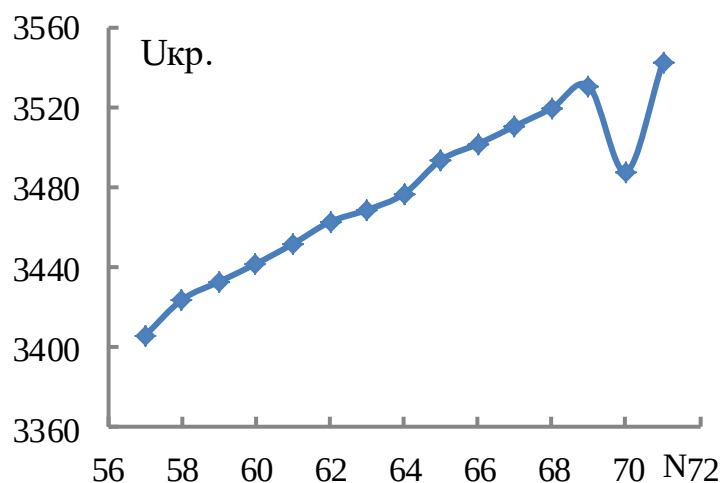
Маълумотҳои бадастомадаи мувофиқашуда аз рӯи $U_{\text{пк.}}$, ва бори аввал маълумотҳои ба даст овардашуда аз рӯи энталпияи ҳосилшавии (ΔfH) алюмогидридҳои лантаноидҳо дар ҷадвали 32 оварда шудаанд.

Ҷадвали 32 - Қимматҳои ҳисобкардашудаи ($U_{\text{пк.}}$, кҶ/мол) ва ΔfH алюмогидридҳои лантаноидҳои - $\text{Ln}(\text{AlH}_4)_3$

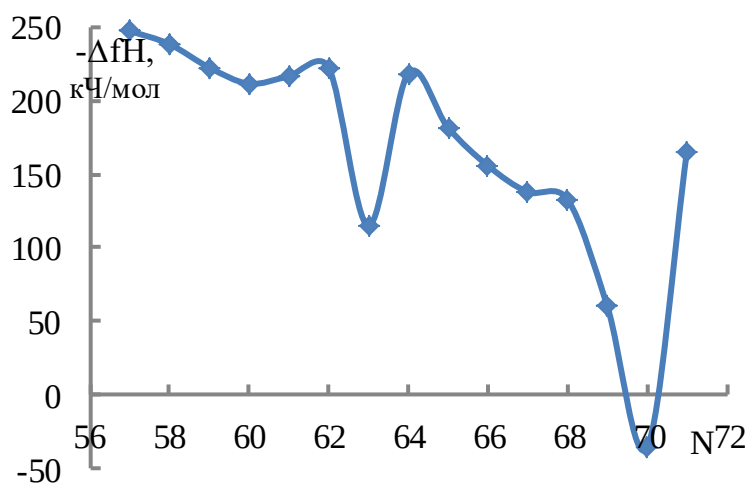
Ln	U _{пк.}		Δ	-ΔfH'	Ln	U _{пк.}		Δ	-ΔfH'
	P-1	P-2				P-1	P-2		
Лантаноидҳои зергурӯҳи серий					Лантаноидҳои зергурӯҳи иттрий				
La(AlH ₄) ₃	3406	3406	258	248	Gd(AlH ₄) ₃	3477	3477	334	219
Ce(AlH ₄) ₃	3422	3424	330	239	Tb(AlH ₄) ₃	3493	3494	389	182
Pr(AlH ₄) ₃	3438	3433	381	223	Dy(AlH ₄) ₃	3501	3502	422	156
Nd(AlH ₄) ₃	3445	3442	403	212	Ho(AlH ₄) ₃	3510	3511	447	138
Pm(AlH ₄) ₃	3453	3452	415	217	Er(AlH ₄) ₃	3518	3520	465	133
Sm(AlH ₄) ₃	3461	3463	409	223	Tm(AlH ₄) ₃	3526	3531	473	60
Eu(AlH ₄) ₃	3469	3469	433	115	Yb(AlH ₄) ₃	3438	3488	569	-36
					Lu(AlH ₄) ₃	3543	3543	456	166

Барои арзёбии энталпияи ҳосилшавии алюмоҳидридҳои лантаноидҳо мо усулҳои ҳисобкунии муқоисавӣ ва фарқиятҳоро истифода кардем. Ҳисобкунӣ ба тарзи зерин сурат гирифт. Фарқияти байни энергияҳои панҷараи кристаллии боро - ва алюмоҳидридҳо бо формулаи $\Delta(U'_{\text{пк.}} - U_{\text{пк.}})'$ ҳисоб карда шуд. Фарз карда шуд, ки ин фарқият барои энталпияи ҳосилшавии ин пайвастиҳо ҳам нигоҳдорӣ карда мешавад. Он вақт энталпияи ҳосилшавии алюмоҳидридҳои лантаноидҳоро бо формулаи зерин ифода намудан мумкин аст: $\Delta fH' = \Delta fH_{(\text{БГ})} - \Delta(U'_{\text{пк.}} - U_{\text{пк.}})'$.

Бо ҳамин тарз, ҳисоб кардани U_k ва энталпияи ҳосилшавии алюмоҳидридҳои лантаноидҳо имкон дод, ки қонуниятҳои тағйирёбии ин бузургӣро вобаста ба табиати металлҳо, барои ҳамаи қатори лантаноидҳо муқаррар намоем. (расми 25; 26).



Расми 25 – Тағйирёбии $U_{кр}$ алюмоҳидридҳо аз рақами тартибии (N) лантаноидҳо.



Расми 26 - Тағйирёбии энталпияи ҳосилшавии алюмоҳидридҳо аз рақами тартибии (N) лантаноидҳо.

Маълумоти дар ин кори диссертатсионӣ ҷамъбастандаи нисбатан мукаммалтар ва бо ҳам мувофиқашуда оид ба хусусиятҳои термодинамикӣ – энталпияи ҳосилшавии пайвастагиҳои ҳидриди элементҳои гурӯҳҳои IA, IIA ва лантаниди ЧЭХ имкон доданд, ки қонуниятҳои тағйирёбии онҳо дар ҳудуди гурӯҳҳо муқаррар карда шаванд.

Амсиласозии математикии қонуниятҳо бо истифода аз барномаи стандартии MICROSOFT EXCEL гузаронида шуд.

Дар асоси маълумотҳои ҷамъбастанда оид ба хусусиятҳои термодинамикии ҳидридҳои бинарӣ барои элементҳои гурӯҳҳои IA ва IIA ва лантанидҳо - (II), (III), қонуниятҳои тағйирёбии онҳо вобаста ба табиати катионҳо дар ҳудуди гурӯҳҳо муқаррар карда шуданд. Бо назардошти хусусиятҳои онҳо моделсозии математикии қонуниятҳо гузаронида шуд.

Муодилаҳои математикии натиҷавӣ дар ҷадвали 33 нишон дода шудаанд. Дар ҳисобкуниҳо хусусиятҳои термодинамикии ҳидридҳои элементҳои типҳои Li, Na (барои ҳидридҳои элементҳои гурӯҳи IA), Be ва Mg (барои ҳидридҳои элементҳои гурӯҳи IIA) ва европий ва иттербий (барои ҳидридҳои лантанид) ба назар гирифта нашудаанд, зеро онҳо аз қонуниятҳои умумии барои ҳар як гурӯҳи ҳидридҳо хос, меафтанд.

Чадвали 33 - Муодилаҳои математикӣ оид ба қонуниятҳои тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикӣ хидридҳои бинарии элементҳои гурӯҳҳои IA, IIa ва лантанидҳо вобаста ба табиати металлҳо.

MH _x	Хусусият	Шакли муодила	R ²
K, Rb, Cs	-Δ _f H	y = 0,0112x ² - 0,9341x + 71,523	1,00
	S	y = -0,0197x ² + 2,064x + 16,395	0,98
Ca, Sr, Ba	-Δ _f H	y = -0,0003x ³ + 0,0441x ² + 1,6299x + 194,3	1,00
	S	y = -0,0053x ² + 0,9914x + 23,255	0,98
Қатор 1	-Δ _f H	y = -23,64x ² + 562,58x - 3271,5	1,00
Қатор 2	-Δ _f H	y = -49,38x ² + 5604,2x - 158802	1,00
LnH ₂ (a)	-Δ _f H	y = -0,7093x ² + 86,11x - 2402,7	1,00
LnH ₂ (б)	-Δ _f H	y = -1,9272x ² + 260,46x - 8572,4	1,00
LnH ₃ (a)	ΔH _{разл.}	y = 0,3389x ³ - 60,263x ² + 3573,1x - 70597	1,00
	T _{разл.} , K	y = 9,5179x ² - 1166,5x + 36181	0,96
LnH ₃ (б)	ΔH _{разл.}	y = -0,3436x ² + 50,417x - 1756,7	1,00
	T _{разл.} , K	y = 0,0867x ² - 3,2396x + 479,61	0,96
NaH → MgH ₂ → AlH ₃	-Δ _f H	y = -23,64x ² + 562,58x - 3271,5	1,00
CsH → BaH ₂ → LnH ₂	-Δ _f H	y = -49,38x ² + 5604,2x - 158802	1,00
ЭЗОХ: y – хусусияти хидридҳо; x – рақами тартибӣ M; R ² – даврачаи эфтимоднокӣ; типӣ тренд – нимномаляй; (a) – лантаноидҳои зергурӯҳи серияй, (б) – зергурӯҳи иттрий.			

Маълумотҳои умумигардонидашуда дар бораи энталпияи ҳолсилшавии боро – ва алюмоҳидридҳои элементҳои гурӯҳҳои IA, IIa ва борогидридҳои лантаноидҳо имконият доданд, ки амсилаи математикии қонуниятҳои тағйирёбии онҳо вобаста аз табиати металлҳо тартиб дода шавад. (чадвали 34).

Чадвали 34. – Муодилаи математикии қонуниятҳои тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикӣ барои боро- ва алюмоҳидридҳои комплекси элементҳои гурӯҳҳои IA, IIa ва лантаноидҳои ҚЭХ вобаста аз табиати металлҳо.

Металҳо	Хусусият	Шакли муодила	Намуди тренд	R ²
M(BH ₄) _n (дар ин ҷо n=1,2,3)				
K, Rb, Cs	-Δ _f H	y = -0,0093x ² + 0,7407x + 228,27	Полиномӣ	1,00
Li, Na, K, Rb, Cs	U _{пк.}	y = -63,11ln(x) + 856,47	Логарифмӣ	0,99
Ca, Sr, Ba	-Δ _f H	y = 49,722ln ₉ (x) + 187,34	Логарифмӣ	1,00
Mg, Ca, Sr, Ba	U _{пк.}	y = -0,0414x ³ + 4,3944x ² - 147,02x + 3570	Полиномӣ	1,00
Ln -серияй	-Δ _f H	y = -6,875x ² + 842,01x - 25148	Полиномӣ	0,99
	U _{пк.}	y = -10,357x ² + 1272,8x - 35233	Полиномӣ	1,00
Ln –иттрий	-Δ _f H	y = 198,38e ^{0,0162x}	Экспоненсиалӣ	0,98
	U _{пк.}	y = -5,5499x ² + 775,52x - 23085	Полиномӣ	1,00
M(AlH ₄) _n (дар ин ҷо n=1,2,3)				
K, Rb, Cs	-Δ _f H	y = 0,3611x + 156,97	Хаттӣ	1,00
Li, Na, K, Rb, Cs	U _{пк.}	y = 0,0843x ² - 8,3594x + 660,03	Полиномӣ	1,00
Ca, Sr, Ba	-Δ _f H	y = 0,3333x + 296,67	Хаттӣ	0,99
	U _{пк.}	y = -186,7Ln(x) + 2545,8	Логарифмӣ	0,99
Ln –серияй	-Δ _f H	y = 0,6759x ³ - 117,81x ² + 6831,8x - 131563	Полиномӣ	0,97
	U _{пк.}	y = 1,7459x ³ - 347,7x ² + 23047x - 508293	Полиномӣ	0,84

Ln –иттрий	$-\Delta_f H$	$Y=2850,3e^{0,0031x}$	Экспоненциалӣ	0,99
	$U_{\text{пк.}}$	$Y=2942,8e^{0,0026x}$	Экспоненциалӣ	0,98
$M_m(AlH_6)_n$ (дар ин ҷо $m=1,3$; $n=1,2$)				
K,Rb,Cs	$-\Delta_f H$	$Y=0,5169x+295,74$	Хаттӣ	1,00
	$U_{\text{пк.}}$	$Y=-0,0276x^3+3,0445x^2-106,86x+2162$	Полиномӣ	1,00
Ca, Sr,Ba	$-\Delta_f H$	$Y=1,4444x+787,44$	Хаттӣ	1,00
	$U_{\text{пк.}}$	$Y=-20,528+5341,4$	Хаттӣ	1,00
Эзоҳ: y – хусусиятҳои гидридҳо; x – рақами тартибӣ M ; R^2 – дараҷаи эътимодноқӣ.				

ХУЛОСАҶО

1. Усули дузинагии хлоронии концентрати борсиликати Ак-Архар бо истифода аз барқароркунанда тетраҳлориди карбон коркард ва нақшаи аслии технологӣ мураттаб карда шуда, шароитҳо барои ҳосил намудани хлориди бор дар муҳити ҳалкунандаҳои органикӣ муайян карда шуданд.
2. Усули дузинагӣ коркард шуд ва тавассути хлоронӣ шароити коркарди маъданҳои алюмосиликати маҳаллӣ - аргиллитҳои Чашма-Санг ва гилҳои каолинии Зиддӣ бо истифодаи тетраҳлориди карбон муайян гардида, нақшаи аслии технологӣ коркардро мураттаб сохта, шароитҳо барои ҳосил кардани эфирати хлориди алюминий муайян карда шуданд.
3. Усули азнавкоркунии партовҳои партовгоҳи Табошар дар шаҳри Бӯстон ва «Харитаи 1-9» барои оксидҳои МНЗ бо хлоркунии минбаъдаи онҳо барои ҳосилкунии борҳидридҳо, коркард ва таҳия шудааст.
4. Асосноккунии термодинамикии равандҳои синтези моддаҳои энергоғунҷошашон баланд бор- ва алюмоҳидридҳои элементҳои гурӯҳи IА ҚЭХ дар асоси ашъёи хоми минералии маҳаллӣ гузаронда шуданд. Эҳтимолияти термодинамикии гузариши равандҳо арзёбӣ гардидааст. Муқаррар карда шудааст, ки дар ҳамаи равандҳо омили бартаридошта омили энталпия мебошад. Амсилаҳои математикии қонунияти тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии равандҳои синтезит бор- ва алюмоҳидридҳои элементҳои гурӯҳи IА, вобаста ба табиати металлҳо тартиб дода шудаанд.
5. Нақшаи химиявӣ муқаррар ва хусусиятҳои термодинамикии равандҳои таҷзияи термикии бор- ва алюмоҳидридҳои элементҳои гурӯҳҳои IА , IIА-и ҚЭХ муайян карда шудаанд. Муқаррар карда шудааст, ки вобаста аз ҳарорат ва речаҳои мувозинатӣ ё номувозинатӣ, таҷзияи термикии борҳидридҳои лантаноидҳо аз рӯи нақшаи гуногун бо ҳосилшавии триборидҳои ё гексаборидҳои лантаноидҳо мегузарад.
6. Тавассути усулҳои таҷрибавӣ, нимэмпирикӣ ва ҳисобкунӣ дар бораи хусусиятҳои термодинамикии пайвастагиҳои бинарӣ, бор-ва алюмоҳидриди комплекси элементҳои гурӯҳҳои IА , IIА ва лантанидҳои ҚЭХ, маълумоти мукамал ба даст оварда шудааст. Қонуниятҳои тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикӣ вобаста аз табиати металлҳо дар дохили гурӯҳҳои ҚЭХ муқаррар гардид.
7. Барои ҳидридҳои бинарии элементҳои IА, гурӯҳҳои IIА, қонуният аз ду қисм иборат аст - барои элементҳои маъмулӣ (аз элементҳои маъмулии Li , Na ва зергурӯҳҳои калий - K , Rb , Cs ва Fr) ва (Be, Mg ва зергурӯҳҳои калсий - Ca , Sr ва Ba), мутаносибан. Дар байни ҳидридҳои бинарии элементҳои IА бо зиёд шудани рақами тартибии металлҳо камшавии энталпияи ҳосилшавӣ ва дар байни элементҳои IIА бошад, ҳангоми гузариши $Be \rightarrow Mg$, зиёдшавии ин хусусият мушоҳида мешавад.
8. Муқаррар карда шудааст, ки қонунияти тағйирёбии энталпияи ҳосилшавӣ ва энтропияи ҳидридҳои LnH_2 аз табиати лантанидҳо, дар ҳудуди гурӯҳҳо тамоюли зиёд шудан дорад. График бо зухуроти «тетраэффekt» барои лантаноидҳои зергурӯҳҳои церий ва иттрийи гуногун буда, характери мураккаб дорад.
9. Қонунияти тағйирёбии ҳарорат ва энталпияи раванди таҷзияи ҳидридҳои LnH_3 аз табиати лантаноидҳо, бо зухуроти «тетраэффekt»- хусусияти яхела доранд ва аз лантанидҳои зергурӯҳҳои серий ва иттрий фарқкунунда аст.
10. Қонунияти тағйирёбии энталпияи ҳосилшавии алюмо ҳидридҳои $M(AlH_4)_n$ (ки дар ин ҷо: М- элементҳои гурӯҳҳои IА ва IIА мебошанд) аз ду қитъа иборат аст. Қитъаи аввал ба ҳидридҳои Li, Na ва Be, Mg мувофиқат мекунад. Қитъаи дуюм ба зергурӯҳҳои калий ва калсий мувофиқат мекунад, ки онҳо бузургии калони энталпияи ҳосилшавии ҳидридҳоро доранд. Чунин тамоюли тағйирёбии энталпияи ҳосилшавӣ дар бороҳидридҳои элементҳои гурӯҳи IIА-и ҚЭХ мушоҳида мешавад.
11. Барои алюмоҳидридҳои M_3AlH_6 бузургии максималии энталпияи ҳосилшавиро Li_3AlH_6 дорад ва қиммати минималӣ барои Na_3AlH_6 бо афзоиши зергурӯҳи калий, хос мебошад. Графики монанд дар тағйирёбии хусусиятҳо барои бороҳидридҳои элементҳои гурӯҳи IА-и ҚЭХ низ мушоҳида карда мешавад. Пайдо шудани d -орбиталҳои виртуалӣ дар атоми алюминий қобилияти онро барои зиёд

кардани адади координатсионӣ ва ҳосилшавии алюмоҳидридҳои комплекси типии M_3AlH_6 , ки нисбат ба $MAIH_4$ устувортаранд, зиёд мекунад.

12. Дар асоси бузургҳои маълуми энтальпияи ҳосилшавӣ ва энергияи панчараҳои кристаллии борҳидридҳои лантаноидҳо бори аввал хусусиятҳои монанди алюмоҳидридҳои лантаноидҳо ҳисоб карда шуданд. Ҳисобкунӣ аз рӯи муодилаи Капустинский ва бо усули нимэмпирикии Н.С. Полуэктов гузаронида шуд. Қонуниятҳои тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии алюмоҳидридҳои лантаноидҳо аз рақами тартибии металл бо зухуроти «тетраэффekt» муқаррар карда шудааст. Амсилаҳои математикии қонуниятҳои тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии пайвастагҳои ҳидриди элементҳои гурӯҳҳои IА, IIА ва лантанидҳои ЦЭХ тартиб дода шудаанд.

Тавсияҳо барои истифодаи амалии натиҷаҳо

Технологияи коркардшудаи хлорониро барои азнавкоркунии комплекси маъданҳои гуногуни минералии маҳаллӣ ва истихроҷи маҳсулоти ғоиданок истифода бурдан мумкин аст.

Маълумоти умумии нисбатан мукамал оид ба хусусиятҳои термодинамикии моддаҳои энергоғунҷоишашон баланд бор- ва алюмоҳидридҳои элементҳои гурӯҳҳои IА, IIА ва лантанидҳои ҷадвали элементҳои химиявӣ хусусияти бунёдӣ доранд ва бонки бузургҳои термодинамикиро бо маълумоти нав пурра мекунад.

Амсилаҳои математикии қонуниятҳои муқарраршудаи тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии моддаҳои энергоғунҷоишашон баланд барои аз ҷиҳати илмӣ хоста гирифтани ва васеътар истифода бурдани ҳидридҳои имконияти медиҳанд.

Натиҷаҳои ба даст овардаи кори диссертатсионии мазкур дар коркардҳои илмӣ Институти химияи ба номи В.А. Никитини АМИ Тоҷикистон, Агентии беҳатарии ХБРЯ АМИТ ва дар раванди таълим дар ДМТ, ДТТ ба номи Академик М.С. Осимӣ ва дигар муассисаҳои таҳсилоти олии касбӣ (санадҳои татбиқшавӣ мавҷуданд) татбиқ шудаанд. Натиҷаҳо барои зерсаторҳои дахлдори соҳаи саноати Ҷумҳурии Тоҷикистон метавонанд ғоиданок бошанд.

Наشري корҳои илмӣ оид ба мавзӯи диссертатсия:

Мақолаҳои дар маҷаллаҳои тавсияшудаи ҚОА назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон

нашршуда:

[1-М]. Бадалов А.Б. Исследование процессов десольвации термического разложения и термодинамические свойства алюмогидридов магния / А.Б. Бадалов, М. Икромов, Д.Т. Исоев, М.С. Исломова // Докл. АН РТ.- Душанбе. 1997. - №11-12. - С. 68-72

[2-М]. Б.А. Гафуров Закономерности изменения термодинамических характеристик хлоридов, бромидов и иодидов 3d-элементов (ii) / Б.А. Гафуров, С. Насриддинов, Д.Т. Исозода, Н.А. Ашуров, А. Бадалов // Вестник Бохтарского ГУ им. Н. Хусрав (науч. журн.) Серия естеств. наук. Бохтар. 2019. - №2/2 (63). - С. 60-65.

[3-М]. Бадалов А.Б. Моделирование закономерностей изменения термодинамических свойств боргидридов лантаноидов / А.Б. Бадалов, Ф.А. Хамидов, Д.Т. Исозода, Д.Н. Эшов, У.М. Мирсаидзода // Известия НАНТ, отд. физико-матем., хим., геол. и техн. Наук. Душанбе. 2021. - №4 (185), 2021, ISSN 0002 – 3485. - С. 60-65.

[4-М]. Исозода Д.Т. Энергетические и термодинамические характеристики алюмогидридов IА и IIА групп и лантаноидов / Д.Т. Исозода, А. Бадалов, У.М. Мирсаидов, Б.А. Гафуров, М.А. Болтаев // Вестник БГУ им. Носира Хусрава Серия естественных наук. Бохтар. 2021. - № 2/493). - С. 65-69.

[5-М]. Исозода Д.Т. Термодинамическое обоснование процессов получения боргидридов элементов IА-группы из местных Таджикистана / Д.Т. Исозода, О.А. Азизов, И. Мирсаидзода, А. Бадалов // Известия НАНТ, отд. физико-матем., хим., геол. и техн. наук. Душанбе. 2022. - №2 (187), 2022, ISSN 2791 – 2337. - С. 90-97.

[6-М]. Исозода Д.Т. Изменения энтальпии образований и энергия кристаллической решетки боргидридов щелочных и щелочноземельных металлов от порядкового номера / Д.Т. Исозода // Вестник БГУ им. Носира Хусрава. Серия естественных наук. Бохтар. 2022. - №2/1 (96). – С. 55-59.

[7-М]. Исозода Д.Т. Изменения энергия кристаллической решетки комплексных соединений алюмогидридов щелочных и щелочноземельных металлов от радиуса катиона / Д.Т. Исозода //

Вестник педагогического университета. Серия естественных наук. Душанбе. 2022. - №2 (14). – С. 98-102. ISSN 2207-9996

[8-М]. Исозода Д.Т. Термодинамический анализ процессов получения тетрагидроалюминатов щелочных металлов из местных руд Таджикистана / Д.Т. Исозода // Политехнический вестник. Серия «Инженерные исследования». Душанбе 2022. - №1(57) 2022. ISSN 2520-2227. – С.102-106.

[9-М]. Азизов О.А. Получение энергоёмких веществ из местной алюмосиликатных руд / О.А. Азизов, Д.Т. Исозода, И. Мирсаидзода / Известия НАНТ, отд. физико-матем., хим., геол. и техн. наук. Душанбе. 2022. - № 3(188) – С.113-118.

[10-М]. Хамидов Ф.А. Системный анализ термодинамических свойств бинарных гидридов s-элементов, лантаноидов (II) и моделирование закономерности их изменения / Ф.А. Хамидов, М.Ю.Акрамов Д.Н. Эшов, Д.Т. Исозода, А. Бадалов // Известия НАНТ, отд. физико-матем., хим., геол. и техн. Наук. Душанбе. 2022. - №1 (186), 2022, ISSN 2791-2337. - С. 78-87.

[11-М]. Д.Т. Исозода Термодинамические характеристики бинарных гидридов щелочных и щелочноземельных металлов / Д.Т. Исозода // Вестник педагогического университета. Серия естественных наук. Душанбе. 2022. - №4 (16). – С. 98-102. ISSN 2207-9996

[12-М]. Д.Т. Исозода Физико-химическое свойство водородосодержащее энергоёмкие вещества-боро-и алюмогидриды металлов IA и IIA групп // Д.Т. Исозода // Вестник ДД. Бохтар. 2023.

[13-М]. Д.Т. Исозода Системный анализ термодинамических свойств бинарных гидридов S-элементов и их моделирование / Д.Т. Исозода // Вестник ДДДангара. Серия естественных наук. Дангара 2022. №3 (21)2022. ISSN 2410-4221-С.12-17.

[14-М]. Д.Т. Исозода Математическое моделирование закономерности изменения термодинамических характеристик бинарных гидридов лантаноидов (II) и (III) / Д.Т. Исозода // Вестник ДДДангара. Серия естественных наук. Дангара 2023. №1 (23), ISSN 2410-4221-С.7-13.

[15-М]. Д.Т. Исозода Сравнительный анализ термодинамических характеристик алюмогидридов лантаноидов./ Д.Т. Исозода // Политехнический вестник. Серия «Инженерные исследования». Душанбе 2023.-№1(61) 2023. ISSN 2520-2227. – С. 107-109.

Мақолаҳо ва тезисҳои илмӣ дар маҷмӯаҳо ва дигар нашриҳо:

[16-М]. Бадалов А.Б. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики алюмогидридов щелочных металлов / А.Б. Бадалов, М. Икромов, М.С Исломова, Д.Т. Исов // Международная конференция «Водородная обработка материалов» «ВОМ»-98 . – Донецк. 1998. С 111.

[17-М]. Бадалов А.Б. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики бинарных гидридов щелочных металлов / А.Б. Бадалов, К.Н. Назаров, Д.Т.Исов, Д. Табаров, Д. Шарипов // Материалы юбилейной научн.конф. посвящ. 95 – летию акад. А.Н. РТ В.И.Никитина. – Душанбе. 1997С.

[18-М]. Бадалов А.Б. Табадулоти ҳароратӣ ва ҳосиятҳои термодинамикӣ гидридҳои комплекси бор ва алюминий / А.Б. Бадалов, М. Икромов, Д.Т.Исов, М.С Исломова // Тез.докл.межд.науч.конф. «Физика конденсированных сред» ТГНУ. – Душанбе. 1997.- С.

[19-М]. Бадалов А.Б. Кинетические особенности термического разложения тетра – гекса алюмогидридов и гидроксида калия / А.Б. Бадалов, М. Икромов, Д.Т.Исов, М.С Исломова // Материалы юбилейной научн.конф. посвящ. 95 – летию акад. А.Н. РТ В.И.Никитина. – Душанбе. 1997. - С.

[21-М]. Мирсаидов У.М. Гидроген манбаи энергетикӣ ва аҳамияти экологии он / У. Мирсаидов, М. Икромов, Д.Т.Исов, Б. Гафуров // Материалы науч.практич.конф. проблемы национ.един. в Таджикистане. - Курган – Тюбе. 1997. - С.

[22-М]. Бадалов А.Б. Манбаҳои энергетикӣ ва истифодаи онҳо дар Тоҷикистон / А.Б. Бадалов, М. Икромов, Д.Т.Исов, Б. Гафуров // Материалы науч.практич.конф. проблемы национ.един. в Таджикистане. - Курган – Тюбе. 1997. - С.

[23-М]. . Бадалов А.Б. Оценка теплостойкости тетра- и гексагидроалюминатов элементов IIA группы / А.Б. Бадалов, М. Исломова, Д.Т.Исов, Нурутдинов. Ф.Х. Хакимов // Тезисы докл. междунаро. науч.конф. «Химия и проблемы экологии» ТТУ. – Душанбе. 1998. С.19.

- [24-М]. У. Мирсаидов, Термодинамические свойства тетрагидридоборатов элементов IA подгруппы / У. Мирсаидов, А.Б. Бадалов, М. Икромов, Б. Гафуров, Д.Т.Исоев // Тезисы докл. международ. науч.конф. «Химия и проблемы экологии» ТТУ. – Душанбе. 1998. Ч. II. – С.40.
- [25-М]. А.Б. Бадалов, Энергия кристаллической решетки и природа химической связи тетра- и гексагидридо-алюминатов щелочных металлов / А.Б. Бадалов, У. Мирсаидов, Д.Т.Исоев З.В. Кобулиев, С. Одинаев // Тезисы. докл. международ. науч. конф. «Химия и проблемы экологии» ТТУ. - Душанбе. 1998. - ч.II. - С.42.
- [26-М]. . Бадалов А.Б. Перспективы водородной энергетики в горных условиях Таджикистана / А.Б. Бадалов, У. Мирсаидов, М. Икромов, М. Исломова, З.В. Д.Т.Исоев, Кобулиев, Х.С. Одинаев // Международ. науч. конф. «Горные регионы Центральной Азии. Проблемы устойчивого развития». - Душанбе. 1999.– С.211-212.
- [27-М]. . Бадалов А.Б. Термодинамические свойства координационных боро- и алюмогидридных соединений элементов I A-III A периодической системы / А.Б. Бадалов, М. Икромов, М. Исломова, Б. Гафуров, Д.Т. Исоев, Х.С. Одинаев, З.В. Кобулиев // Межвузов. сб. науч. Трудов «Коорд. соедин. и аспекты их применения», ТГНУ. - Душанбе. 1999. - №.3 – С.62-65.
- [28-М]. . Бадалов А.Б. Определение энергии кристаллической решетки комплексных алюмогидридов щелочных металлов / А.Б. Бадалов, Д.Т. Исоев, Ш. Мирзоева, Х.А. Зоиров // Материалы юбилейной науч. -практ. Конф., посвящ. 40-летию хим.фак-та ТГНУ. – Душанбе. 1999. - С.48-49.
- [29-М]. Исоев Д.Т. Анализ термической устойчивости комплексных алюмогидридов элементов IA и II A групп / Д.Т. Исоев, М. Исломова, А.Б. Бадалов, Б.А. Гафуров, М. Икромов // Материалы юбилейной науч. -практ. Конф., посвящ. 40-летию хим.фак-та ТГНУ. – Душанбе. 1999. - С.49-50.
- [30-М]. . Бадалов А.Б. Термические и термодинамические характеристики тетра- и гекса-гидро-алюминатов и тетрагидроборатов рубидия и цезия / А.Б. Бадалов, М. Икромов, Б. Гафуров, Д.Т. Исоев // Тез. докл. Международ. Конф. «Благородные и редкие металлы». – Донецк. 2000. - С.261.
- [31-М]. Исломова М.С. Синтез и свойства тетрагидроалюминатов бериллия, магния, кальция / М.С. Исломова, Д.Т.Исоев, С.Ф. Рачабов // Конф. молодых ученых «Химия в нвчвре XXI –века посвяща. 80-летию акад. М.С.Осими. – Душанбе. 2000. - С.
- [32-М]. Исломова М.С. Сравнительной анализ термодинамических свойств комплексных гидроалюминатов и гидрооборотов IA и II A групп / М.С. Исломова, Д.Т.Исоев, Б.А. Гафуров // Конф. молодых ученых «Химия в нвчвре XXI –века посвяща. 80-летию акад. М.С.Осими. – Душанбе. 2000. - С.
- [33-М]. Исломова М.С. Термические и термодинамические свойства бинарных боро и комплексных боро и алюмогидридов щелочных металлов / М.С. Исломов, Д.Т. Исоев, С.Ф. Рачабов // Получение гексаборидов щелочноземельных и редкоземельных металлов из энергоёмких веществ / Ф.А. Назаров, Ф.А.Хамидов, Ё. Кудратуллоев // XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». Душанбе. - С.
- [34-М]. Бадалов, А.Б. Водородная энергетика: термическая устойчивость и термодинамическая харак-теристика гидридных соеди-нений эл-тов IA и II A подгр / А.Б. Бадалов, М.С. Исломова, Д.Т. Исоев, М. Икромов, Б.А. Гафуров // Материал научного симпозиума «Актуальные проблемы спектроскопии» ТГНУ. – Душанбе. 2001. - С.66-68.
- [35-М]. Бадалов, А.Б. Термические и термодинамические характеристики гидридный соединений щелочных металлов / А.Б. Бадалов, М.С. Исломов, Д.Т. Исоев, М. Икромов, Б. А. Гафуров // Материал научного симпозиума «Актуальные проблемы спектроскопии» ТГНУ. – Душанбе. 2001. - С. 69-71.
- [36-М]. Бадалов А.Б. Проявление «Тетрад эффекта» в термодинамических свойствах боргидридов лантанидов / А.Б. Бадалов, М. Болтаев, М. Икромов, Б. Гафуров, Х. Зоиров, , Д.Т.Исоев, // Материалы 6 нумановских чтений. Душанбе. 2009. – С.
- [37-М]. Бадалов А.Б. Возобновляемые источники энергии. Водородная энергетика: водород универсальный энергоноситель и аккумулятор энергии / А.Б. Бадалов, Б.А. Гафуров, Р.А. Джалилов,

- Ш.Х. Пирова, Д.Т.Исоев // Материалы респ. Научно – практ. Конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» ТТУ. - Душанбе. 2009.С. 33–35.
- [38-М]. Бадалов А.Б. Водородная энергетика: состояние и перспективы развития / А.Б. Бадалов, Д.Т. Исоев, Б.А. Гафуров, Р.А. Джалилов, Ш.Х. Пирова, И.Х. Халилов // Матер.респуб.Научно-практ.Конф. «Состояния и будущее энергетики Таджикистана» ТТУ. Душанбе, 2009. – С.75-79.
- [39-М]. Бадалов А.Б. Энергия кристаллической решетки и природа химической связи гексагидридо-алюминатов элементов II-а группы / А.Б. Бадалов, У.М. Мирсаидов, Д.Т. Исоев, Х.Х. Назаров // Материалы респуб.научно-практ.конф. «Наука и строительное образование на современном этапе» - ТТУ. Душанбе. 2011. - С.21-23.
- [40-М]. Бадалов А.Б. Энергия кристаллической решетки и природа химической связи гексагидроалюминатов элементов IA групп / А.Б. Бадалов, Д.Т. Исоев, У.М. Мирсаидов, Х.Х. Назаров // Конференсияи ҷумҳуриявӣ илмӣ-амалии «Илм ва таълимоти соҳтумонӣ дар замони муосир» бахшида ба 20-солагии истиқлолияти давлатии ҶТ. ДТТ. Душанбе. 2011. – С.26-28.
- [41-М]. Бадалов А.Б. Энергия кристаллической решетки комплексных тетрагидроалюминатов лантаноидов / А.Б. Бадалов, Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, Х. Насруллоев, Д.Т. Исоев // Материалы Респуб. научно-практич. кофн. «Соврем. проблемы химии, химической технологии и металлургии» ТТУ. Душанбе. 2011. - С.27-29.
- [42-М]. Бадалов А.Б. Энергетический почность кристаллической решеткой гидридных соединений / А.Б. Бадалов, У.М. Мирсаидов, Д.Т. Исоев, Х.Х. Назаров // Конференсияи байналмилалӣ дар мавзӯи «Кимиёи ҳосилаҳои глисерин тавлиф ҳосиятҳо ва ҷабҳаҳои истифодаи онҳо» бахшида ба соли байналмилалии кимиё ДМТ. Душанбе. 2011. - С. .
- [43-М]. Исоев Д.Т. Энергетические характеристики гексагидроалюминатов IA группы / Д.Т. Исоев, А.Б. Бадалов // Республиканская научно – практ. конферен. «Кординатсионная химия и его значения в развитии народного хозяйства» с международным участием посвященная памяти дхн., профессора Юсупова З.Н - ДМТ. Душанбе. 2011. - С.26-27.
- [44-М]. Исоев Д.Т. Термодинамический и энергетический характеристики тетра гидроалюмината стронция / Д.Т. Исоев, А.Б. Бадалов //Восьмой международной теплофизической школы 8-13 октября 2012г. Таджикистан «Теплофизические исследования и измерения в энерго-и ресурсосбережении при контроле и управлении качеством процессов, продукции и услуг». Душанбе. 2012. - С.123-127.
- [45-М]. Бадалов А.Б. Энергетические характеристики боро-гидридов лантаноидов / А.Б. Бадалов Б.А. Гафуров, Д. Насруллоева, У. Мирсаидов, М. Исломова, Д.Т. Исоев // Матер.6-й междунар. науч.-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования»(ТТУ). Душанбе. 2012. ч.2. – С.136.
- [46-М]. Бадалов А.Б. Расчет энтальпий образования тетра и гексагидро алюминатов калия по результатам калориметрическихиследование / А.Б. Бадалов, Д.Т. Исоев // Конференсияи илмӣ методии ҷумҳуриявӣ дар мавзӯм «Проблемаҳои муосири илмҳои табиӣ- математика ва тайёри касбии муаллимон» (ДДОТ). Душанбе. 2013. – С.
- [47-М]. Бадалов А.Б. Термический разложения и энергетический характеристики тетрагидроалюмината стронция / А.Б. Бадалов, Д.Т. Исоев, Х.Х. Назаров // 14 -Международный конференция по термическому анализу икалориметрии в России (RTAC-2013). Санкт-Петербург. 2013. - С. 370 - 371.
- [48-М]. Бадалов А.Б. Термолиз гексагидридоалюминат калия / А.Б. Бадалов, Д.Т. Исоев, Х.Х. Назаров // Матер.9-ой Межд. теплофиз-й шк. «Тепло-физические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделий». Душанбе. 2014. - С.253-257.
- [49-М]. Isoev D.T. Termois of borgidrid and terrahydroaluminate of srontiumm / D.T. Isoev., A. Badalov, Kh. Nazarov // International conference: “Termophysical and mechanical properties of advanced materials and 4th rostocker international symposium: “Termophysical properties for technical thermodynamics”. Боку-2015. – С.79 .
- [50-М]. Бадалов А.Б. Кинетические особенности процесса термического разложения гидридных соединений калия / А.Б. Бадалов, Ф.Дж. Саломов, З. Низомов, Д.Т. Исоев // Матер.4-й межд.н./пр. конф. «Наука–основа инновационного развития» (ТНУ). Душанбе. 2019. - С. 292-296.

- [51-М]. Бадалов А.Б. Закономерности изменения термодинамических характеристик бинарных гидридов элементов 2А группы / А.Б. Бадалов, И.У. Мирсаидов, Б.А. Гафуров, Д.Т. Исов // Материалы международной научно-практической конференции (ТТУ им. акад. М.С. Осими). Душанбе. 2019. - С. 132-135.
- [52-М]. Мирсаидов И.У. Процессы дегидратации и термического разложения кристаллогидрата уранилацетата / И.У.Мирсаидов, Ф.Д. Саломов, З. Низомов, А. Бадалов, Д.Т. Исов // Маводи конф. Чумх. Илмӣ амалӣ “Муаммоҳои физикаи муосир дар раванди саноаткунории Ҷумҳурии Тоҷикистон”. Хуҷанд. 2020. - С.33-35.
- [53-М]. Мирсаидов У.М. Синтез, свойства и химические превращения комплексных гидридов металлов / У.М. Мирсаидов, О.А. Азизов, А. Бадалов, Д.Т. Исов // Матер. респ. н/пр конф. «Современные проблемы развития природоведческих (естественных) наук: перспективы дальнейшего развития» (с участием СНГ). Бохтар. 2021. - С. 6-9.
- [54-М]. Бадалов А.Б. Моделный синтез AlH_3 через бинарные гидриды щёлочноземельных металлов с аутоиницированием / А.Б. Бадалов, О.А. Азизов, Ф. А. Хамидов, Д.Т. Исов // Матер. респ. н/пр конф. «Современные проблемы развития природоведческих (естественных) наук: перспективы дальнейшего развития» (с участием СНГ). Бохтар. 2021. - С. 24-26.
- [55-М]. Хамидов Ф.А. Термодинамическая оценка сульфатов и перхлоратов актинидов / Ф.А. Хамидов, Д.Н. Эшов, А. Бадалов, И. Мирсаидова // XVI Нумановские чтения достижение химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан Посвященной 75 - летию Института химии имени В.И. Никитина и 40- летию лаборатории “Коррозионостойкие материалы”. Душанбе. 2021. – С. 53 .
- [56-М]. Хамидов Ф.А. Закономерности изменения термодинамических свойств хлоридов и нитратов актиноидов / Ф.А. Хамидов, Д.Н. Эшов, А. Бадалов, И. Мирсаидова // XVI Нумановские чтения достижение химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан Посвященной 75 - летию Института химии имени В.И. Никитина и 40- летию лаборатории “Коррозионостойкие материалы”. Душанбе. 2021.
- [57-М]. Исозода, Д.Т. Термодинамические свойства борогидридов лантанидов / Д.Т. Исозода, У. Мирсаидов, А. Бадалов // II International Scientific and Practical Conference GLOBAL AND REGIONAL ASPECTS OF SUSTAINABLE DEVENT. Denmark. 2021. – С.140
- [58-М]. Хамидов Ф.А. Системный анализ термодинамических характеристик бинарных гидридов s – элементов / Ф. А. Хамидов У. Мирсаидов, А. Бадалов // Матер. междун. н./пр. конф. ТТУ им.акад. М.С. Осими «Технические науки и инженерное образование для устойчивого развития». Душанбе. 2021. - ч 1. - С. 126-130.
- [59-М]. Бадалов А.Б. Энергия кристаллических решётки гидридных соединений / А.Б. Бадалов, Д.Т. Исов, М.А. Болтаев // Вестник КГУ им. НосираХусрава. Курган-Тюбе. - 2014. – №3(29) 2014. – С.14-16 .
- [60-М]. Мирсаидов У.М. Исследования в области водородной энергетике в Таджикистане / У.М. Мирсаидов, А.Бадалов, Д.Т. Исов // Региональные конференции «Перспективы развития возобновляемой энергетики в странах Центральной Азии». Душанбе. 2022. – С. .
- [61-М]. Исозода, Д.Т. Эмомалӣ Раҳмон и развитие зелёной энергетики в Таджикистане / Д.Т. Исозода, А.А.Ализода // Международной научнопрактической Конференции, посвященное 25-летию дня Национального единства, 23–24 июня 2022 «Политическая школа лидера нации». Бохтар. 2022. – С.237-242.
- [62-М]. Эшов Дж.Н. О синтезе боридов редкоземельных металлов / Дж.Н.Эшов, С.Содиров, В.Я. Саидов, У.М. Мирсаидов, Д.Т. Исозода // XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». Душанбе. 2022. – С.46.
- [63-М]. Азизов О.А Поиск и оценка возможности получения энергоёмких веществ из боросиликатных руд / О.А. Азизов, Д.Т. Исозода Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, А.П. Тагоев // XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». Душанбе. 2022. – С. 30.

- [64-М]. Мирсаидов У.М. Проблемы водородной энергетики в Таджикистане: перспективы и развитие / У.М. Мирсаидов, А. Б. Бадалов, Д.Т. Исозода, О.А. Азизов // XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». Душанбе. 2022. – С. 9-10 .
- [65-М]. Исозода, Д.Т. Технологические аспекты получения энергоёмких веществ из бор и алюмосиликатных руд Таджикистана/Д.Т. Исозода, О.А. Азизов, С. Садиров, Т. Холматов, Д.А. Солиев//XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». Душанбе. 2022. – С. 41.
- [66-М]. Исозода, Д.Т. Получение гексаборидов щёлочноземельных и редкоземельных металлов из энергоёмких веществ / Д.Т. Исозода, Ф.А. Назаров, Ф.А.Хамидов, Ё. Кудратуллоев // XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке». Душанбе.
- [67-М]. Исозода Д.Т. Синтез три-и гексаборидов редкоземельных металлов / Д.Т. Исозода, В.Я. Саидов, У.М. Мирсаидов, // 2-я международная научно-практическая конференция «редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» памяти академика Н.П. Сажина (РЕДМЕТ-2022). Москва. 2022. – С.33-34.
- [68-М]. Мирсаидов У.М. Развитие и перспектива зелёной энергетики в Таджикистане / У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, Д.Т. Исозода // Республиканская научно - практической конференции (III-годовая) ГОУ ХГМУ, посвященная 30-летию XVI-ой сессии Верховного Совета Республики Таджикистан. Дангара. 2022. – С. 427 .
- [69-М]. Исозода Д.Т. Новый подход при получении борогидрида натрия / Д.Т. Исозода , А. Б. Бадалов, О.А. Азизов // Республиканская научно - практической конференции (III-годовая) ГОУ ХГМУ, посвященная 30-летию XVI-ой сессии Верховного Совета Республики Таджикистан. Дангара. 2022. – С. 402 .
- [70-М]. Исозода Д.Т. Энергоёмкое вещество из боро-и алюмосиликатных руд Таджикистана / Д.Т. Исозода , А. Б. Бадалов, Э. Замиров // Республиканская научно - практической конференции (III-годовая) ГОУ ХГМУ, посвященная 30-летию XVI-ой сессии Верховного Совета Республики Таджикистан. Дангара. 2022. – С. 402 .
- [71-М]. Исозода Д.Т. Современные аспекты химического аккумуляирования водорода/ Д.Т. Исозода ,О.А. Азизов, У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, А. Шарифов// Респ.науч. прак. Конф. «Современное состояние и перспективы физико- химического анализа», ТГПУ, 15-16 март Душанбе, 2023.
- [72-М]. Исозода Д.Т. Синтез борогидрида натрия из борного стекла /Д.Т. Исозода, Ф.А. Назаров О.А. Азизов,Дж. Солиев, А.П. Тагаев// Респ.науч. прак. Конф. «Современное состояние и перспективы физико- хим. анализа», ТГПУ, 15-16 март Душанбе, 2023.
- [73-М]. Исозода Д.Т. Термодинамический анализ процессов получения комплексных боро-и борогидридов элементов IA группы на основе местных руд./Д.Т. Исозода, И. Мирсаидов, Ф.Д. Саломов, М.А.Шодмонова, А.Бадалов// Респ.науч. прак. Конф. «Современное состояние и перспективы физико- химического анализа», ТГПУ, 15-16 март Душанбе, 2023.
- [74-М]. Азизов О.А. Получение энергоёмких веществ из боро-и алюмосиликатных руд /Азизов О.А., Исозода Д.Т., Назаров Ф.А., Курбонов А.С., Тагоев А., Мирсаидов И.// Материалы международной научно-практической конференции «XIII Ломоносовские чтения», посвященной 115-летию академика Бободжона Гафурова (28-29 апреля 2023 года). Часть III. Естественные науки. – Душанбе, 2023. – 132-134с.
- [75-М]. Исозода Д.Т. Синтез термокатодных материалов - гексаборидов лантаноидов из энергоёмких веществ / Исозода Д.Т., Назаров Ф.А., Хамидов Ф.А., Кудратуллоев Ё., Мирсаидов У.М.// Материалы международной научно-практической конференции «XIII Ломоносовские чтения», посвященной 115-летию академика Бободжона Гафурова (28-29 апреля 2023 года). Часть III. Естественные науки. – Душанбе, 2023. – 193-196с.
- [76-М]. Мирсаидов У.М. Перспективы развития исследований в области водородной энергетики в Таджикистане/ Мирсаидов У.М., Бадалов А., Исозода Д.Т., Шарифов А., Шодмонова М.А.//

Материалы международной научно – практической конференции: «Инженерные исследования, инновации и инвестиции в области энергетики и промышленности» Институт энергетики Таджикистана, 25 апреля 2023 г.- 10-13 стр.

[77-М]. Мирсаидов У.М. Энергоёмкие вещества для водородной энергетики: термическая стабильность и термодинамические характеристики /Мирсаидов У.М., Исозода Д.Т., Шарифов А., Шодмонова М., Бадалов А.// Материалы межд. научно – практической конференции:«Инженерные исследования, инновации и инвестиции в области энергетики и промышленности» Институт энергетики Таджикистана 25 апреля 2023 г.- 14-17 стр.

[78-М]. Азизов О.А. Гидрид алюминия – эффективный реагент для водородной энергетики и его модельный синтез /Азизов О.А., Мирсаидов У.М., Бадалов А., Исозода Д.Т.// Материалы международной научно – практической конференции:«Инженерные исследования, инновации и инвестиции в области энергетики и промышленности» Институт энергетики Таджикистана 25 апреля 2023 г.- 18-21 стр.

[79-М]. Мирсаидов У.М. Синтез, свойства и химические превращения энергоёмких веществ для водородной энергетики / Мирсаидов У.М., Исозода Д.Т., Бадалов А., Шарифов А., Шодмонова М.А// Материалы международной научно – практической конференции:«Инженерные исследования, инновации и инвестиции в области энергетики и промышленности» Институт энергетики Таджикистана 25 апреля 2023 г.- 204-207 стр.

Монография

[80-М]. Мирсаидов У.М. Моделированный, механохимический синтез гидридных соединений бора и алюминия и их энергетические, термодинамические характеристики / У.М. Мирсаидов, О.А. Азизов, Д.Т. Исозода, А.Бадалов // Монография.“Дониш”. Душанбе. 2021. – С.96.

Патентҳо

[81-М]. О.А. Азизов, Д.Т. Исозода, Ф.А. Назаров, А.С. Курбонов, А. Тагоев, И. Мирсаидзода, А. Бадалов. Способ получения энергоёмких веществ из боросиликатных руд. Патент РТ №ТJ 1359 , Заявка № 2201679

[82-М]. Д.Т. Исозода, Ф.А. Назаров, О.А. Азизов, А.П Тагоев, А.С. Курбонов, Дж.Солиев, У.М. Мирсаидов. Способ получения редкоземельных металлов из урановых отходов Патент РТ №ТJ 1442 , Заявка № 2201

АННОТАЦИЯ

ба автореферати диссертатсияи Исозода Диловаршоҳ Тариқ дар мавзӯи «Синтез ва хосиятҳои термодинамикии моддаҳои энергиягунҷоишашон баланд-гидридҳои элементҳои гурӯҳи IA, II ва лантаноидҳо аз ашъеи хоми минералии Тоҷикистон» барои дарёфти дараҷаи доктори илмҳои техники аз рӯи ихтисоси 02.00.01- химияи ғайриорганикӣ

Калидвожаҳо: Энергетикаи ҳидрогенӣ, моддаҳои энергиягунҷоишашон баланд, маъданҳои минералӣ, бор-ва алюмоҳидридҳо, лантаноидҳо, термолиз, хусусиятҳои термодинамикӣ, таҳлили системавӣ, қонуниятҳои тағйирёбӣ, «тетраэффе́кт», амсилаҳои математикӣ.

Объектҳои тадқиқот маъданҳои минералии бор ва алюминии Тоҷикистон, пайвастагиҳои ҳидридӣ - бинарӣ, бор-ва алюмоҳидридҳои элементҳои гурӯҳҳои IA, II ва лантанидҳои қадвали элементҳои химиявӣ (ҚЭХ), мебошад.

Мақсади тадқиқот кор карда баромадани усули самарабахши ба даст овардани моддаҳои энергиягунҷоишашон баланд, дар асоси ашъеи хоми маҳаллӣ, омӯхтани хусусиятҳои физикию химиявии онҳо, муайян кардани хусусиятҳои термодинамикии бор-ва алюмоҳидридҳои элементҳои гурӯҳҳои IA, II ва лантанидҳои ҚЭХ, муқаррар намудани қонуниятҳои тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии пайвастагиҳои гидридҳои якхела дар дохили гурӯҳҳо ва амсилаҳои математикии онҳо мебошад.

Усулҳои таҳқиқот. Дар ҳамаи марҳалаҳои таҳқиқотӣ хосиятҳои физикию химиявии маҳсулоти ибтидоӣ, мобайнӣ ва ниҳойӣ асбобҳои ТРФ, ТТД, ИС- спектрометрия, калориметрия, тензиметрия бо сифрманометри мембранадор ва дигар усулҳои таҳлили химиявӣ истифода шудаанд. Усулҳои нимэмпирикӣ ва ҳисоббарорӣ барои муайян кардани хусусиятҳои термодинамикии моддаҳои энергиягунҷоишашон баланд ба кор бурда мешаванд.

Навовариҳои илмӣ таҳқиқот:

- бори нахуст бо истифода аз маъданҳои бор ва алюмосиликати Тоҷикистон ҳамчун маводи ибтидоӣ моддаҳои энергиягунҷоишашон баланд синтез карда шуданд;
- механизми равандҳои ба даст овардани ҳидридҳои комплекси бор-алюминийи гидридҳои элементҳои IA муқаррар карда шудааст; ва гурӯҳҳои II A лантаниди ҚЭХ, нақшаи асосии технологияи равандҳо ва асосноккунии термодинамикии онҳо тартиб дода шуд;
- усули калориметрӣ барои муайян кардани гармии ҳалшавӣ ва энталпияи ҳосилшавии баъзе бор- ва алюмо ҳидридҳои элементҳои IA ва II A гурӯҳҳои ҚЭХ истифода шудааст;
- нақшаи химиявии равандҳои таъзияи термикии бор-ва алюмоҳидридҳои элементҳои гурӯҳҳои IA, II A ҚЭХ ва боргидридҳои лантанидҳо муқаррар карда шудааст. Хусусиятҳои термодинамикии равандҳои термолизи ин пайвастагиҳои энергиягунҷоишашон баланд муайян карда шудаанд;
- таҳлили системавии гидридҳои бинарӣ ва комплекси бор - ва алюмоҳидридҳои элементҳои IA, II A ва гурӯҳҳои лантанидҳои ҚЭХ гузаронида шуд. Амсилаҳои математикии қонуниятҳо тартиб дода шудаанд.

Дараҷаи истифодабарии натиҷаҳо технологияи коркардшудаи хлорониро барои аз нав кор карди комплекси маъданҳои гуногуни минералии маҳаллӣ ва истихроҷи маҳсулоти ғоиданок истифода бурдан мумкин аст. Маълумоти умумии нисбатан мукамал оид ба хосиятҳои термодинамикии моддаҳои энергогунҷоишашон баланд - ҳидридҳои бор ва алюминийи элементҳои гурӯҳҳои IA , II A ва лантанидҳои ҚЭХ хусусияти бунёдӣ дошта, бонки бузургҳои термодинамикиро бо маълумоти нав пурра мекунад. Амсилаҳои математикии қонуниятҳои муқарраршудаи тағйирёбии хусусиятҳои термодинамикии моддаҳои энергогунҷоишашон баланд барои аз ҷиҳати илмӣ хоста гирифтани ва васеътар истифода бурдани гидридҳо имконият медиҳанд.

Соҳаи истифодабарӣ Натиҷаҳои кори диссертатсионии мазкур дар коркардҳои илмӣ Институти химияи ба номи В.А. Никитини, Агентии беҳатарии химиявӣ, биологӣ, радиатсионӣ ва ядроии АМИ Тоҷикистон ва дар раванди таълим дар ДМТ, ДТТ ба номи Академик М.С. Осимӣ ва дигар муассисаҳои таҳсилоти олии касбӣ (санадҳои татбиқшавӣ мавҷуданд) татбиқ шудаанд. Натиҷаҳо барои зерсохторҳои дахлдори Вазорати саноати Ҷумҳурии Тоҷикистон метавонанд ғоиданок бошанд.

АННОТАЦИЯ

на автореферат диссертации Исозода Диловаршох Тарика на тему «Синтез и термодинамические характеристики энергоёмких веществ — гидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп на основе минерального сырья Таджикистана» на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия

Ключевые слова: Водородной энергетики, энергоёмкие вещества, минеральные руды, боро- и алюмогидриды, лантаноиды, термолит, термодинамические характеристики, системный анализ, закономерности изменения, «тетраэффект», математические модели.

Объектом исследования: боро – и алюмосодержащие минеральные руды Таджикистана, гидридные соединения – бинарные, боро-и алюмогидридов элементов IA, IIA лантаноидных групп ТХЭ.

Цель исследования: является разработка эффективного метода получения энергоёмких веществ на основе местного сырья, изучение их физико-химических свойств, определение термодинамических характеристик боро -, алюмогидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп (ТХЭ). Установление закономерности изменения термодинамических свойств сходных гидридных соединений в пределах групп и их математические модели.

Методы исследования. На всех этапах исследования физико-химических свойств исходных - полупродуктов и конечных продуктов применяли методы РФА, ДТА, ИК-спектрометрии, калориметрии, тензиметрии с мембранным нуль-манометром и другие методы химического анализа. Применены полуэмпирические и расчётные методы определения термодинамических свойств энергоёмких веществ.

Полученные результаты и их новизна: - впервые синтезированы энергоёмкие вещества с использованием в качестве исходного сырья боро- и алюмосиликатные руды Таджикистана;

- установлен механизм протекания процессов получения комплексных боро – алюмогидридов, гидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ, разработана принципиальная технологическая схема процессов и их термодинамическое обоснование;

- методом калориметрии определена теплота растворения и энтальпия образования некоторых боро – и алюмогидридов элементов IA и IIA групп ТХЭ;

- установлена химическая схема процессов термического разложения комплексных борогидридов, алюмогидридов элементов IA, IIA групп ТХЭ и борогидридов лантаноидов. Определены термодинамические характеристики процессов термолитизации указанных энергоёмких соединений;

- проведён системный анализ бинарных и комплексных боро – и алюмогидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ. Составлены математические модели закономерностей.

Степень использования результатов: Разработанные технологии хлорирования могут быть использованы для комплексной переработки различных местных минеральных руд и извлечению полезных продуктов.

Обобщённые относительно полные сведения по термодинамическим свойствам энергоёмких веществ – боро- и алюмогидридов элементов IA, IIA и лантаноидных групп ТХЭ носят фундаментальный характер и пополняют банк термодинамических величин новыми данными. Математические модели установленных закономерностей изменения термодинамических характеристик энергоёмких веществ позволяют научно обоснованному подбору и более широкому применению гидридов.

Область применения: Полученные результаты работы применены в научных разработках Института химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана, Агентство по ХБРЯ безопасности НАНТ и в учебном процессе ТНУ, ТТУ им. академика М.С. Осими и других вузов (имеются акты внедрения). Результаты могут быть полезными в соответствующих подразделениях и секторах промышленности Республики Таджикистан.

ANNOTATION

Dissertation of Isozoda Dilovarshoh Tarik on the topic " *Synthesis and*, thermodynamic characteristics of energy-intensive substances - hydrides of elements of IA, IIA groups and lanthanides from mineral raw materials of Tajikistan" for the degree of Doctor of Technical Sciences of specialty 02.00.01 - inorganic chemistry

Keywords: Hydrogen energetic, energy-intensive substances mineral ores, receiving, boron and aluminum hydrides, elements of groups IA, IIA, lanthanides, thermolysis, thermodynamic characteristics, system analysis, patterns of change, «tetrad effect», mathematical models.

Object of study: boron - and aluminum-containing mineral ores of Tajikistan, hydride compounds - binary, tetra-, hexahydridoaluminates of elements IA, IIA lanthanide groups TCE.

Objective of the study: is the development of an effective method for obtaining energy-intensive substances based on local raw materials, study of their physical and chemical properties, determination of thermodynamic characteristics of boron -, aluminum hydrides of elements IA, IIA and lanthanide groups (TCE). Establishment of patterns of change in the thermodynamic properties of similar hydride compounds within groups and their mathematical models.

Research methods. At all stages of the study of the physicochemical properties of the initial - intermediate products and final products, XRF methods were used, DTA, IR spectrometry, calorimetry, tensometry with a membrane zero-manometer and other methods of chemical analysis. Semi-empirical and computational methods for determining the thermodynamic properties of energy-intensive substances are applied.

Results obtained and their novelty: - for the first time, energy-intensive substances were synthesized using boron and aluminosilicate ores of Tajikistan as starting materials;

- the mechanism of the processes for obtaining complex boron-aluminum hydrides has been established, hydrides of elements IA, IIA and lanthanide groups TCE, the basic technological scheme of the processes and their thermodynamic substantiation have been developed;

- the chemical scheme of the processes of thermal decomposition of complex borohydrides has been established, tetrahydrido-, hexahydridoaluminates of elements IA, IIA of TCE groups and lanthanide borohydrides. The thermodynamic characteristics of the thermolysis processes of these energy-intensive compounds have been determined;

- a systematic analysis of binary and complex boron - and aluminum hydrides of elements IA, IIA was carried out and lanthanide groups of TCE. Compiled mathematical models of regularities.

Degree of use of results: The developed chlorination technologies can be used for the complex processing of various local mineral ores and the extraction of useful products. Generalized relatively complete information on the thermodynamic properties of energy-intensive substances boron and aluminum hydrides of elements IA, IIA and lanthanide groups of TCE are fundamental and will replenish the bank of thermodynamic quantities with new data.

Mathematical models of the established patterns of changes in the thermodynamic characteristics of energy-intensive substances allow scientifically based selection and wider use of hydrides.

Application area: The obtained results of the work are applied in the scientific developments of the Institute of Chemistry after name V. I. Nikitina National Academy of Sciences of Tajikistan, CBRN Security Agency National Academy of Sciences of Tajikistan and in the educational process of TNU, TTU after name Academician M.S. Osimi and other Institutions (there are acts of implementation). The results can be useful in the relevant departments and sectors of the industry in the Republic of Tajikistan.