

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ИНСТИТУТ ХИМИИ имени В.И. НИКИТИНА
АГЕНТСТВО ПО ХИМИЧЕСКОЙ, БИОЛОГИЧЕСКОЙ, РАДИАЦИОННОЙ И
ЯДЕРНОЙ БЕЗАПАСНОСТИ

УДК 546.05:536.71

На правах рукописи

ИСОЗОДА ДИЛОВАРШОХ ТАРИК

**СИНТЕЗ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЭНЕРГОЁМККИХ ВЕЩЕСТВ - ГИДРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ I и II А
И ЛАНТАНОИДНЫХ ГРУПП НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ
ТАДЖИКИСТАНА**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

доктора технических наук

по специальности: 02.00.01 - Неорганическая химия

(отрасль науки техническая)

Научный консультант:

доктор химических наук,

профессор, член-корреспондент

НАН Таджикистана

А. Бадалов

Душанбе – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений и обозначений.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	11
ГЛАВА 1. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭНЕРГОЁМККИХ ВЕЩЕСТВ (Литературный обзор).....	19
1.1. Краткая характеристика бор- и алюмосиликатных руд как исходных материалов в синтезе энергоёмких веществ.....	19
1.1.1. Хлорное разложение боросиликатных руд.....	19
1.1.2. Хлорное разложение алюмосиликатных руд.....	31
1.2. Краткая характеристика борогидридов металлов.....	43
1.2.1. Борогидриды элементов I A группы таблицы химических элементов.....	43
1.2.2. Борогидриды металлов.....	51
1.2.3. Борогидриды элементов II A группы ТХЭ.....	52
1.2.4. Борогидриды d- и f-элементов.....	56
1.3. Синтез и свойства алюмогидридов металлов.....	70
1.3.1. Алюмогидриды элементов I A группы ТХЭ.....	70
1.3.2. Получение и свойства алюмогидридов металлов II A группы ТХЭ.....	75
1.3.3. Алюмогидриды d-и f-элементов ТХЭ.....	78
ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДОВ АЛЮМИНИЯ, БОРА И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, КАК ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ СИНТЕЗА ЭНЕРГОЁМККИХ ВЕЩЕСТВ.....	81
2.1. Получение исходных веществ из боро- и алюмосиликатных руд и хлорирование оксидов редкоземельных металлов.....	81
2.1.1. Получение хлорида бора из боросиликатных руд с использованием CCl_4	81
2.2. Получение $AlCl_3$ из нефелиновых сиенитов.....	88
2.3. Получение хлоридов редкоземельных металлов для синтеза энергоёмких веществ.....	90

2.4. Синтез энергоёмких веществ на основе бора и алюминия с использованием исходных веществ, полученных через минеральное сырьё.....	104
2.4.1. Получение борогидрида лития.....	104
2.4.2. Получение из боросиликатного стекла борогидридов натрия.....	106
2.4.3. Получение из боросиликатных руд NaBH_4	109
2.4.4. Получение гексаборидов II А группы ТХЭ и редкоземельных металлов из энергоёмких веществ.....	110
2.5. Синтез алюмогидридов элементов I А группы ТХЭ.....	113
2.6. Термодинамическое обоснование процессов получения энергоёмких веществ на основе местных сырьевых ресурсов.....	117
2.6.1. Термодинамическое обоснование получения борогидридов элементов I А группы ТХЭ из местного сырья Таджикистана.....	117
2.6.2. Термодинамическое обоснование получения алюмогидридов элементов I А группы ТХЭ из местного сырья Таджикистана.....	125
ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ, АНАЛИЗ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ТЕРМОЛИЗ ЭНЕРГОЁМККИХ ВЕЩЕСТВ ЭЛЕМЕНТОВ I А, II А И ЛАНТАНОИДНЫХ ГРУПП ТХЭ.....	133
3.1. Получение энергоёмких веществ на основе бора и алюминия – борогидридов I А и II А групп ТХЭ.....	133
3.2. Методы анализа алюмо- и борогидридов с элементами I А и II А групп ТХЭ.....	133
3.2.1. Методы исследования.....	134
3.2.2. Газовольюметрический метод.....	135
3.2.3. Рентгенофазовый (РФА) анализ.....	137
3.2.4. Метод тензиметрии с мембранным нуль-манометром.....	139
3.2.5. Калориметрический метод растворения.....	141
3.2.6. Техника заполнения калориметрических ампул веществом.....	143
3.3. Термическая устойчивость и процесс термического разложения энергоёмких веществ элементов I А и II А групп ТХЭ.....	146

3.3.1. Исследование термического разложения комплексных гидридов с использованием статического метода с мембранным нуль-манометром.....	147
3.3.2. Процессы термолиза для алюмогидридов и бинарного гидрида калия.....	148
3.3.3. Термолиз алюмогидридов стронция.....	154
3.3.4. Термическое разложение борогидрида натрия.....	158
3.3.5. Термическое разложение борогидрида стронция.....	161
3.4. Определение энтальпии образования алюмогидрида калия и борогидрида стронция методом калориметрии.....	162
3.4.1. Определение теплоты растворения методом калориметрии.....	163
3.4.2. Результаты калориметрических измерений и их статистическая обработка.....	165
3.4.3. Вычисление значений энтальпии образования алюмогидридов калия и борогидрида стронция согласно результатам калориметрических опытов.....	167
3.4.4. Изменения энтальпий образований и энергий кристаллических решёток борогидридов I A и II A групп ТХЭ от порядкового номера.....	170
3.4.5. Изменения энергия кристаллической решётки комплексных соединений алюмогидридов элементов I A и II A групп ТХЭ от радиуса катиона.....	177
3.5. Термолиз и термодинамические характеристики термического разложения борогидридов лантаноидов.....	182
ГЛАВА 4. СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БИНАРНЫХ, КОМПЛЕКСНЫХ БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ ЛАНТАНОИДНЫХ, I A, II A ГРУПП ТХЭ.....	187
4.1. Проведение системного анализа термодинамических характеристик бинарных гидридов с элементами ТХЭ I A, II A и лантаноидных групп.....	188
4.1.1. Проведение системного анализа термодинамических характеристик бинарных гидридов с элементами ТХЭ I A группы.....	188

4.1.2. Проведение системного анализа термодинамических характеристик бинарных гидридов с элементами ТХЭ II A группы.....	191
4.1.3. Проведение системного анализа термодинамических характеристик бинарных гидридов с лантаноидами.....	195
4.1.3.1. Системный анализ термодинамических характеристик гидридов лантаноидов (II).....	195
4.1.3.2. Системный анализ термодинамических характеристик гидридов лантаноидов (III).....	199
4.2. Сравнительный анализ термодинамических характеристик бинарных гидридов с элементами ТХЭ I A, II A групп и лантаноидами.....	202
4.3. Сравнительный анализ термодинамических характеристик комплексных алюмо- и борогидридов элементов ТХЭ I A и II A групп.....	205
4.4. Энергетические характеристики комплексных алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ I A и II A групп.....	215
4.5. Системный анализ термодинамических характеристик боро- и алюмогидридов лантаноидов.....	225
4.6. Математическое моделирование закономерностей изменения термодинамических характеристик гидридных соединений.....	231
4.6.1. Моделирование закономерностей по изменению термодинамических характеристик для бинарных гидридов с элементами ТХЭ I A, II A и лантаноидных групп.....	231
4.6.2. Моделирование закономерностей по изменению термодинамических характеристик для комплексных алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ I A, II A групп и лантаноидами.....	234
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	236
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ.....	246
ЛИТЕРАТУРА.....	249
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	284

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

Al – алюминий;

Ln – лантаниды – 4f-металлы, составляющие группу лантанидов;

РЗМ – редкоземельные металлы;

РЗЭ – редкоземельные элементы;

ЩЗМ – щёлочноземельные металлы;

ТХЭ – таблица химических элементов;

Тетрад-эффект – сложный характер закономерности изменения свойств соединений, в частности лантанидов, в зависимости от их природы;

Me_xB_y – бориды – соединения бора с металлами;

$M(BH_4)_x$ – борогидриды металлов;

$\Delta_f H_{298}^0$ – стандартная энтальпия образования веществ;

S_{298}^0 – стандартная энтропия;

C_p^0 – удельная теплоёмкость вещества при постоянном объёме;

$U_{кр.}$ – энергия кристаллической решётки;

МНК – метод наименьших квадратов;

РФА – рентгенофазовый анализ;

$T_{пл.}$ – температура плавления сплавов;

ДТА – дифференциально-термический анализ;

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия;

Р-Т-Х – метод, учитывающий влияние указанных трёх факторов;

Диглим – диэтиловый эфир диэтиленгликоля;

Агентство по ХБРЯ безопасности НАНТ – Агентство по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности Национальной академии наук Таджикистана;

ТНУ – Таджикский национальный университет;

ТТУ им. академика М.С. Осими – Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и необходимость проведения исследований. Актуальность и необходимость исследования. В последние десятилетия водородная энергетика считается одним из важнейших направлений реализации программ достижения углеродной нейтральности и декарбонизации – стало возможным получение водорода из низкоуглеродных источников, при этом его применение, как эффективного энергоносителя, не является одной из причин выбросов парниковых газов и парникового эффекта. В сущности, водород – это один из видов энергоносителей, рассматриваемых для решения климатических проблем, водород можно использовать, как для накопления и хранения, так и для доставки энергии.

С выходом на мировой рынок, Таджикистан имеет значительные конкурентные преимущества в развитии водородной энергетики по сравнению с потенциальными государствами-участниками этого рынка – в Таджикистане имеются значительные водные ресурсы и значительный энергетический потенциал.

Водород широко используется в самых различных отраслях промышленности и народного хозяйства - только в 2018 году по оценкам международных экспертов, в химической и нефтеперерабатывающей промышленности было использовано порядка 70 миллионов тонн водорода. Также водород является превосходным экологически чистым топливом, который можно использовать в железнодорожном, автомобильном и других видах транспорта. В энергетической промышленности водород можно использовать не только в качестве экологически чистого источника энергии, но и как её аккумулятор: в различных топливных элементах, как сжатый газ, аммиак или синтетический метан, которые являются естественными аккумуляторами энергии.

Развитие международного сотрудничества является одним из приоритетов водородной политики нашей страны. В плане мероприятий по развитию страны предусматривается разработка системных мер по поддержанию водородной энергетики в Таджикистане, которые должны быть направлены на увеличение экспорта произведённого в Таджикистане водорода, а также на поддержку международных пилотных проектов по развитию водородной энергетики.

В отрасли по производству водорода имеется большой потенциал для сотрудничества, включающего три основных низкоуглеродных технологии: получение зелёного, синего и бирюзового водорода. При получении голубого водорода используются передовые технологии, где в качестве исходного сырья используют природный газ (технология паровой конверсии метана).

Получение бирюзового водорода основано на переработке природного газа пиролизом. Проходя через расплавленный металл, происходит разложение природного газа на водород и твёрдый углерод, последний затем может быть использован, как исходное сырьё в других технологических процессах. Данная технология представляет нейтрально-углеродную технологию.

Согласно данным [1, 2], рынок коммерческого водорода (без учёта текущего потребления) к 2040 году может достичь от 70 до 160 млрд. долл. ежегодно (рисунок 1).

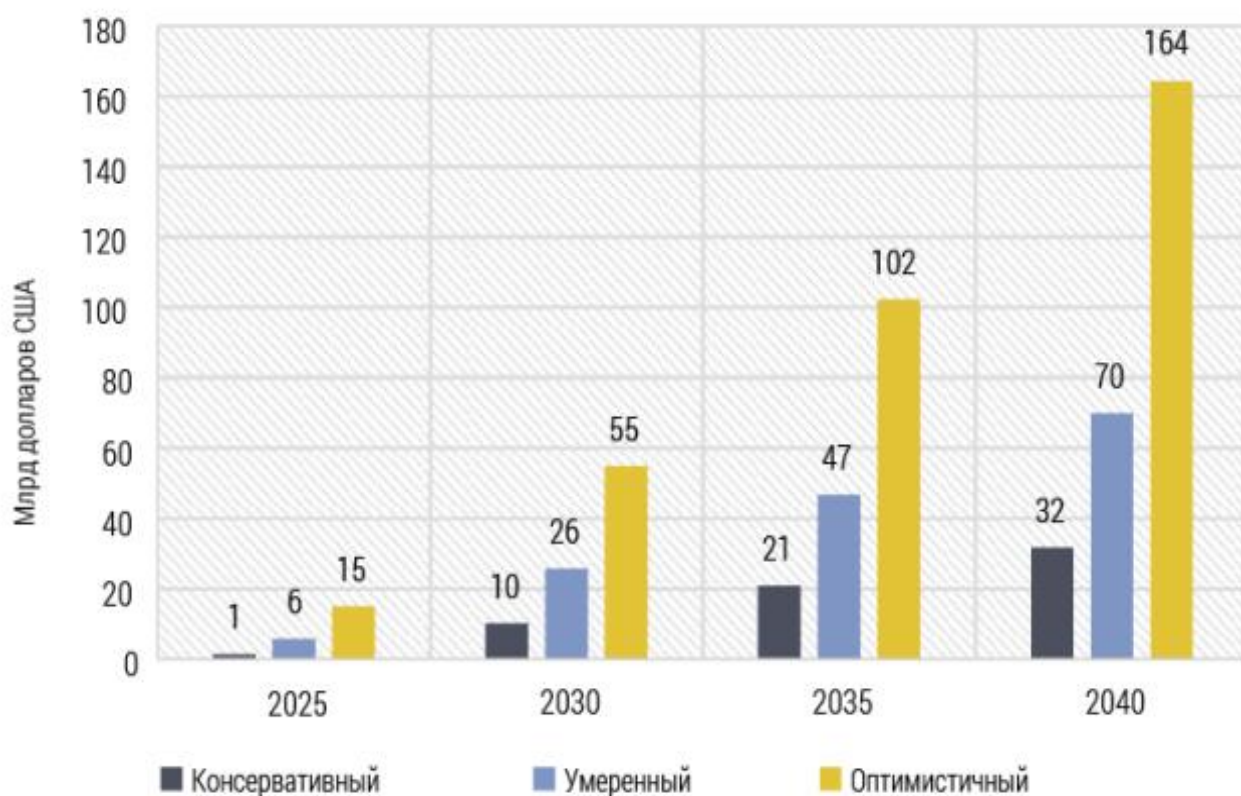


Рисунок 1 – Прогнозы потребления водородного топлива на мировом рынке (млрд. долл. США ежегодно).

Необходимо указать, что при всей неопределённости развития мирового рынка водорода Республика Таджикистан формирует свои проектные позиции и стратегические планы в области водородной энергетики.

В последние годы около 95% всего производимого в мировом масштабе водорода используется в качестве сырья для нефтеперерабатывающей и химической промышленности. В будущем, при дальнейшем развитии эффективных технологий, водород может стать универсальным энергетическим источником, он может быть использован в транспорте - для автомобилей, для отопления отдельных объектов с помощью мини-котлов, а также на крупных промышленных предприятиях при замене доменных и коксохимических процессов с перепрофилированием этих предприятий на технологии прямого восстановления железа (в металлургической сфере) или использовании топливных смесей на основе водорода (в строительной сфере при производстве цемента).

Для успешного развития водородной энергетики одним из основных компонентов выступает поддержка от государства. Более 30 стран уже разработали в этой отрасли собственные национальные стратегии.

В нашей стране имеются все компоненты для развития водородной энергетики через энергоёмкие вещества.

Водород является самым лёгким и одновременно самым энергоёмким из всех имеющихся и используемых видов топлива. Производство его не является инновационным – во времена Советского Союза получение водорода было достаточно развитым и достигало миллионов тонн, с дальнейшим его применением для получения азотных удобрений, аммиака и др.

Кроме того, комплексные гидриды являются энергоёмкими веществами и поиск перспективных методов синтеза комплексных гидридов, как источников водорода, является актуальной задачей.

Самая большая нерешённая проблема в области водородной энергетики – это хранение водорода. Хранение водорода обходится дороже, чем его производство. В настоящее время водород хранится следующими способами:

- хранение водорода в баллонах;

- хранение водорода в жидком виде с использованием криогенной техники;
- хранение водорода специальными сплавами;
- хранение водорода в виде водородсодержащих реагентов.

Для решения проблем водородной энергетики перед учёными стоят две задачи:

- как сделать, чтобы водородный двигатель мог пройти без заправки большее расстояние;
- как заставить существующие двигатели работать не на углеводородном топливе, а на чистом водороде.

Предлагаются различные варианты размещения водородной ёмкости в двигателях. На первый взгляд кажется, что самый простой вариант - это баллоны с водородом. Однако это не лучший вариант. Стандартные баллоны рассчитаны на давление 150 атмосфер. При этом отношение массы водорода к массе баллона меньше 1%. Несколько лучше соотношение масс собственно водорода и резервуара при использовании сосудов Дьюара. Однако применение дьюаров в автомобиле осложняется двумя обстоятельствами: высокой стоимостью криогенной аппаратуры и взрывоопасностью. Поэтому в последние годы успешно развиваются перспективные способы хранения водорода в виде гидридного бака и с использованием водородсодержащих реагентов. В их основе способность некоторых металлов и сплавов сорбировать водород при охлаждении и выделять при нагревании.

В настоящей работе приведены результаты получения энергоёмких веществ - водородсодержащих реагентов из минерального сырья Таджикистана, а также физико-химические свойства синтезированных комплексных гидридов.

Энергоёмкие вещества – борогидриды металлов – MBH_4 и алюмогидриды металлов в своём составе содержат большое количество водорода. Например, $LiBH_4$ содержит 19% водорода, который является надёжным источником водорода и при разложении и его можно использовать, как компонент ракетного топлива.

Начиная с 1970 г., в Таджикистане выполнены фундаментальные исследования в области энергоёмких веществ – водородсодержащих реагентов, открыты основные закономерности, определены характеристики взаимодействия водорода с лёгкими металлами.

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 на основе химических элементов I A и II A групп, особенно редкоземельных металлов недостаточны для проведения системного анализа и установления закономерности их изменения.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью исследования является разработка эффективного метода получения энергоёмких веществ на основе местного сырья, изучение их физико-химических свойств, определение термодинамических характеристик боро-, алюмогидридов элементов I A и II A групп, а также лантаноидных групп таблицы химических элементов (ТХЭ). Определение закономерностей изменения термодинамических характеристик сходных гидридных соединений в пределах групп и их математические модели.

Задачи исследования:

- синтез энергоёмких веществ - боро- и алюмогидридов элементов I A и II A групп, лантаноидных групп ТХЭ с использованием исходных веществ, полученных из минеральных руд Таджикистана, составление их принципиальной технологической схемы и термодинамическое обоснование;
- изучение процессов термического разложения и определение термодинамических характеристик синтезированных бинарных и комплексных боро- и алюмогидридов элементов I A и II A групп и лантаноидов ТХЭ;
- определение теплоты растворения и энтальпии образования алюмогидридов калия и борогидрида стронция;

- системный анализ бинарных гидридов элементов I A и II A групп и лантаноидных групп ТХЭ с определением их термодинамических характеристик. Установление закономерности их изменения в пределах групп;

- системный анализ термодинамических характеристик комплексных алюмо- и борогидридов элементов I A и II A групп и лантаноидных групп ТХЭ. Установление закономерности их изменения в пределах групп;

- определение энергии кристаллической решётки комплексных энергоёмких веществ;

- моделирование закономерности изменения термодинамических характеристик бинарных и комплексных алюмо- и борогидридов элементов I A и II A групп и лантаноидных групп ТХЭ.

Объектом исследования является боро- и алюмосодержащие минеральные руды Таджикистана, гидридные соединения – бинарные, алюмогидридов элементов I A и II A групп и лантаноидных групп ТХЭ.

Предмет исследования – разработка способов и определение условий переработки местного сырья – алюмо- и боросиликатных руд с целью получения исходных веществ, используемых для синтеза энергоёмких веществ – боро- и алюмогидридов элементов I A и II A групп и лантаноидных групп ТХЭ. Исследование их химических физических свойств, определение термодинамических характеристик алюмо- и борогидридов элементов I A и II A групп и лантаноидных групп ТХЭ. Выявление в пределах соответствующих групп гидридных соединений закономерностей изменения их свойств.

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

Отрасль исследования – неорганическая и физическая 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 для бинарных и комплексных гидридов элементов I А и II А групп и лантаноидных групп ТХЭ их термодинамических характеристик. Выявление в пределах соответствующих групп гидридных соединений закономерностей изменения их свойств с составлением математических моделей.

Основная информационная и экспериментальная база.

Информационная база охватывает поиск работ, близких к теме нашего диссертационного исследования в научных журналах через использование информационных международных систем. Особое внимание уделялось использованию компьютерных статей системы ИНИС (Международная система ядерной информации – INIS – International Nuclear Information System), в которой содержится значительный электронный объём научных материалов по ядерной и радиационной тематике.

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 дан-

ных 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 с использованием в качестве исходных веществ боро- и алюмосиликатных руд Таджикистана;
- установлен механизм протекания процессов получения комплексных боро- и алюмогидридов гидридов элементов I А и II А групп и лантаноидных групп ТХЭ, разработаны принципиальные технологические схемы процессов и их термодинамические обоснования;
- методом калориметрии определена теплота растворения и энтальпия образования некоторых боро- и алюмогидридов элементов I А и II А групп ТХЭ;
- установлены химические схемы термического разложения для комплексных борогидридов и гидридоалюминатов элементов I А и II А групп ТХЭ и борогидридов лантаноидов. Определены термодинамические характеристики процессов термолиза указанных энергоёмких соединений;
- проведён системный анализ бинарных и комплексных боро- и алюмогидридов элементов I А и II А групп и лантаноидных групп ТХЭ. Определены или уточнены наиболее полные сведения по термодинамическим характеристикам указанных гидридов. Установлены закономерности изменения термодинамических характеристик сходных по составу гидридов лантаноидов в пределах группы, которые имеют сложный характер, и отмечается проявление тетрад-эффекта. 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 комплексных и бинарных алюмо- и борогидридов элементов I А и II А групп и лантаноидных групп ТХЭ.

Эти сведения имеют фундаментальное значение и способствуют углублению знаний в теории химической связи в гидридных соединениях.

Установлено, что изменение свойств бинарных гидридов элементов типовой аналогии подгруппы калия (I A) и – кальция (II A) от природы катионов имеет определённые закономерности, заключающиеся в отклонении 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 по подгруппам – цериевой и иттриевой с проявлением тетрад-эффекта.

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 I A и II A групп и лантаноидных групп ТХЭ имеют справочный характер и дополняют имеющиеся в литературных справочниках термодинамические величины химических элементов 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, отвечающими прикладным условиям применения.

Положения, выносимые на защиту:

- оптимальные условия получения и результаты синтеза энергоёмких веществ – боро- и алюмогидридов элементов I A и II A групп и лантаноидных групп ТХЭ из исходных соединений, полученных из минеральных 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 комплексных, бинарных алюмо- и борогидридов

элементов I A и II A групп и лантаноидных групп ТХЭ, а также процессов термического распада энергоёмких веществ;

- закономерности изменения термодинамических свойств и энергии кристаллической решётки гидридов элементов I A и II A групп и лантаноидов в пределах групп ТХЭ. Установленные закономерности указанных характеристик и построение их математических моделей;

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

Личный вклад соискателя охватывает постановку задач исследования, сбор, обработку и анализ литературных источников, определение методов, с помощью которых будут решены поставленные задачи, сборку экспериментальных установок, проведение экспериментов на всех этапах исследования, обработку полученных экспериментальных и расчётных данных. Им разработана математическая модель закономерности изменения термодинамических характеристик решётки гидридов элементов I A и II A групп и лантаноидов в пределах ТХЭ, опубликованы 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 доложены и обсуждены на следующих научных конференциях:

международных: “Физика конденсированных сред” (Душанбе, Таджикский государственный национальный университет (ТГНУ), 1997); II Международной конференции “Водородная обработка металлов” (Донецк, Украина, 1998); “Химия и проблемы экологии” (Душанбе, 1998); “Горные регионы Центральной Азии. Проблемы устойчивого развития” (Душанбе, 1999); “Благородные редкие металлы” (Донецк, Украина, 2000); “Актуальные проблемы спектроскопии” (Душанбе, 2001); “Координационная химия и её значения в развитии народного хозяйства” (Душанбе, 2011); “Химия глицерина” (Душанбе, 2011); VIII и IX Международных теплофизических школах “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 Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (СПб, СПбГПУ, Российская Федерация, 2013); “Физико-химические основы получения и исследования комплекса свойств полупроводниковых, композиционных и диэлектрических материалов” (Куляб, Таджикистан, 2014); Национальном конгрессе по энергетике (Казань, 2014); “Вода для жизни” (Чкаловск, Таджикистан, 2015); IV rostocker international symposium: “Termophysical properties for technical thermodynamics” (Баку, 2015); “Перспективы развития науки и образования” (Душанбе, 2016, 2019); “Наука – основа инновационного развития” (Душанбе, 2019); II International Scientific and Practical Conference “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 international conference on technologies, pproperties 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-летие акад. АН РТ В.И. Никитина” (Душанбе, Институт химии АН РТ, 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-летие химического факультета ТГНУ” (Душанбе, Таджикский государственный национальный университет, 1999); “Химия в начале XXI века”, посвящённая 80-летию акад. М.С. Осими (Душанбе, – 2000); научный симпозиум “Актуальные проблемы спектроскопии” (Душанбе, ТГНУ, 2001); “Современные проблемы химии, химической 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, Таджикистан, 2021); IV, XVI, XVII “Нумановских чтениях” (Душанбе, 2009, 2021, 2022); Республиканская научно-практическая конференция (III-годовая) ГОУ ХГМУ (Дангара, Таджикистан, 2022); «Современное состояние и перспективы физико-химического анализа» (ТГПУ, Душанбе, 2023)

Материалы диссертации применяются в научных исследованиях Института химии НАНТ, Агентства по химической, биологической, радиационной и ядерной безопасности (АХБРЯ безопасности НАН Таджикистана), Таджикского технического университета имени академика М.С. Осими и Института энергетики Таджикистана. Результаты работы используются в учебном процессе для химических и химико-технологических специальностей Таджикского национального университета и Таджикского технического университета 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 опубликованы в научных журналах, рекомендованных ВАК Республики Таджикистан и Российской Федерации, а также 64 - в материалах научных конференций различных уровней.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация включает введение, четыре главы, выводы, список использованных литературных источников, включающий 352 наименований, и приложение. Изложена на 283 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 81 рисунками, 70 таблицами.

ГЛАВА 1. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭНЕРГОЁМККИХ ВЕЩЕСТВ

(Литературный обзор)

Для эффективной реализации четвертой стратегической задачи и индустриализации Республики Таджикистан такие отрасли промышленности, как горная, химическая, текстильная и металлургическая должны иметь доминирующее значение и быть приоритетными. Опережающими темпами развиваются гидроэнергетика и горнодобывающая промышленность. Согласно имеющимся сведениям, доля горнорудной промышленности в ВВП республики выросла с 1% до 24,8% за период от 2000 до 2018 годы.

В этой связи тенденция перехода промышленности с использованием местного сырья является наиболее рациональной.

1.1. Краткая характеристика бор- и алюмосиликатных руд как исходных материалов в синтезе энергоёмких веществ

1.1.1. Хлорное разложение боросиликатных руд

В процессах переработки боросиликатных наиболее часто применяют хлорные технологии, которые являются наиболее перспективными для этого вида сырья, в частности, они позволяют получать трёххлористый бор с дальнейшим выделением из него различных ценных веществ, таких, как борные удобрения, буру, борную кислоту и др.

Трёххлористый бор легко может быть использован для получения ценных энергоёмких соединений - дибазола и энергоёмких веществ.

Проблемы, связанные с получением из различных борсодержащих соединений трёххлористого бора, подробно описываются в научных работах и монографиях [3-7].

Для боросиликатной руды процесс хлорирования целесообразно проводить с участием различных восстановителей. В качестве восстановителей в основном используют уголь, а также метан, оксид углерода, кокс и другие [3, 6, 8].

Кроме хлора, хлористого водорода, хлористой серы, четырёххлористого углерода и др. используют и другие хлорирующие агенты.

В присутствии восстановителя хлориды кальция и натрия также могут служить хлорирующими агентами для боросиликатных руд.

В Таджикистане вопросы хлорирования боросиликатных руд начали изучаться в Институте химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана с 2006 года. Ниже представлены результаты работы сотрудников института по данной тематике.

В трудах [9, 10] исследовано хлорирование концентрата боросиликатного сырья месторождения Ак-Архар, расположенного на территории Таджикистана. П.М. Ятимовым и др. [9] исследовано хлорирование боросиликатных руд с участием восстановителя в температурном диапазоне от 600 до 800°C. При обобщении полученных результатов по хлорированию концентрата боросиликатного сырья были рекомендованы оптимальные параметры проведения хлорирования: хлорирование концентрата в течение 2 ч в температурном диапазоне от 650 до 700°C, содержание восстановителя – от 25 до 30%, размеры частиц руды менее 0,1 мм.

В [10] авторами исследовано хлорирование боросиликатных руд с применением в качестве восстановителя угля месторождения Зидды. Изучено влияние температуры и времени процесса на процесс хлорирования исходного боросиликатного сырья.

Состав исходного боросиликатного сырья месторождения Зидды был следующим (мас%): B_2O_3 – 10.4; SiO_2 – 59.0; Al_2O_3 – 1.24; Fe_2O_3 (FeO) – 3.59; CaO – 19.9 и др.

Процесс хлорирования осуществлялся в двух стадиях. Сущностью двухстадийного хлорирования боросиликатных руд являлось следующее: - на первой стадии процесс хлорирования проводили без использования восстановителя (угля), - вторая стадия характеризовалась гранулированием сырья и использованием угля в качестве восстановителя. Затем через гранулированную шихту пропускается газообразный хлор.

Первая стадия характеризовалась хлорированием бора и железа, протекала в температурном диапазоне от 400 до 600°C. С увеличением температуры до 700°C

и более степени хлорирования бора и железа значительно увеличивались. При этом отмечалось, что алюминий из состава сырья практически не вступал в реакции с хлором.

Во второй стадии с участием восстановителя – угля и в температурном диапазоне от 700 до 900°C алюминий, кальций и другие минералы хлорируются достаточно хорошо.

Соответственно, при проведении экспериментов определены оптимальные параметры, при которых возможно получение трёххлористого бора (BCl_3), который является ценным сырьём в химической отрасли, а также хлоридов железа: разложение исходного сырья в течение 100-120 минут в температурном диапазоне от 500 до 700°C (первая стадия). Затем на второй стадии сырьё хлорировалось с привлечением восстановителя (угля Зиддинского месторождения) с получением востребованных продуктов [9].

В [9, 12] с использованием метода РФА для боросиликатной руды установлены основные рудообразующие минералы – это кварц и кальцит, монтмориллонит, гидрослюда, пироксен (геденбергит), гранат, гидроборацит, аксинит, датолит, данбурит.

В пустой породе содержатся следующие минералы: кварц, глинистые минералы (монтмориллонит, гидрослюда), кальцит (карбонат кальция), гипс. На рисунке 1.1 приведены результаты РФА исходной боросиликатной руды Ак-Архара.

Авторами [9-11] исследовано хлорирование указанной руды, как исходной, так и с предварительным обжигом исходной руды.

В [9] авторы изучили также разложение боросиликатного сырья с использованием газообразного хлором, изучили извлечение оксида бора и других компонентов в зависимости от условий проведения хлорирования.

Количества газообразного хлора, необходимые для разложения боросиликатного сырья, дозировались с расчётом образования хлоридов химических элементов состава этого сырья – хлоридов бора, железа, алюминия, кальция. Для

боросиликатного сырья (данбуритовой руды) определён его химический состав (таблица 1.1).

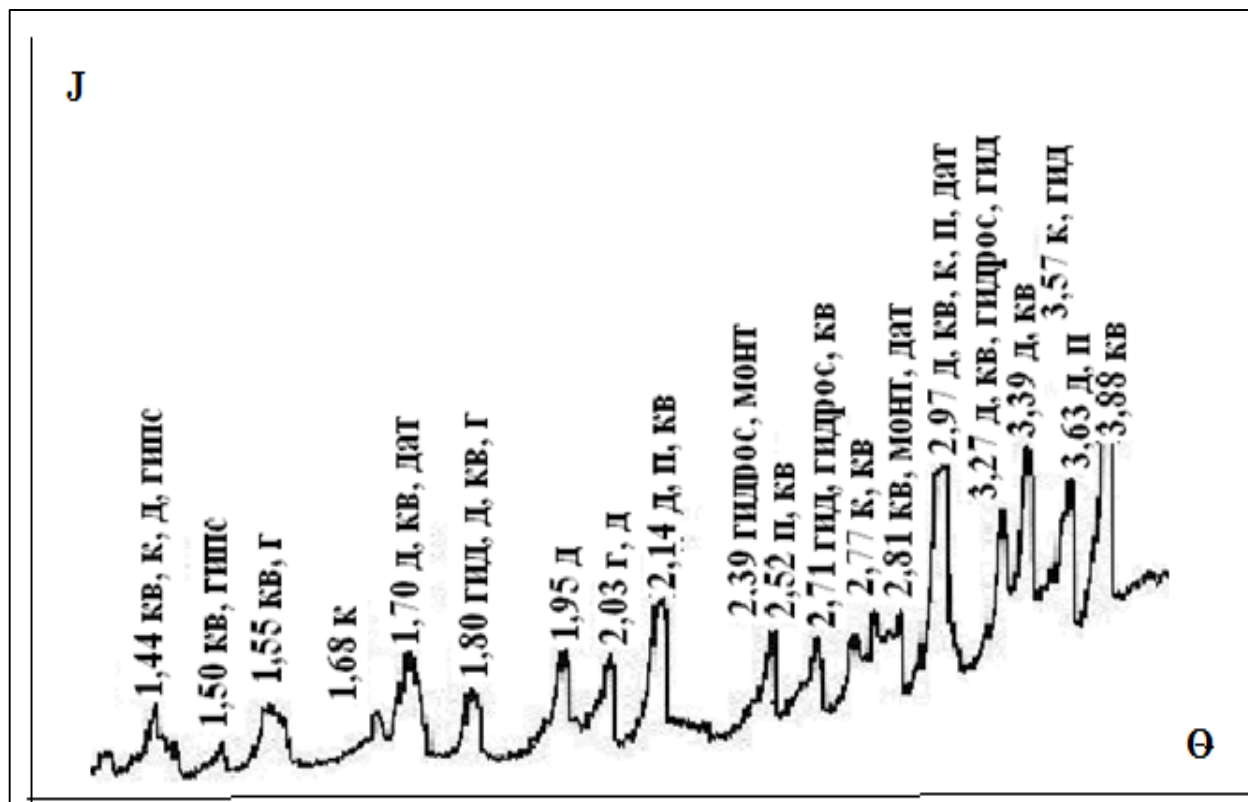


Рисунок 1.1 - Рентгенограмма боросиликатного сырья Ак-Архара (исходного): монт - монтмориллонит, гидрос - гидрослюда, п - пироксены, а - аксинит, дат - датолит, д - данбурит, г - гранат, к - кальцит, кв - кварц, гид – гидроборацит.

Таблица 1.1 - Химический состав исходного боросиликатного сырья Ак-Архара

Содержание, мас%	Компоненты												
	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O 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

Согласно результатам исследования по разложению исходной боросиликатной руды (без использования её предварительного обжига), извлечение B₂O₃ из этой руды незначительно, не более 29.8%.

Для реакционной смеси важен размер частиц, до которого дробится руда, эти размеры не должны быть более 0.1-0.3 мм. Так, при измельчении руды и получении фракций > 0.1 мм отмечается плохая вскрываемость этой руды, особенно минералов с содержанием железа.

Результаты экспериментов по хлорированию боросиликатного сырья без участия угля в качестве восстановителя показаны на рисунке 1.2.

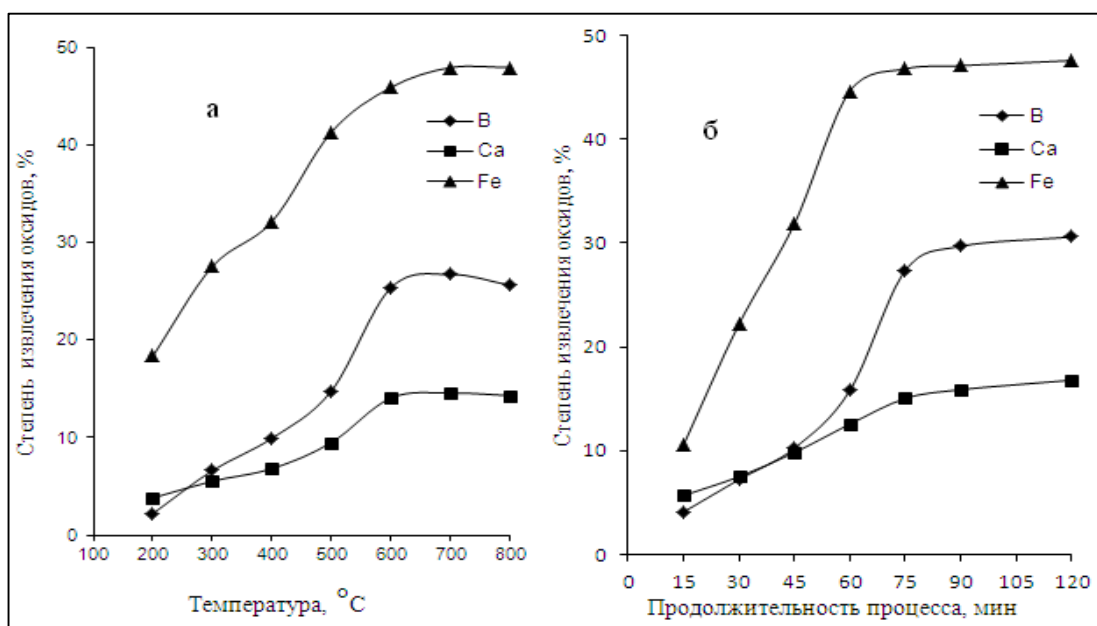
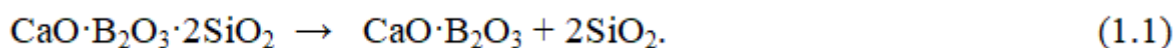


Рисунок 1.2 – Влияние температуры (а) и длительности процесса (б) на извлечение оксидов (Fe_2O_3 , B_2O_3 и CaO) при хлорировании боросиликатного сырья (данбурита).

Максимальные извлечения оксидов, входящих в состав боросиликатного сырья отмечаются при хлорировании этого сырья в течение 2 часов в температурном диапазоне от 750 до 800°C, которые составили: CaO – 16.75%; B_2O_3 – 30.6; Fe_2O_3 – 47.9%. При этом отмечается, что разложения алюмосодержащих минералов из состава руды не происходит.

Известно, что при термической обработке происходит значительная активация минералов.

Авторы [9, 11] показали, что повышенная реакционная способность боросиликатной руды после термической обработки и взаимодействия с газообразным хлором связана с разложением этой руды:



Также для процесса хлорирования боросиликатной руды установлены влияния температурного режима, времени хлорирования, содержания угля (восстановителя) и размеров частиц руды на извлечения оксида бора из состава руды. Выявлено, что предварительный обжиг указанной руды значительно влияет на извлечение оксида бора, увеличиваясь до 80%.

Также определено влияние предварительного обжига исследуемой руды на изменения минералогического и химического состава боросиликатной руды. На рентгенограммах, снятых для боросиликатной руды до обжига и после него, видно, что руда не изменяет своего кристаллического строения, но при этом происходит образование соединений с более выраженной реакционной способностью. Соответственно, в результате обжига в минералах происходит термическая деструкция, кристаллическая структура руды претерпевает изменения, переходя из стабильной α -модификации в более активные формы - β - и γ -модификации, с более выраженной растворимостью. Рисунок 1.3 характеризует рентгенограмму, которая снята для предварительно обожжённой боросиликатной руды.

Показано, что термическая обработка исследуемой руды до температуры 900°C не оказывает существенного влияния на железосодержащие минералы руды, однако уже при 950°C и более отмечается переход железосодержащих

Процесс хлорирования боросиликатной руды с предварительным её обжигом изучался в широком температурном диапазоне – от 400 до 800°C, хлорирование руды проводили в течение одного часа, использовали уголь, как восстановитель [30].

Процесс хлорирования предварительно обожжённой боросиликатной руды исследовался в [9] при различных температурах, времени процесса, а также содержания угля с целью выявления влияния этих параметров на извлечение оксидов (CaO , Fe_2O_3 , B_2O_3) (рисунок 1.4). Из рисунка 1.4 видно, что оптимальные параметры для данного процесса являются следующими: обжиг при $t=700^\circ\text{C}$ в течение 2 часов, в шихте содержания угля-восстановителя 30%.

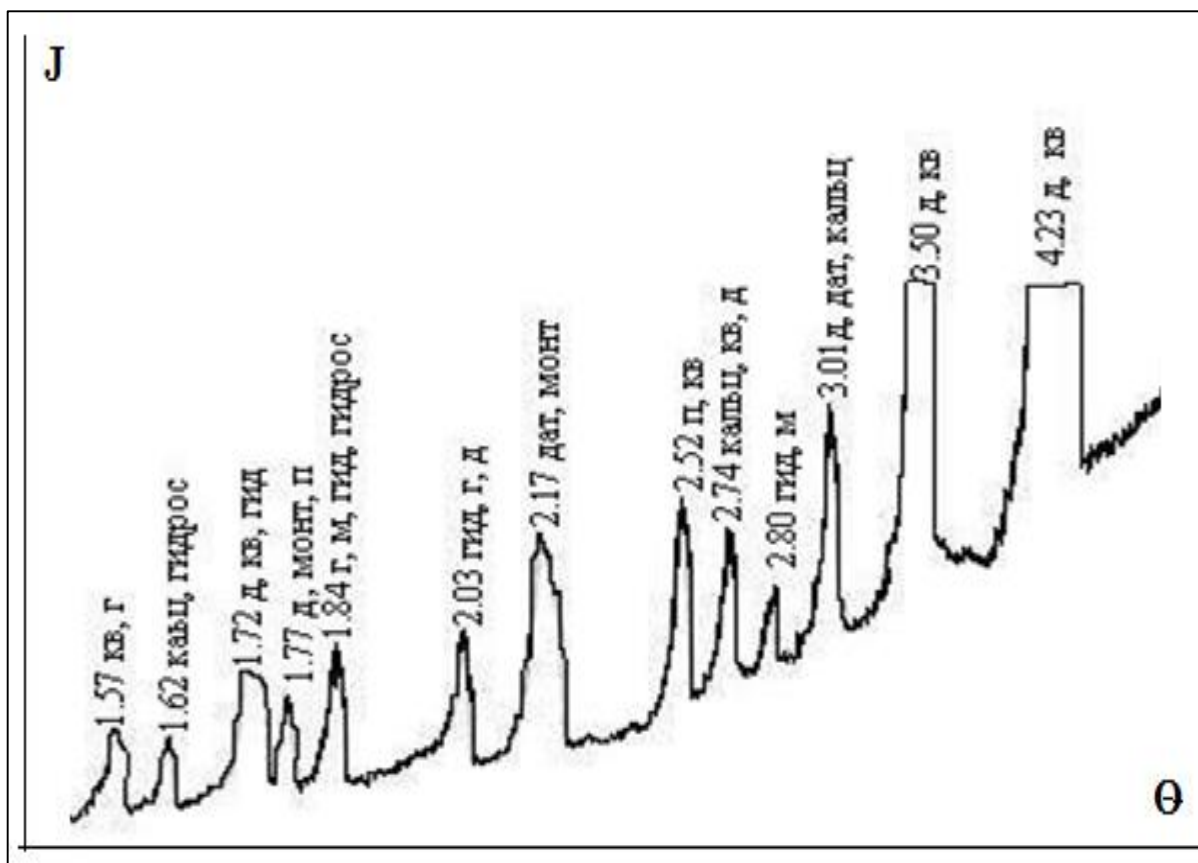


Рисунок 1.3 – Вид рентгенограммы боросиликатной руды с предварительным обжигом: монт - монтмориллонит, гид - гидроборацит, гидрос - гидрослюда, п - пироксен, дат - датолит, д - данбурит, г - гранат, к - кальцит, кв - кварц.

Работы [8, 13] посвящены изучению переработке концентрата боросиликатной руды Ак-Архарского месторождения методом хлорирования, содержание в концентрате оксида бора составляло 17% и выше.

Полученные результаты РФА в виде рентгенограмм для исходного концентрата и концентрата после предварительного обжига в температурном диапазоне от 950 до 980°C приводятся, соответственно, на рисунках 1.5 и 1.6.

Как показано на рентгенограммах исходного концентрата (рисунок 1.5) и термообработанного концентрата боросиликатной руды (рисунок 1.6), пики, относящиеся к минералам, содержащим железо, алюминий, кальций и бор, в исходной боросиликатной руде и её концентрате практически идентичны, а предварительный обжиг увеличивает интенсивность пиков.

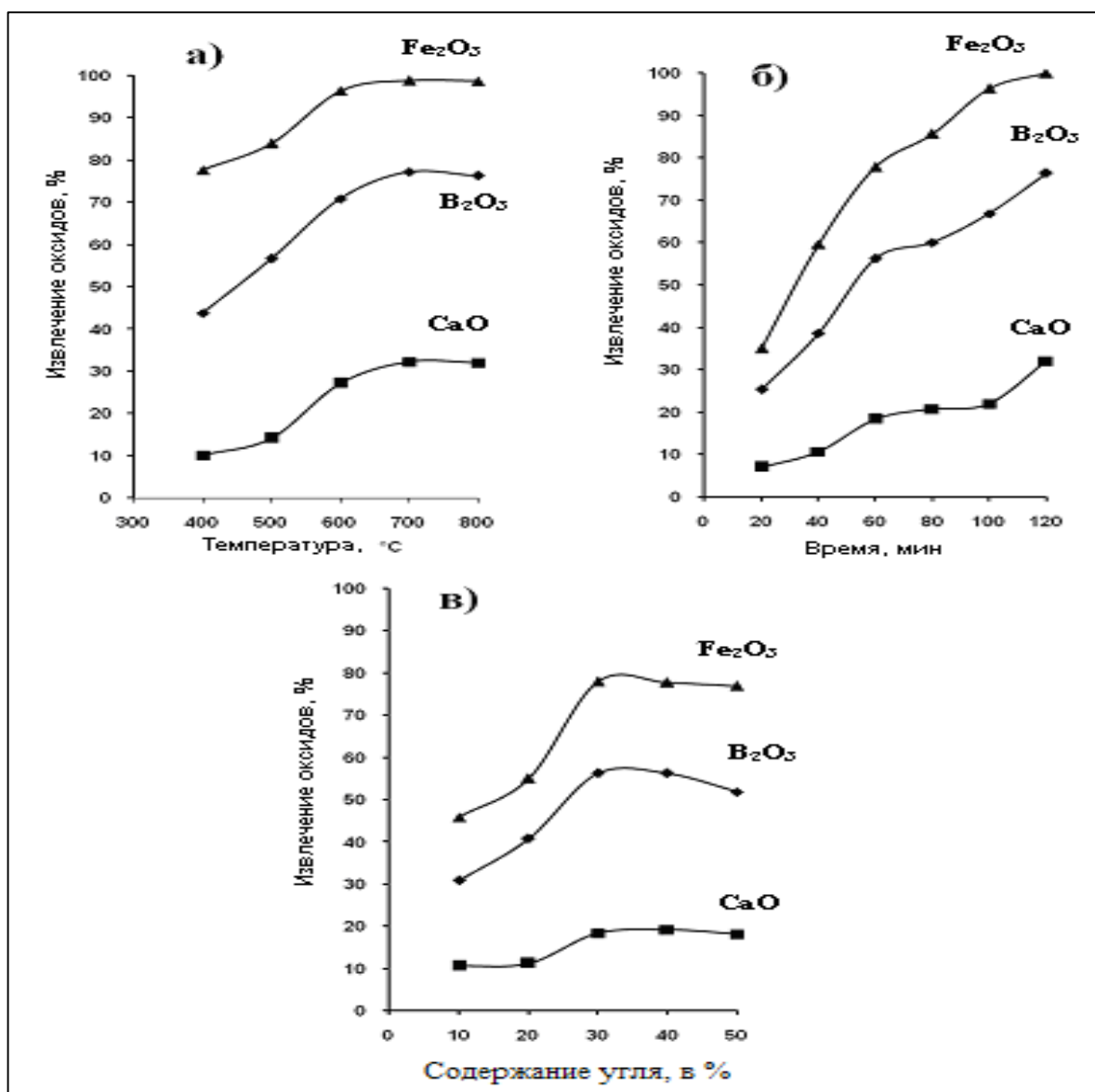


Рисунок 1.4 – Влияние температурного режима (а), времени процесса (б) и содержания угля-восстановителя (в) на извлечение оксидов (CaO, B₂O₃, Fe₂O₃) для процесса хлорирования исходной предварительно термообработанной боросиликатной руды.

Показано существенное влияние содержания угля-восстановителя в шихте на извлечение оксидов при хлорировании боросиликатной руды. Так, содержание угля менее 30% стимулирует извлечение оксидов, однако содержание угля более 30% не оказывает аналогичного действия, при этом извлечение оксидов изменяется в незначительных пределах, что наглядно видно на рисунке 1.7.

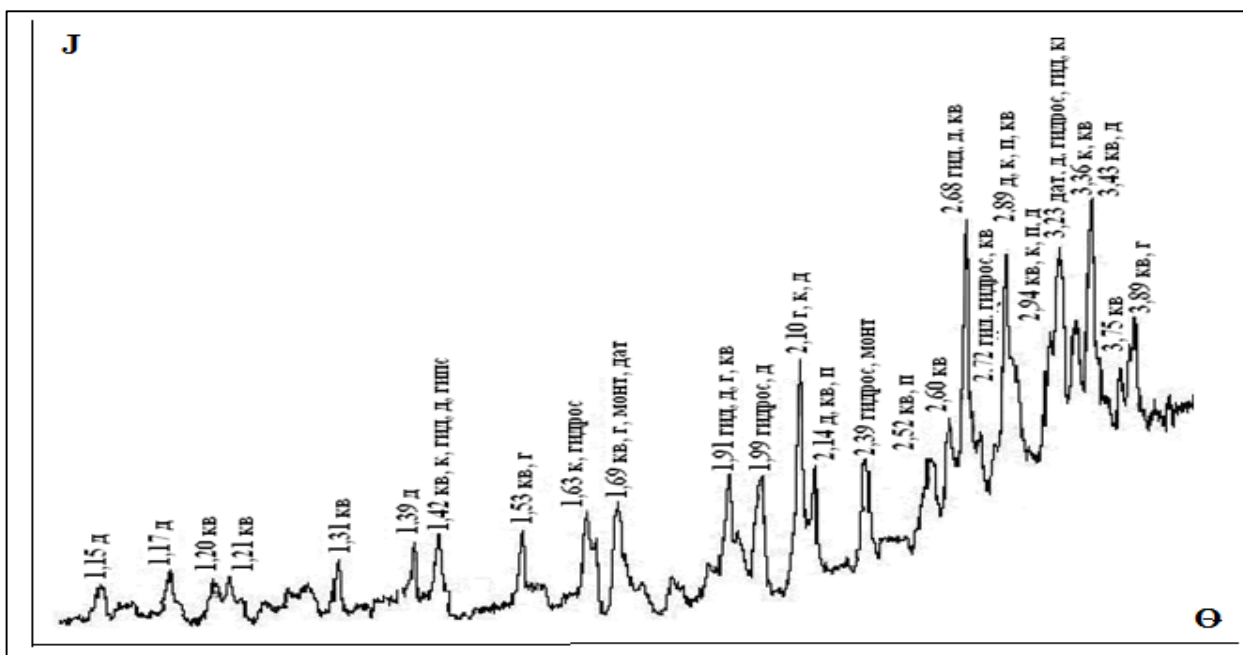


Рисунок 1.5 - Вид рентгенограммы исходного концентрата боросиликатной руды: монт - монтмориллонит, гид - гидроборацит, гидрос - гидрослюда, п - пироксен, а - аксинит, дат - датолит, д - данбурит, г - гранат, к - кальцит, кв - кварц.

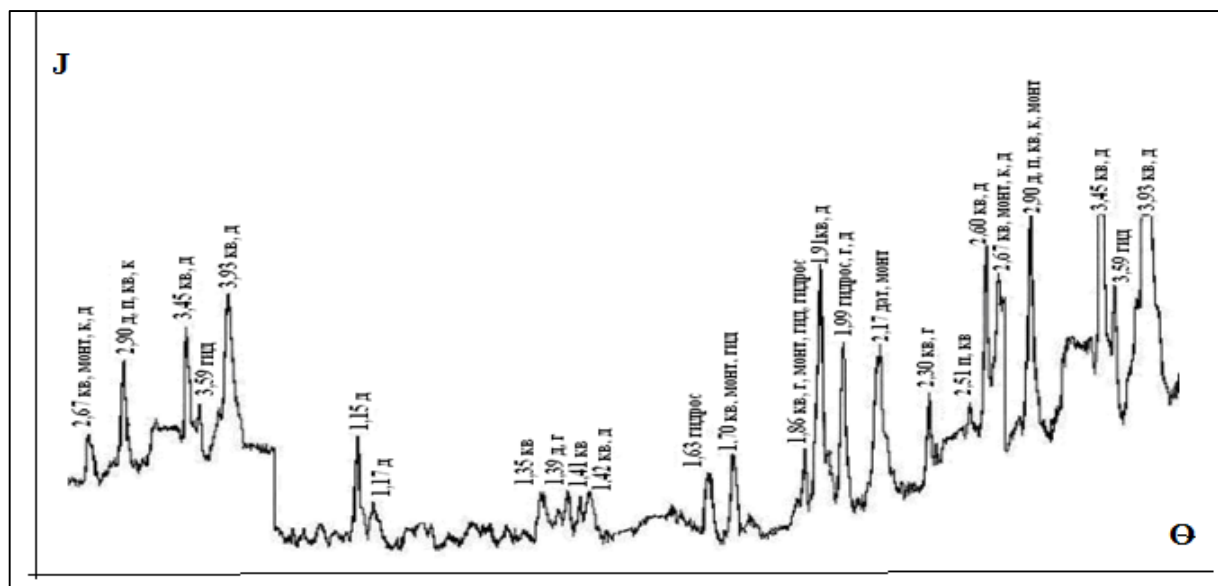


Рисунок 1.6 - Вид рентгенограммы предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды: монт - монтмориллонит, гид - гидроборацит, гидрос - гидрослюда, п - пироксен, дат - датолит, д - данбурит, г - гранат, к - кальцит, кв - кварц.

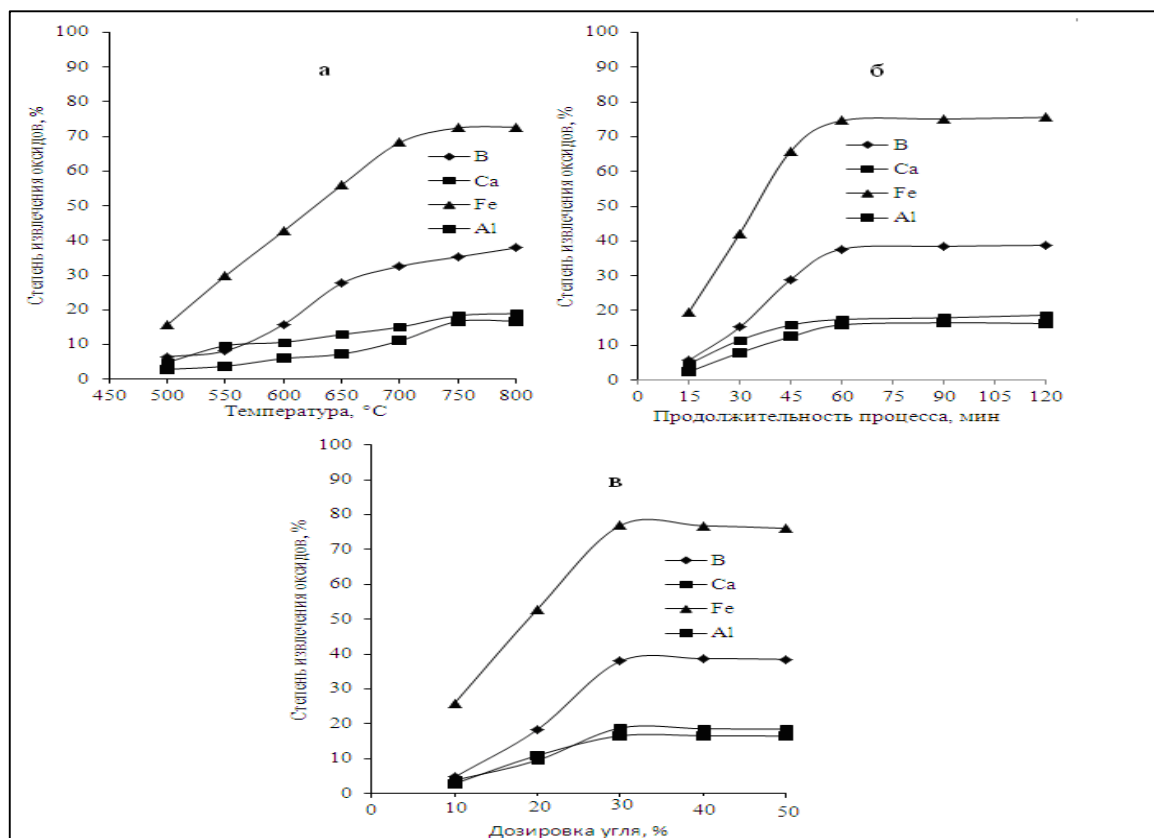


Рисунок 1.7 - Влияние температурного режима (а), времени процесса (б) и содержания угля-восстановителя (в) на извлечение оксидов (CaO, B₂O₃, Fe₂O₃, Al₂O₃) для процесса хлорирования исходного концентрата боросиликатной руды.

Максимальные извлечения оксидов получены при хлорировании концентрата боросиликатной руды, который предварительно подвергали термообработке, при хлорировании использовали активированный уголь – как активатор процесса. Результаты данного исследования приводятся в виде графиков на рисунке 1.8.

Как видно из рисунка 1.8, при хлорировании концентрата боросиликатной руды, который предварительно подвергали термообработке, отмечены максимальные извлечения оксидов, причём максимальные извлечения происходят в температурном диапазоне от 200 до 600°C, при дальнейшем увеличении температуры до 800°C степени извлечения увеличиваются плавно и незначительно. Соответственно, определены оптимальные параметры для данного процесса хлорирования: обработка концентрата в течение 1 часа при t=600-800°C, содержание угля 30%, при выполнении этих параметров извлечение оксида бора из рассматриваемого концентрата достигает 80 и выше.

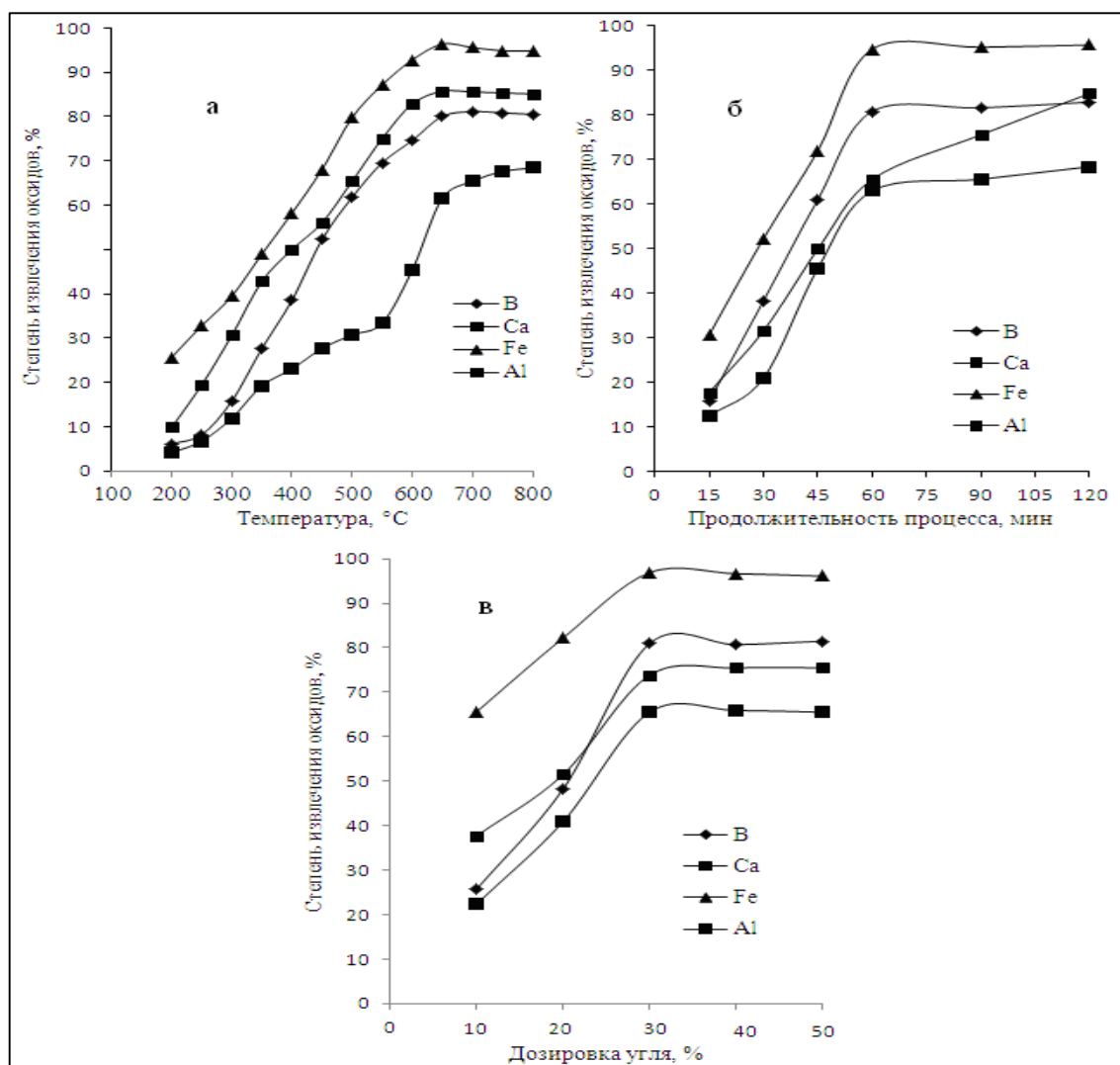


Рисунок 1.8 - Влияние температурного режима (а), времени процесса (б) и содержания угля-восстановителя (в) на извлечение оксидов (CaO , B_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3) для процесса хлорирования предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды.

Авторы [10, 13] изучили кинетические процессы, протекающие при хлорировании предварительно термообработанного концентрата боросиликатной руды, с учётом оптимальных параметров протекания процесса. Ими определена энергия активации данного процесса, значение которой составило 16.78 кДж/моль.

После проведения исследований по хлорированию исходной боросиликатной руды и её концентрата была проведена разработка технологической схемы получения из данной руды различных востребованных ценных продуктов, включая хлорид бора.

В технологической схеме предлагается перед процессом хлорирования руды проводить её предварительную термообработку, затем следуют стадии измельчения, хлорирование газообразным хлором в присутствии угля, как восстановителя, улавливание хлорида бора, отделение избытка хлора, промывка полученного остатка, фильтрование, кристаллизация борной кислоты и др.

Технологическая схема по хлорированию исходной боросиликатной руды Ак-Архара и её концентрата приводится на рисунке 1.9. Как видно из рисунка 1.9, данная технология позволяет получать из боросиликатной руды трихлорид бора (BCl_3), хлориды бора, алюминия, железа и кальция по отдельности.

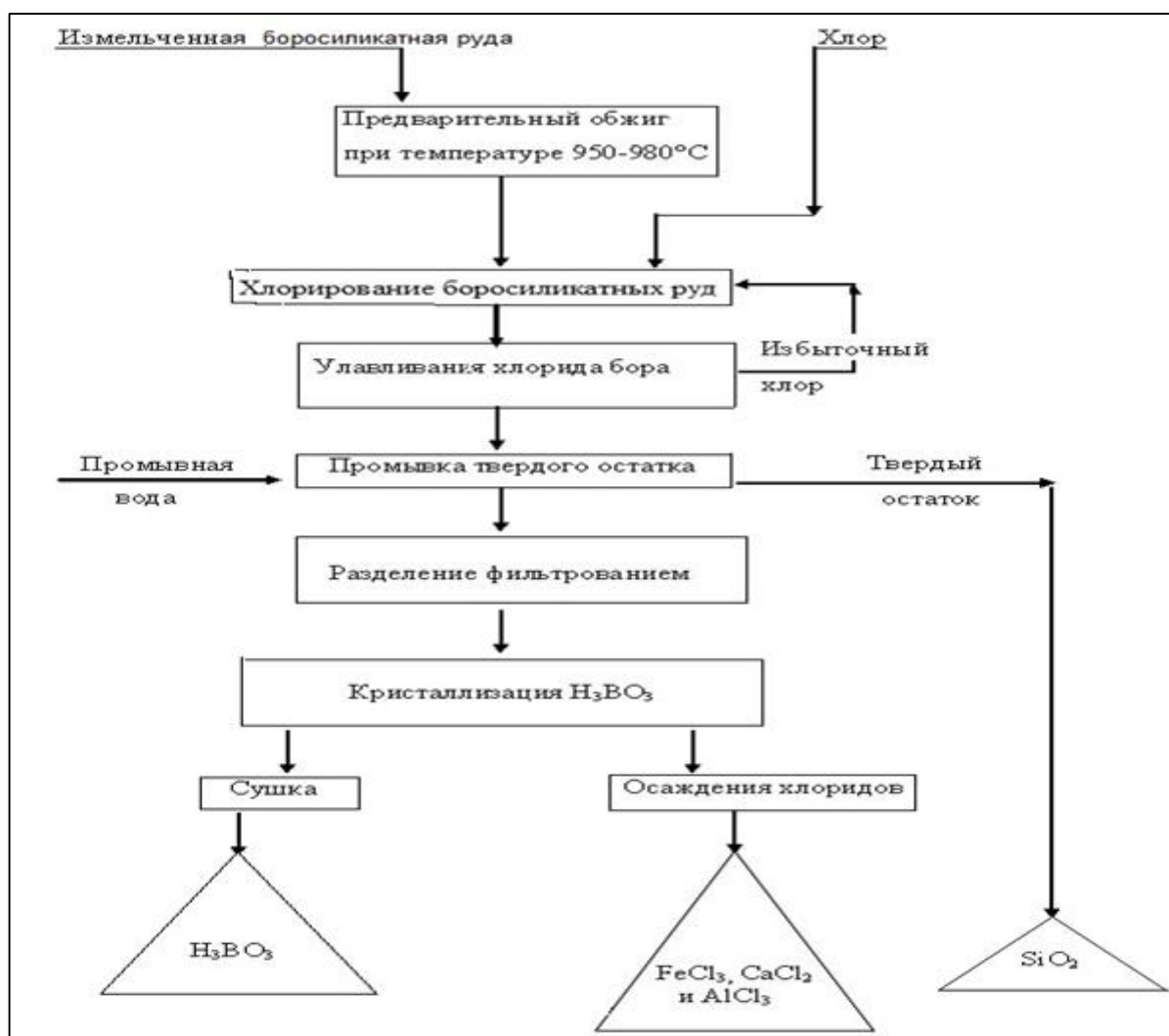


Рисунок 1.9 - Принципиальная схема для переработки боросиликатных руд методом хлорирования с предварительной их термообработкой.

1.1.2. Хлорное разложение алюмосиликатных руд

Согласно тому, что газообразный хлор обладает высокой реакционной способностью, его выгодно использовать при переработке алюмосиликатных руд с извлечением из них востребованных ценных продуктов, включая хлориды – AlCl_3 и FeCl_3 .

Как показано авторами в [6], при переработке хлорированием алюмосиликатных руд скорости хлорирования оксидов алюминия и кремния выше по сравнению со скоростями хлорирования для других индивидуальных оксидов. Авторы [7, 15] разработали для алюмосиликатных руд процесс хлорирования, который протекает в температурном диапазоне от 550 до 800°C с получением оксида алюминия и диоксида кремния.

Процессы хлорирования алюмосиликатных руд исследовались также в трудах [23-44]. Авторы [15, 16] изучили процесс хлорирования, они проводили хлорирование бокситов в кипящем слое и показали возможность хлорирования практически всех оксидов из состава бокситов.

В [17] провели селективное хлорирование бокситов в кипящем слое при 900°C с получением оксидов алюминия, как целевого продукта. Хлорирование гранулированного алюмосиликатного сырья в фильтрующем слое исследовано в [18].

Авторы [19-21] исследовали процессы хлорирования минеральных составляющих углистых пород Экибастузского месторождения.

В [23] исследовано разложение каолиновых глин с целью выделения из них безводного хлорида алюминия. В [24] авторами разработан метод очистки глинозёмсодержащих руд от железа, который включает термическую обработку руды при 400-500°C с использованием активатора – газообразного хлора.

В [25] разработан и апробирован метод очистки алюмосиликатного сырья от железосодержащих компонентов, включающий восстановительный сульфидированный обжиг, хлорирование газообразным хлором с дальнейшей возгонкой FeCl_3 .

Авторы [26, 27] изучили вопросы, связанные с термодинамическим анализом процессов, которые протекают при хлорировании алюмосиликатного сырья.

Как известно, в Таджикистане расположено крупнейшее месторождение нефелиновых сиенитов Турпи, представляющих собой комплексное сырьё для химической промышленности, цветной металлургии и производства строительных материалов.

Их главными породообразующими минералами являются микроклин, альбит, нефелин, лепидомелан и амфибол; вторичными - канкринит, либнерит, содалит и акцессорными - апатит, ортит, флюорит, сфен, эпидот и циркон. Содержание целевых минералов колеблется, но преобладание полевого шпата остаётся постоянным.

Согласно [28], полевой шпат (микроклин, микропертит, альбит) составляет 51-58% руды, нефелин - 20-26%, лепидмелан (разновидность биотита) - 5-18%, кальцит - 3-7%, канкринит - 3-7%. Эти руды характеризуются следующим примерным химическим составом (в %): Al_2O_3 - 21,5-22,5; SiO_2 - 53,0-54,0; Fe_2O_3 - 4,5-6,5; Na_2O - 5,5-6,5; K_2O - 6,6-7,7; CaO - 2,5-3,5 и прочие примеси. Таким образом, нефелиновые сиениты имеют сложный состав и содержат много ценных химических элементов.

В трудах [29-32] авторы У.М. Мирсаидов, Х.С. Сафиев и сотр. исследовали хлорирование оксидов из состава руд - нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикистана, также ими проводилось изучение термодинамических характеристик для процесса хлорирования всех основных минералов, которые находятся в составе нефелинового сиенита.

Авторы [29-32] при изучении хлорирования нефелиновых сиенитов вычислили значения энергии Гиббса процессов разложения каждого из минералов нефелинового сиенита и выдвинули предположение, что при введении в процесс хлорирования угля в качестве восстановителя первыми начинают хлорироваться минералы гематит и полевой шпат. Авторами также были исследованы различные восстановители и показано, что при хлорировании минералов, входящих в состав нефелинового сиенита, термодинамически невозможно протекание реакций с использованием оксида углерода в качестве восстановителя. Таким образом, проведение данных исследований показало возможность селективного хло-

рирования указанных руд - нефелиновых сиенитов месторождения Турпи. Согласно данным, приведённым в [32], авторы хлорировали нефелиновые сиениты с использованием восстановителя-угля и показали, что при этом можно достичь значительных степеней извлечения оксидов железа и алюминия. Кроме того, комплексно можно также получать в данном методе и некоторые другие оксиды - SiO_2 , CaO , K_2O и Na_2O .

Был разработан двухстадийный метод, представляющий собой хлорирование нефелиновых сиенитов, в котором авторы использовали метан в качестве восстановителя [33]. Сущность данного метода заключалась в том, что на первой стадии нефелиновые сиениты обезвоживали, а на второй стадии проводилось хлорирование алюминия с получением целевого продукта AlCl_3 .

Авторы [34, 35] исследовали влияние различных хлорирующих агентов на хлорирование нефелиновых сиенитов, авторы также изучили влияние на процесс различных восстановителей.

Авторы [34, 35] также провели цикл работ, посвящённых хлорированию нефелиновых сиенитов Турпи в атмосфере газообразного хлора, в качестве восстановителя авторы использовали активированный уголь. Для хлорирования нефелиновых сиенитов авторами были определены оптимальные параметры выделения оксидов. Соответственно, максимальные извлечения Al_2O_3 - 98.8% были достигнуты при переработке нефелиновых сиенитов в температурном диапазоне от 800 до 850°C в течение 1.5-2.0 часов при соотношении нефелинового сиенита и активированного угля, равном 1:1. В [29] показано, что из состава нефелинового сиенита легче и быстрее происходит хлорирование оксидов Fe_2O_3 , K_2O и Na_2O . В [34, 35] для нефелиновых сиенитов авторы также изучили влияние различных параметров (t, дозирование активированного угля, времени хлорной обработки, крупности фракций руды) на извлечение оксидов из состава данной руды.

В Институте химии НАНТ проводится большая работа по исследованию хлорирования нефелиновых сиенитов с использованием различных активаторов процесса – в качестве активаторов были использованы смесь хлорида серы с

жидким хлором, стебли хлопчатника, природный газ и др., которые показали хорошие результаты.

В частности, авторы [33, 36] рассматривали вопросы, касающиеся хлорирования нефелиновых сиенитов, и использовали, как восстановитель процесса - природный газ. Целью этих исследований также являлось изучение влияния на извлечение целевых оксидов и ценных компонентов таких параметров хлорирования, как время хлорирования, расход природного газа и температура хлорирования. Авторами определены оптимальные параметры, при которых из нефелинового сиенита месторождения Турпи при его хлорировании и использовании восстановителя – природного газа извлекаются максимальные содержания полезных компонентов – проведение процесса при 850°C в течение двух часов с расходом природного газа не менее 120 мл/мин.

После проведения исследований по хлорированию нефелиновых сиенитов авторы [33, 36] разработали и опробовали метод разложения указанных руд хлорированием с использованием в качестве восстановителя природного газа. Данный метод является двухстадийным. Первая стадия данного метода характеризуется следующими процессами: нефелиновые сиениты обрабатываются природным газом в температурном диапазоне от 600 до 850°C до тех пор, пока на поверхности сырья не образуется углеродный слой с содержанием от 0.1 до 1.0% от общего веса исходного сырья. Затем науглероженный нефелиновый сиенит очищают газообразным хлором от железосодержащих соединений, протекание процесса происходит в температурном диапазоне от 400 до 850°C . Вторая стадия данного метода характеризуется следующими процессами: после отделения железосодержащих примесей нефелиновый сиенит повторно подвергают обработке природным газом, пока содержание углеродного слоя на поверхности сырья не достигнет $1.5-50.0 \text{ мас}\%$ от общего веса сырья. Далее нефелиновый сиенит обрабатывают при $t=400-850^{\circ}\text{C}$ газообразным хлором и получают комплексную смесь, представляющую собой хлориды калия, кальция, натрия и алюминия. В дальнейшем рекомендовано полученную смесь использовать, как электролит в процессах получения чистого алюминия.

Соответственно, разработанный метод является перспективным для переработки нефелиновых сиенитов, применяя данный метод, повышается степень очистки исходной руды от железосодержащих компонентов, снижает потери Al_2O_3 при очистке руды от железосодержащих компонентов, упрощает хлорирование исходных нефелиновых сиенитов, поскольку используется достаточно простая аппаратура и не дорогие реагенты, что, соответственно, снижает трудоёмкость процесса и снижает стоимость конечных продуктов [29, 33, 36].

Авторы [35, 38] процесс хлорирования нефелиновых сиенитов проводили с использованием стеблей хлопчатника. Авторами исследованы различные факторы, влияющие на хлорирование, определены оптимальные параметры хлорирования нефелиновых сиенитов с использованием стеблей хлопчатника.

В [35, 37, 39] Х.С. Сафиевым и сотр. исследован процесс хлорирования каждого из минералов состава нефелинового сиенита. Также определены зависимости хлорирования минералов от температуры хлорирования - биотита, амфибола, альбита, микроклина и канкринита, которые являются основными рудообразующими минералами для нефелиновых сиенитов.

Показано, что для хлорирования минерала полевого шпат, в состав которого входят минералы альбит и микроклин, необходим температурный диапазон от 700 до 850°C. Кроме того, при увеличении температуры до 950°C из нефелинового сиенита извлечение оксидов составляет: оксида алюминия – 79-80%, оксида натрия – 81-83%, оксида калия – от 60 до 63%. Для вскрытия полевых шпатов необходима достаточно высокая температура, потому что они по сравнению с другими минералами нефелиновых сиенитов являются более трудно вскрываемыми в связи с их более крепкой и жёсткой кристаллической структурой.

Хлорирование минерала амфибола начинается при $t=550^\circ C$, достигая максимальных извлечений оксидов при $t=950^\circ C$: оксид железа – 94-97%, оксид алюминия – 89-90%, оксид натрия – 97-99%, оксид калия – 77-80%. Авторы показали, что по сравнению с полевым шпатом, минерал амфибол вскрывается легче, что, возможно, объясняется зависимостью структуры и состояния компонентов, которые находятся в составе минерала амфибол.

Минерал биотит начинает хлорироваться при $t=550^{\circ}\text{C}$, достигая максимальных извлечений оксидов при $t=950^{\circ}\text{C}$: оксид железа – 96-99%, оксид алюминия – 84-86%, оксид калия – 84-86%.

После проведения анализа процесса хлорирования нефелинового сиенита сделано заключение, что быстрее и легче вскрываются минералы биотит, амфибол и нефелин, более трудно вскрываются минералы альбит и микроклин, однако при увеличении температуры процесса хлорирования до 950°C все минералы состава нефелинового сиенита вскрываются достаточно хорошо и показывают высокие степени извлечения из них ценных компонентов [37, 39].

Также показано, что на хлорирование соединений, которые присутствуют в составе минералов, влияют, как их структура кристаллических решёток, фазовые составы, так и физические и химические характеристики хлоридов металлов, образующихся в процессе хлорирования.

В работе [29] исследовано хлорирование нефелиновых сиенитов с использованием газообразного хлора в присутствии хлорида серы.

Соответственно, исследованы процессы хлорного разложения нефелиновых сиенитов с включением различных соединений в качестве восстановителей, изучены термодинамические процессы, необходимые для изучения возможности протекания реакций разложения каждого из минералов, изучены характеристики и свойства продуктов, получаемых в процессе хлорирования. Также изучены кинетические параметры процесса и показано, что хлорирование протекает в диффузионной области и данный процесс хлорирования соответствует обобщённому кинетическому уравнению Ерофеева-Колмогорова [29, 40, 41].

В работах [29, 34, 35] обобщены имеющиеся данные по хлорному разложению нефелиновых сиенитов и на их основании проведена разработка комплексной технологической схемы по переработке нефелиновых сиенитов (рисунок 1.10).

Кроме того, авторами [29, 34, 35] проведена разработка двух методов по переработке нефелиновых сиенитов месторождения Турпи, которые являются комплексными – это хлорный метод и солянокислотный метод, которые объеди-

няет то, что в результате переработки хлором или соляной кислотой нефелиновых сиенитов получены смеси различных хлоридов по отдельности.

Указанная схема предполагает хлорирование нефелинового сиенита в двух вариантах: I вариант – применяют уголь в качестве восстановителя, II вариант – применяют природный газ. В I варианте шихту готовят предварительно, смешивая уголь и нефелиновый сиенит, затем полученную шихту гранулируют и хлорируют с соблюдением условий данного процесса.

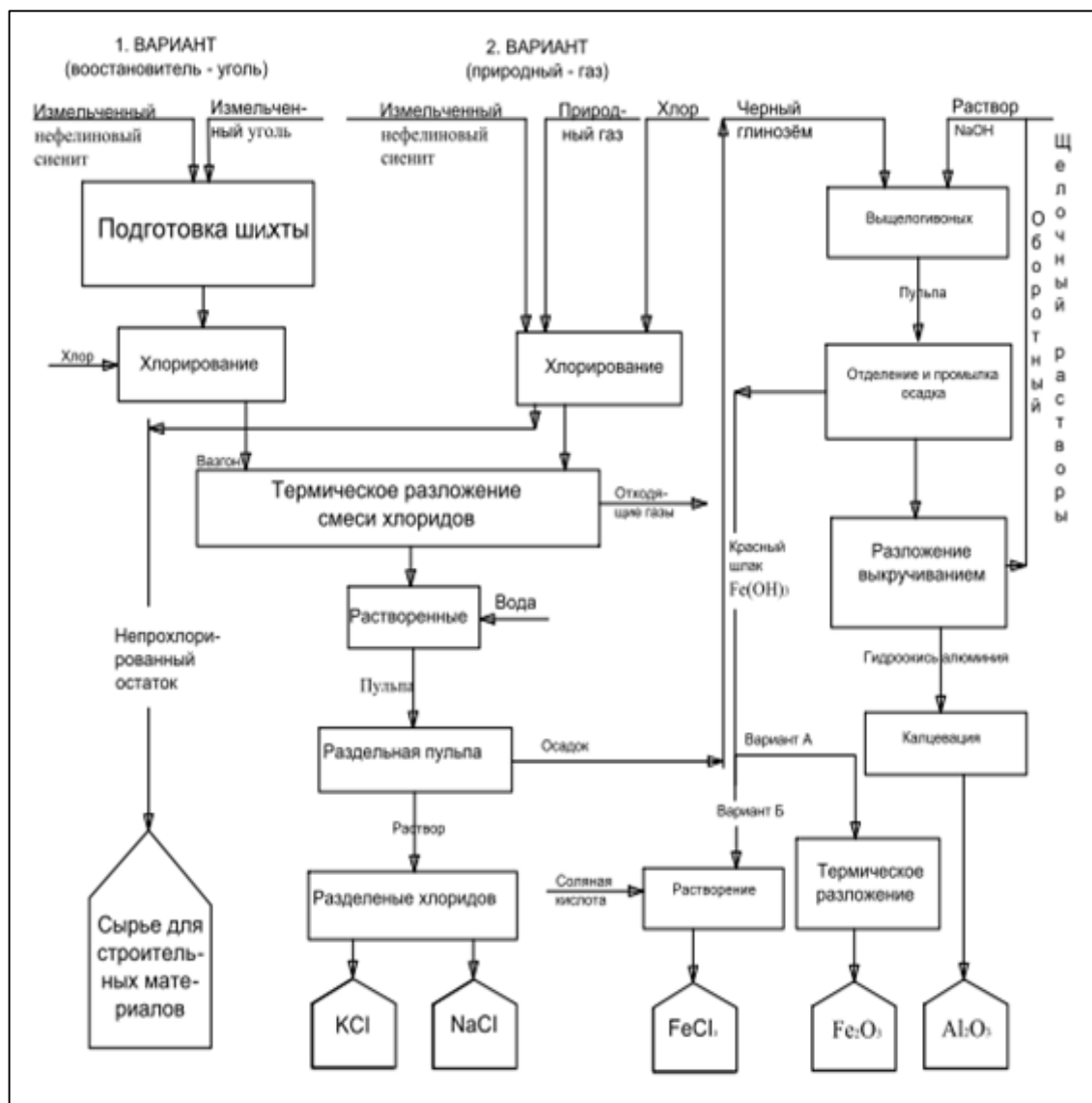


Рисунок 1.10 – Комплексная технологическая схема для переработки нефелиновых сиенитов хлорированием.

Во II варианте используют природный газ в качестве восстановителя, что значительно упрощает процесс, так как из него исключается несколько стадий, а

именно нет необходимости смешивать сырьё и твёрдый восстановитель, а также исключается гранулирование шихты.

Процесс хлорирования нефелинового сиенита с участием восстановителя – природного газа также можно проводить в двух вариациях:

а) предварительно науглеродить нефелиновый сиенит до необходимого соотношения руда : уголь, затем проводить процесс хлорирования;

б) проводить хлорирование с одновременным введением хлора и природного газа, при оптимальных параметрах процесса, соблюдая мольное соотношение $\text{CH}_4 : \text{Cl}_2 = 1:(2-4)$.

Полученная смесь хлоридов алюминия, калия и железа подвергается селективному разделению по способу, предложенному авторами [42].

Основным условием эффективного использования указанного метода является строгое соблюдение массового соотношения хлоридов-примесей к хлориду алюминия в смеси, то есть это соотношение должно быть равным $(0.1-0.8):1$. Если содержание хлоридов металлов I А и II А групп ТХЭ по отношению к хлориду алюминия ниже, чем $0.1:1.0$, то происходит образование бемита - формы оксида алюминия, малорастворимой в щелочных растворах. Если соотношение хлоридов-примесей к AlCl_3 выше, чем $(0,8:1)$, то происходит разбавление исходного глинозёма, массовые расходы в схеме увеличиваются, также происходит увеличение объём водных растворов в процессе хлорирования и, соответственно, это отрицательно влияет на экономические показатели хлорирования.

Таким образом, для переработки нефелиновых сиенитов переработкой их хлорированием определены весовые соотношения хлоридов, которые составляют $(0.4-0.7):1$.

Смесь хлоридов в температурном диапазоне от 300 до 350°C подвергают термическому разложению с получением первичного оксида алюминия, затем промывают водой и разделяют раствор и выпавший осадок (рисунок 1.10). Выпавший осадок в течение двух часов выщелачивают раствором гидроксида натрия, взятого в концентрации 260 г/л при $t=60^\circ\text{C}$. Гидроксид натрия рекомендуется использовать в количестве, которое необходимо, чтобы получить алюми-

натный раствор с каустическим модулем 1.7. При использовании данного разложения в раствор переходит около 99% Al_2O_3 . Аллюминатные растворы, полученные в процессе хлорирования, поступают на дополнительную переработку с использованием стандартной схемы Байера, но упрощённой именно для данного процесса, то есть аллюминатные растворы разлагают методом выкручивания.

При этом гидроксид алюминия выпадает в осадок, его отделяют от маточного раствора фильтрованием, кальцинируют с целью получения металлургического стандартного глинозёма. Из шлама, извлечённого после щелочного выщелачивания, в составе которого в основном находятся гидроксиды железа, можно получить хлориды железа (используемые в качестве коагулянта) при введении в процесс HCl , или получить оксиды железа (используемые в качестве красного пигмента оксида железа) при термическом разложении шихты. В полученных после водной обработки растворах имеются значительные содержания хлоридов натрия и хлоридов калия, которые можно разделить известными методами с получением NaCl и KCl . Остаток, который не подвергся разложению хлором, возможно использовать в качестве сырья в строительной отрасли.

Авторы [43-46] изучали разложение каолинсодержащих руд, а также изменение вскрываемости этих руд и извлечение оксидов в зависимости от различных параметров процесса разложения, которые варьировали в широких пределах (t и время хлорирования, дозирование восстановителя – угля, размер фракций руды). Также авторами проведён сравнительный анализ химических составов каолиновых глин и сиаллитов различных месторождений Таджикистана, результаты которого оформлены в таблице 1.2.

Как видно из результатов сравнения, содержания оксидов в составе исходного каолинового сырья и сиаллитов отличаются друг от друга. Кроме того, эти виды сырья имеют различные минералогические составы, что показало необходимость их изучения, в частности, извлечения оксидов из этого вида сырья. Так, для исследования были выбраны 2 пробы каолинсодержащего сырья – из месторождения Миёнаду (проба 25) и из месторождения Зидды (проба 49), разложение

указанного сырья проводили методом его хлорирования, что более подробно описано в [43-46].

В работах [45, 47] исследовано хлорирование сиаллитов. Изучено влияние t , времени хлорирования, дозирования восстановителя – активированного угля и размера фракций сиаллита на извлечение оксидов из состава сиаллитового сырья.

Таблица 1.2 – Сравнение химических составов каолиновых глин (пробы 25 и 49) и сиаллитов (проба 74)

Руда	Содержание компонентов, мас%										
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	H ₂ O	п/п
Миёнаду (проба 25)	56,9	0,95	20,1	6,0	1,72	0,6	1,7	1,14	1,2	1,0	8,76
Зидды (проба 49)	53,2	0,98	23,2	3,2	0,54	0,7	2,8	1,02	0,3	2,0	12,0
Восточно-Зиддинское (проба 74)	39,8	1,17	30,0	13,9	0,29	0,56	0,4	0,1	0,2	1,0	12,9

Процесс хлорирования проводили в температурном диапазоне от 400 до 1000°C в течение двух часов, содержание активированного угля составляло около 50% от общей массы сырья, размеры фракций угля и сиаллита были примерно одинаковы, в пределах 0.1 мм и менее (рисунок 1.11).

Из рисунка 1.11 видно, что в температурном диапазоне от 400 до 500°C хлорирование сиаллита протекает интенсивно, извлечение Al₂O₃ резко увеличивается от 15.1 до 24.5%, для извлечений из сиаллита Fe₂O₃ этот температурный режим недостаточен, отмечается, что максимальное извлечение достигается при $t=1100^{\circ}\text{C}$ и составляет при этом 98,9%.

Как видно из рисунка 1.11, извлечения Al₂O₃ во всех случаях ниже, чем извлечения Fe₂O₃ при одинаковых условиях процесса хлорирования, если извлечение Fe₂O₃ составило 98,9%, то извлечение Al₂O₃ значительно ниже и составляет

всего 68,4%, хотя температура хлорирования высокая (1100°C). Также отмечается, что максимальные извлечения Fe_2O_3 соответствуют температурному диапазону от 400 до 600°, а размеры фракций сиаллита и активированного угля одинаково влияют на извлечение оксидов алюминия и железа.

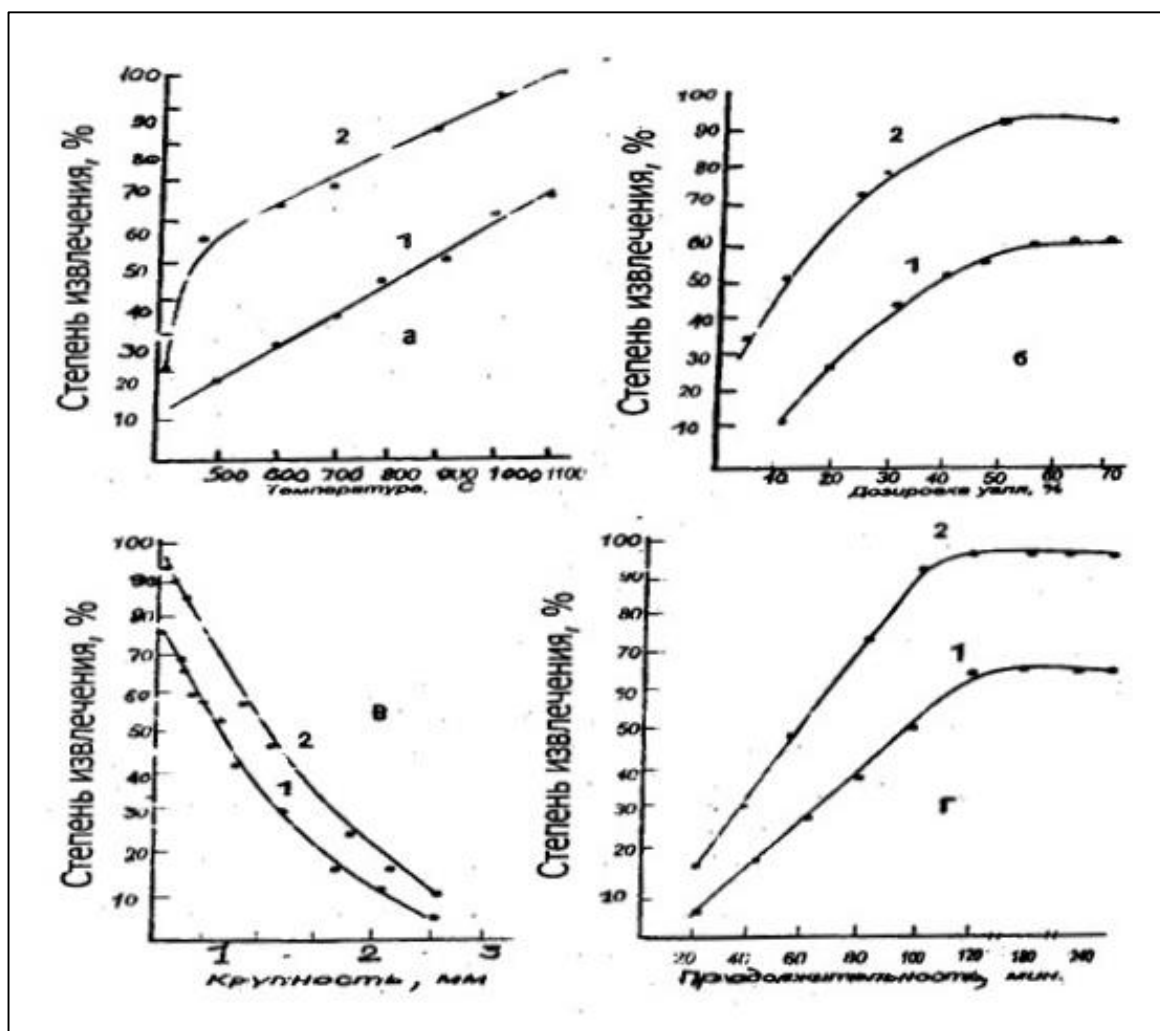


Рисунок 1.11 – Влияние t (а), дозирования восстановителя – активированного угля (б), размера фракций сырья (в) и времени хлорирования (г) на извлечение оксидов при хлорировании сиаллитового сырья (1 - Al_2O_3 ; 2 - Fe_2O_3).

Соответственно, после проведения исследований в [45, 47] отмечается, что оптимальными параметрами, при которых из сиаллитового сырья при его хлорировании в присутствии активированного угля – восстановителя происходит максимальное извлечение оксидов, являются следующие: хлорирование при $t=800^\circ\text{C}$ в течение двух часов, содержание угля в шихте не менее 50% от массы сырья,

размеры фракций сиаалитового сырья не более 0,1 мм. Таким образом, конечными продуктами данного разложения являются $AlCl_3$ и $FeCl_3$.

1.2. Краткая характеристика борогидридов металлов

1.2.1. Борогидриды элементов I A группы таблицы химических элементов

Ниже рассмотрим физико-химические свойства и термическую устойчивость борогидридов элементов I A группы ТХЭ. Борогидриды элементов I A группы принято обозначать MBH_4 .

Некоторые химические и физические характеристики MBH_4 приводятся в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Некоторые химические и физические характеристики MBH_4

Соединение	Молекулярная масса, у.е.	Содержание H, мас%	Плотность, $кг/м^3$ ($\times 10^{-3}$)	Показатель преломления, n^{22}	Поляризуемость BH_4^- , нм
$LiBH_4$	21.760	18.50	0.666	-	-
			0.681		
$NaBH_4$	37.843	10.65	1.074	1.547 1.542	0.406
			1.08		
			1.04		
KBH_4	53.951	7.47	1.11	1.490 1.494	0.396
			1.175		
$RbBH_4$	100.332	4.02	1.71	1.487 1.483	0.394
			1.771		
			1.93		
$CsBH_4$	147.762	2.73	2.11	1.498 1.496	0.378
			2.361		
			2.43		

Для борогидридов элементов I A группы ТХЭ одной из основных характеристик можно назвать их термическую устойчивость, которая является приоритетной при их практическом использовании.

Для борогидридов их термическое разложение в атмосфере водорода может проходить по нескольким стехиометрическим уравнениям, и зависеть от природы элемента I A группы ТХЭ, в частности, приведём несколько примеров:



В работах [58, 59] рассматривался вопрос термического разложения борогидридов в атмосфере инертных газов и показано, что в этих условиях не происходит образование газообразных водородов и диборана. Авторы [59-62] показали обратимость химической реакции – термической диссоциации борогидридов I A группы ТХЭ.

При проведении термографических исследований показано [58, 59], что для борогидрида лития характерны четыре превращения (рисунки 1.12 и 1.13), которые происходят при нагревании $LiBH_4$ до $t=700^\circ C$ в среде водорода и высоком атмосферном давлении. Первое превращение соответствует эндотермическому эффекту при полиморфном превращении борогидрида лития, который отмечается в температурном диапазоне от 106 до $112^\circ C$, это превращение является обратимым (рисунок 1.12б). Ещё одно превращение зафиксировано в температурном диапазоне от 268 до $270^\circ C$, которое характеризуется плавлением $LiBH_4$, а в диапазоне температур от 380 до $500^\circ C$ отмечен сложный термический эффект, при котором по уравнению (1.2) происходит разложение борогидрида лития с последующим плавлением полученного при разложении гидроксида лития. Из рисунка 1.13 можно увидеть, что все эти превращения достаточно хорошо отделены друг от друга.

В работах [63, 64] методом масс-спектрометрического анализа установлено, что при термическом разложении в вакууме борогидрида лития происходит образование газообразных продуктов сложного состава, в частности, в работе [350] при термическом разложении $LiBH_4$ кроме водорода получен ряд газообразных бороводородов.

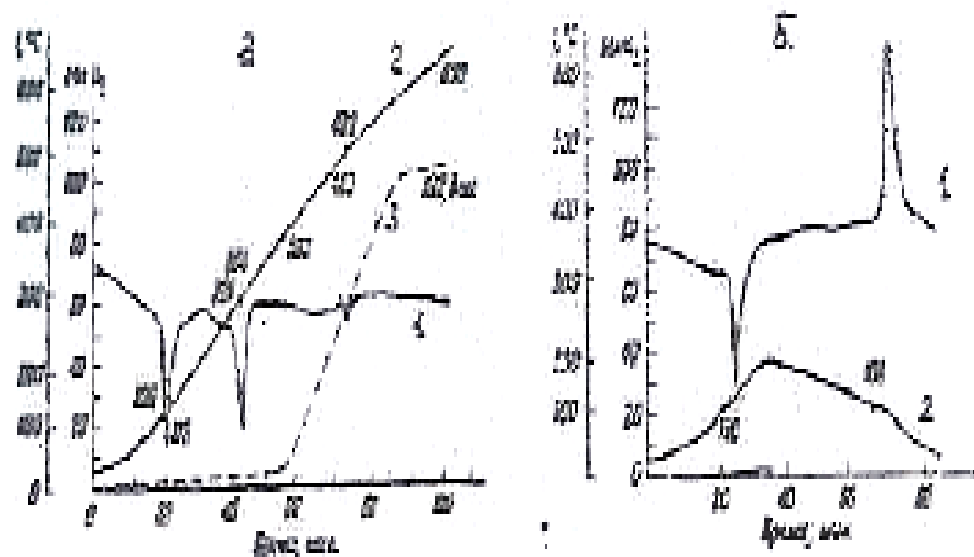


Рисунок 1.12 – Термограммы LiBH_4 при атмосферном давлении: а) термические превращения при динамическом нагревании; б) процессы полиморфного превращения (1 -дифференциальная термоаналитическая кривая (ДТА); 2 - кривая нагревания температуры; 3 - кривая газовыделения).

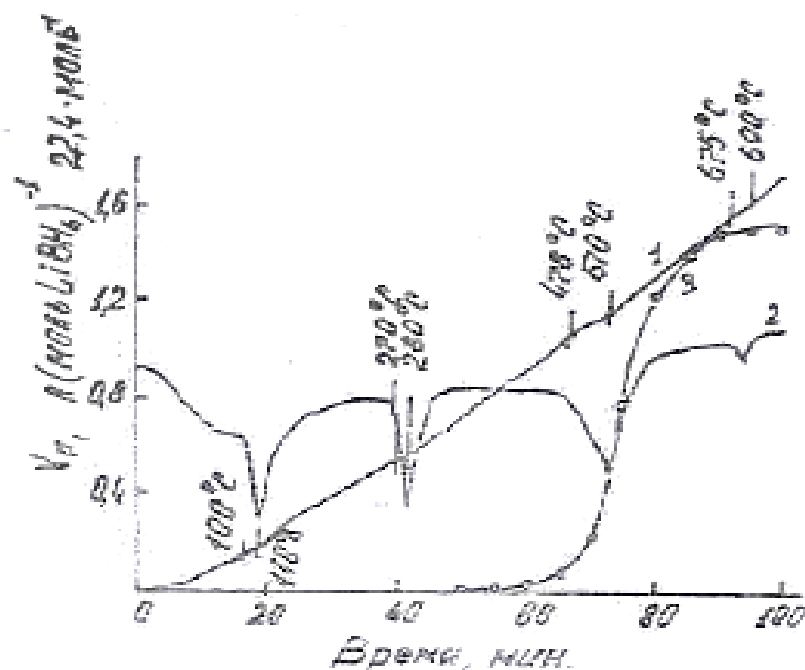


Рисунок 1.13 - Термограмма LiBH_4 при давлении 505.5 кПа (1 – кривая нагревания температуры; 2 - дифференциальная термоаналитическая (ДТА) кривая; 3 - кривая газовыделения).

Также получены термограммы борогидридов натрия и калия (рисунки 1.14 и 1.15), на которых видно проявление двух эндотермических эффектов, один из

которых характеризует полиморфное превращение исследуемых борогидридов, при этом однако не происходит их разложения. На температуру данного эндотермического эффекта давление не оказывает влияния, в отличие от другого эндоэффекта. Проявление второго эндоэффекта характеризует выделение газа, его можно описать уравнением (1.1).

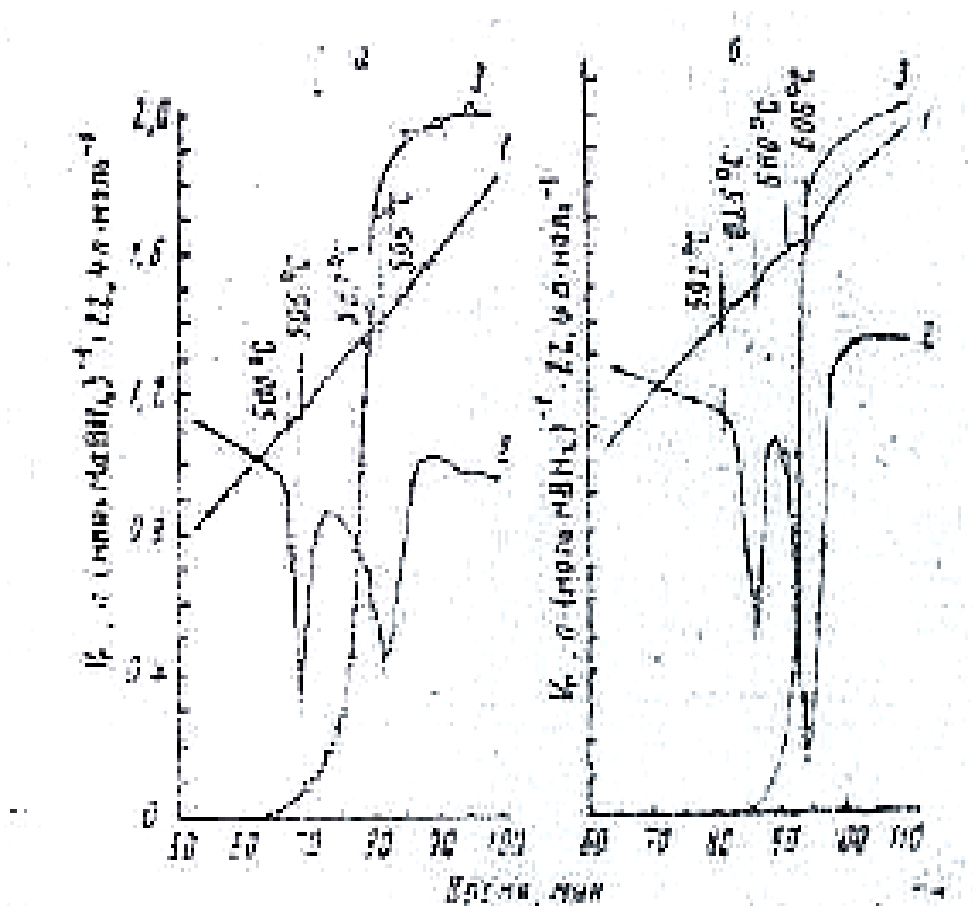


Рисунок 1.14 – Термограммы NaBH_4 (а) и KBH_4 (б) при давлении 101.3 кПа (1 – кривая нагревания температуры; 2 - дифференциальная термоаналитическая (ДТА) кривая; 3 - кривая газовыделения).

Для первого эндотермического эффекта влияние давления водорода на температуру процесса можно охарактеризовать следующим выражением:

$$\lg P = A - \frac{B}{T} \quad (\text{таблица 1.4}).$$

Термическое разложение борогидридов I А группы ТХЭ в вакууме может протекать по уравнению:



В таблице 1.4 проведено обобщение энергетических характеристик разложения солей борогидридов, которые протекают согласно выражениям (1.1)-(1.3). В настоящее время имеются всего две работы [63, 346], посвящённые изучению разложения и скорости разложения LiBH_4 и KBH_4 . Показано, что в основном термическое разложение подчиняется следующему выражению:

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

в котором: α – степень разложения в долях единицы;

τ – время разложения,

k ; c – константы скорости данных реакций.

Результаты данных исследований обобщены в таблицах 1.5-1.8.

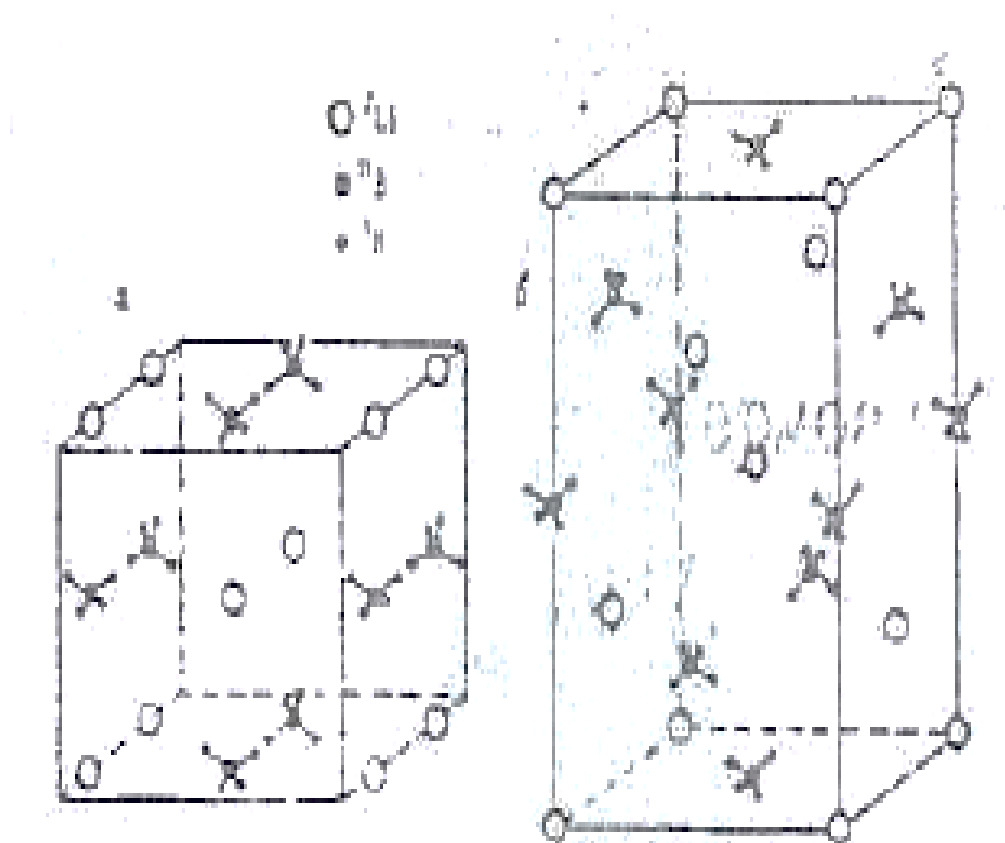


Рисунок 1.15 – Кристаллические структуры борогидрида лития (1 – ромбическая, 2 - тетрагональная).

Таблица 1.4 – Термодинамические характеристики термического разложения борогидридов элементов I А группы ТХЭ

Соединение	$t_{пл.}, ^\circ\text{C}$	Устой- чивость до $t, ^\circ\text{C}$	Расчётное уравнение	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	ΔG_T^0 , кДж/моль	Значения коэффициентов в уравнении $\lg P_{H_2} = A - B/T$	
							A	B
LiBH ₄	275	275	(1.1)	-	-	-193.8+21.9·10 ⁻² T	12.47	9265
	269	380	(1.2)	133.2	232.0	-103.2+15·10 ⁻² T		
			(1.3)	117.0				
				191.4				
LiBH _{4(ж.)}	-	-	(1.2)	119.9	207.0	58.3	-	-
NaBH ₄	505	565	(1.1)	345.5	-	-190.7+21.6·10 ⁻² T	8.58	7460
	498	615	(1.2)	-		-134.3+14.9·10 ⁻² T		
	515	595	(1.3)	-				
NaBH _{4(ж.)}	-	-	(1.1)	169.4	239.2	98.1	-	-
KBH ₄	590	640	(1.1)	269.4	384.8	-241.2+22.4·10 ⁻² T	5.19	4975
	595	675	(1.2)	184.7	-	-170.9+15.5·10 ⁻² T	-	
	-	-	(1.3)	260.4	-	164.7	-	
	-	-	-	212.9	273.0	-	-	
KBH _{4(ж.)}	-	-	(1.1)	212.9	273.0	131.5	-	-
RbBH ₄	-	600	(1.2)	-	-	-149.9	-	-
	-	-	(1.3)	254.9	-	-	-	
CsBH ₄	-	600	(1.2)	227.4	-	-163.0	-	-
	-	-	(1.3)	310.6	-	206.1	-	

Таблица 1.5 – Температура минимума эндотермических эффектов при термическом разложении LiBH_4 , NaBH_4 и KBH_4 в зависимости от давления

Давление, кПа	Температура, °C							
	LiBH_4				NaBH_4		KBH_4	
	I	II	III	IV	I	II	I	II
101.3	107	282	470	695	505	595	625	685
253.2	112	280	498	700	505	645	620	770
506.5	110	280	510	690	500	680	625	795
759.7	110	278	525	698	506	695	622	825
1013.0	112	278	536	690	505	720	-	-

Таблица 1.6 – Термическая устойчивость NaBH_4 и KBH_4 в атмосфере различных газов

MBH_4	Среда	Температура, °C			Нелетучие продукты
		начала реакции	окончания реакции	максимальная	
NaBH_4	воздух	294	420	447	NaBO_2
NaBH_4	N_2	503	-	598	Na, B
NaBH_4	H_2	512	620	637	Na, B
KBH_4	воздух	356	480	1003	KBO_2
KBH_4	N_2	584	-	737	K, B
KBH_4	H_2	626	660	741	K, B

Таблица 1.7 – Данные термического разложения борогидрида калия при 557°C

Время (τ) от начала реакции, с	Давление, кПа, в пересчёте на 1 г вещества	Степень разложения, α	$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha}$	$\sqrt{\tau}$
720	6.90	0.106	0.047	26.8
1500	10.6	0.167	0.059	38.7
1950	12.6	0.196	0.071	44.2
2450	14.3	0.229	0.083	49.6

2650	16.3	0.269	0.095	53.4
3330	18.3	0.290	0.106	57.7
3945	20.8	0.300	0.126	62.8
4630	22.1	0.301	0.134	68.0
5500	24.0	0.361	0.146	72.3
6600	27.9	0.442	0.177	83.1
7800	29.8	0.473	0.192	89.3
8940	31.7	0.503	0.208	94.6
10140	33.7	0.534	0.225	100.7
11460	35.6	0.565	0.242	107.0
12660	37.5	0.595	0.260	112.5
15720	41.4	0.656	0.299	125.4
19200	45.2	0.717	0.343	138.6
23100	49.1	0.778	0.394	151.9

Таблица 1.8 – Значения константы скорости и эффективной энергии активации термического разложения MBH_4

Соединение	t, °C опыта	k, с ⁻¹	E _a , кДж/моль
LiBH_4	361	3.33	117.0
	383	7.12	
	400	12.17	
NaBH_4	557	3.62	1307.6
	557	9.92	
	599	27.78	

1.2.2. Борогидриды металлов

Химия гидридов бора начала развиваться как самостоятельная наука в начале XX столетия, когда в 1912 г. А. Шток с сотрудниками выполнил серию работ по получению и изучению свойств первых представителей этого класса соединений - B_2H_6 , B_4H_{10} , B_5H_9 . Итоги исследования в области химии гидридов бора были впервые обобщены в классической монографии [48] в 1933 г., позднее в работе В.И. Михеевой [49] и книгах Д. Херда [50], Б.М. Михайлова [51], А.Ф. Жигача [52]. Наиболее интенсивное развитие химии бора началось в 1950-е годы по-

сле появления в открытой печати работ Г. Шлезингера, Е. Виберга и других учёных, выполненных в конце 1930-х годов и посвящённых синтезу комплексных гидридов - энергоёмких веществ [53-57].

Комплексные энергоёмкие вещества – борогидриды, несомненно, представляют собой соединения с интересными свойствами: являются восстановителями для органических и неорганических соединений; вступают в реакции с соединениями, в составе которых присутствуют гидроксидные группы, реагируют с водой, то есть являются носителями свойств электроотрицательного водорода со всеми его качествами.

В данном литературном обзоре собраны и систематизированы данные по неорганическим борогидридам элементов I A группы ТХЭ (MBH_4). Описаны состав, плотность, агрегатное состояние. Рассмотрены методы их синтеза, очистки. С целью выбора условий их практического использования приводятся данные по термической стабильности, термодинамическим свойствам гидридоборатов.

В обзоре приведены таблицы, характеризующие растворимость борогидридов элементов I A группы ТХЭ в органических и неорганических растворителях, образование сольватных соединений.

1.2.3. Борогидриды элементов IА группы ТХЭ

Борогидрид бериллия получают обменной реакцией между хлоридом бериллия и NaBH_4 в среде органического растворителя [5, 64].

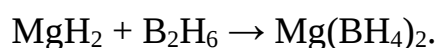
Борогидрид бериллия ($\text{Be}(\text{BH}_4)_2$) представляет собой вещество без цвета, его характеризует тетрагональная кристаллизация.

Физические свойства борогидрида бериллия. Разложение $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ происходит при $t < 125^\circ\text{C}$. При взаимодействии с воздухом воспламеняется. Имеет следующие физические характеристики: $T_{\text{пл.}} = 125^\circ\text{C}$ при давлении 5.0 атмосфер, плотность составляет 0.604 г/см^3 , теплота образования (при 298 К) 25.8 ккал/моль . Давление паров борогидрида бериллия при различных температурах: при $t = 16.9^\circ\text{C}$ - 4.2 мм рт. ст.; при $t = 69^\circ\text{C}$ - 199.8 мм рт. ст.; при $t = 91.3^\circ\text{C}$ - 760 мм рт. ст. (экстрагированный $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$).

Растворимость $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$. Растворяется во многих органических растворителях: тетрагидрофуране (ТГФ), моно-, ди-, три- и тетраглиме, анизоле, фениловом и этиловом эфирах. Растворы борогидрида бериллия в ТГФ и моно-, ди-, три- и тетраглиме являются хорошими проводниками электрического тока [52, 64].

После упаривания эфирных растворов борогидрида бериллия происходит образование жидкого вязкого комплекса, в котором на одну молекулу борогидрида бериллия приходится несколько молекул эфира [65]. $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ в твёрдом состоянии имеет свойство поглощать пары тетрагидрофурана с образованием кристаллического $\text{Be}(\text{BH}_4)_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

Борогидрид магния получают различными способами. Наиболее известный способ – взаимодействие гидроксида магния с дибораном в среде этилового эфира по реакции [5, 66]:



Гидрид магния с дибораном также взаимодействует в среде тетрагидрофурана, диглима и его гомологах, а также в смеси бензол-диглим [66-68].

Изучена диаграмма растворимости борогидрид кальция – тетрагидрофуран (ТГФ) (рисунок 1.16).

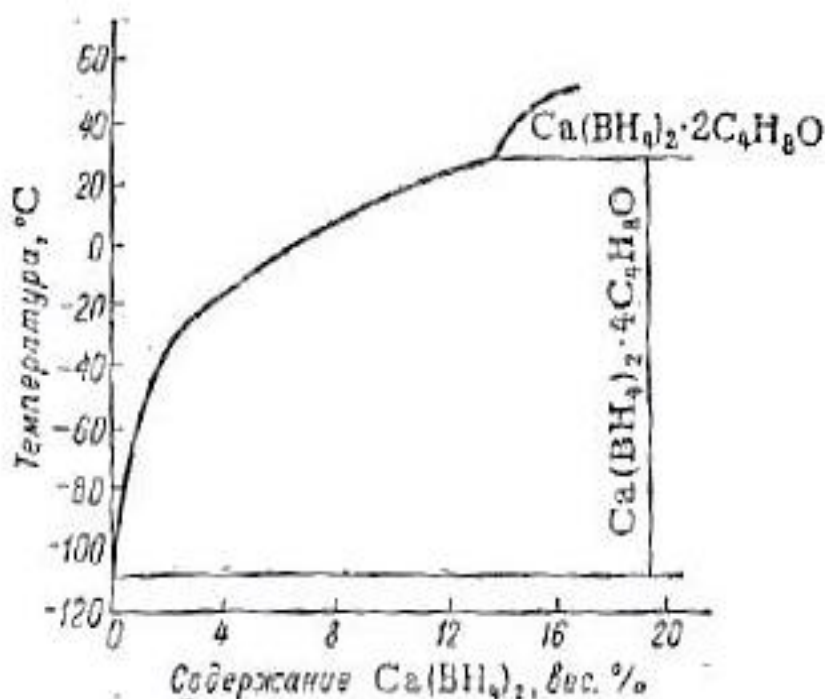


Рисунок 1.16 – Диаграмма состояния системы $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2\text{-C}_4\text{H}_8\text{O}$.

В диаграмме растворимости $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ -ТГФ отмечаются несколько областей, которые ответственны за кристаллизацию сольватированных соединений $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{ТГФ}$ и $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 \cdot 4\text{ТГФ}$.

Борогидрид кальция получают по известной методике [70, 71] обменной реакцией хлорида кальция и борогидрида натрия. Указанная обменная реакция протекает в температурном диапазоне около (-50°C) в среде различных органических растворителях - этилового спирта, пиридина, тетрагидрофурана, диметилформамида, моноэтаноламина. Из спиртового раствора борогидрида кальция отгонка растворителя проводится при давлении 10^{-3} мм рт. ст. и $t = (-25^\circ\text{C})$. При проведении данной обменной реакции в среде пиридина $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ остаётся в твёрдой фазе, далее отгоняют пиридин в вакууме, а твёрдый остаток экстрагируют органическим растворителем, в частности, ТГФ [52, 69-71].

Также получение $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ возможно электролизом растворов борогидрида натрия в органическом растворителе метиламине, в качестве анода используют металлический кальций, взаимодействие осуществляется обменной реакцией металлического кальция и борогидрида натрия, в качестве катализатора используют раствор ртути в жидком аммиаке или раствор ртути в других растворителях, которые влияют на ионизацию процесса.

В [52] изучены свойства борогидрида стронция ($\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$) и борогидрида бария ($\text{Ba}(\text{BH}_4)_2$) и показана их близость физико-химических свойств с борогидридом кальция $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$. Частности, разложение $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$ и $\text{Ba}(\text{BH}_4)_2$ протекает без их расплавления, соответственно, при $t = 320^\circ\text{C}$ и $t = 350-400^\circ\text{C}$.

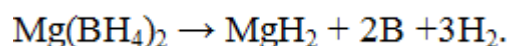
Имеют хорошую растворимость в тетрагидрофуране; при этом происходит образование сольватированных соединений - $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Отмечено снижение растворимости в ряду $\text{Be} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ в ТГФ.

Получение борогидрида стронция ($\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$) и борогидрида бария ($\text{Ba}(\text{BH}_4)_2$) осуществляют обменной реакцией хлоридов бария и стронция с борогидридом натрия в среде органических растворителей - диметилформамиде или моноэтаноламине, а также проведением химической реакции гидридов, метила-

тов и тетраметоксибоатов Sr и Ba с дибораном в среде органического растворителя - ТГФ [52].

Кроме того, получение борогидрида бария осуществляют взаимодействием борогидрида натрия и бромида бария в водном растворе триметиламина. При этом происходит переход борогидрида в водный раствор триметиламина, в водном растворе также остаётся NaBr [68-70].

Борогидрид магния $Mg(BH_4)_2$ - представляет собой твёрдое вещество, не имеет постоянной $T_{пл.}$, его плотность равна 1.946 г/см^3 , теплота образования равна 36.5 ккал/моль . Отмечается, что при резком повышении температуры борогидрид магния, помещённый в капиллярную трубку, плавится при $t=305^\circ\text{C}$, и при этом одновременно разлагается. Однако при медленном нагревании при более высокой $t=320^\circ\text{C}$ не происходит плавление $Mg(BH_4)_2$, а инициируется процесс частичного разложения и соединение меняет цвет на более тёмный. Соответственно, процесс разложения $Mg(BH_4)_2$ можно описать выражением:



Указанное разложение было проведено при $t=313-323^\circ\text{C}$ и давлении в пределах от 1.0 до 10 атмосфер.

Данные приведённые в [64], касающиеся плавления $Mg(BH_4)_2$ при $t=180^\circ\text{C}$, являются не подтверждёнными. Согласно [66], борогидрид магния уже при $t=270^\circ\text{C}$ и давлении $10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$ сублимируется, но основной процесс сублимации для борогидрида магния протекает при $t=290^\circ\text{C}$ и более. В тонком слое происходит формирование кристаллического сублимата, но для толстого слоя характерно формирование аморфного сублимата [66].

Растворимость борогидрида магния и его способность к комплексообразованию. Согласно данным, полученным в [67, 68], $Mg(BH_4)_2$ хорошо растворяется в следующих органических растворителях: диметиламин, диметилформамид, ди-глим, тетрагидрофуран, метиловый эфир; имеет слабую растворимость в пиридине и триметилаmine и практически не растворяется в таких растворителях, как этилендиамин, метиламин, жидкий аммиак.

Борогидрид магния со всеми вышеперечисленными растворителями образует устойчивые комплексы, в которых отделение лигандов возможно только после разложения $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Однако здесь имеется одно исключение, которое составляет растворитель - этилэфират. Соответственно, сольватированные борогидриды магния, согласно их химическим свойствам и их растворимости, подразделяются на 3 типа: хорошо растворимые, слабо растворимые и нерастворимые сольваты.

Также для борогидрида магния отмечается образование ионных сольватов, которые не растворяются ни в ароматических углеводородах, ни в эфирах, ни в сольватированных агентах, взятых в избыточном количестве [52].

Борогидриды элементов II А группы ТХЭ также получают взаимодействием диборана с гидридами элементов I А группы ТХЭ [52]:



Борогидрид кальция - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ - является кристаллическим бесцветным веществом, которое при $t=320^\circ\text{C}$ разлагается без плавления. Плотность равна 1.12 г/см^3 [52, 69].

Растворимость борогидрида кальция и его способность к комплексообразованию. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ имеет хорошую растворимость в тетрагидрофуране, при этом происходит образование сольватированных соединений - $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ и $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, которые конгруэнтно плавятся при температурах 142 и 29°C , соответственно. В соединении $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 \cdot 4\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ первые две молекулы растворителя отщепляются при $t=74-79^\circ\text{C}$, при дальнейшем увеличении температуры до $191-195^\circ\text{C}$ от соединения отщепляются ещё две молекулы растворителя. Также отмечается хорошая растворимость борогидрида кальция в жидком аммиаке, при этом образуется сложное соединение $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2 \cdot 4\text{NH}_3$.

В воде борогидрид кальция растворяется слабо, и не растворяется в таких органических растворителях, как диоксан, бензол и эфирах.

1.2.4. Борогидриды d- и f-элементов

Вопросам изучения d- и f-борогидридов посвящено значительное количество научных работ.

Характеристики d- и f-борогидридов исследовались различными методами, включая физико-химического анализа и препаративный, которые позволяют достаточно точно определять фазовые составы исследуемых систем, их стехиометрию и направления, условиях, при которых возможно химическое взаимодействие в системе, эти методы также позволяют проводить исследования в широких диапазонах изменения различных параметров – температуры, концентрации и др. [72-74].

Успехи, которые достигнуты в химии гидридов, значительное количество известных в настоящее время соединений и растворителей, применяемых для работы с ними, а также постоянное усовершенствование технологий и методик по проведению экспериментов с гидридами позволяют исследовать различные гидридные системы с применением различных методов химического и физического анализа [73, 74].

Авторами [77-83] получение и превращение борогидридов рассмотрены с точки зрения теоретических основ физико-химического анализа, по экспериментальным данным исследований фазовых равновесий, а также соответственно с идеями Льюиса о щелочно-кислотном взаимодействии и положениями донорно-акцепторной теории.

В течение последних нескольких лет получены достоверные данные по борогидридам большинства d- и f-элементов, но при этом большое число борогидридов до сих пор малодоступны из-за несовершенства методов их синтеза; только некоторые борогидриды металлов были получены индивидуально. Многие гидридные соединения получены только в виде сольватов, а для переходных тяжёлых металлов синтез осуществлён только для борогидридов со смешанными лигандами, эти данные нами обобщены в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Сведения о соединениях со смешанными лигандами d- и f-переходных металлов и индивидуальных борогидридах

Ряд	Элементы и типичные борогидриды								
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
3d	Sc(BH ₄) ₃ ·2ТГФ [98, 99, 107, 108]	Ti(BH ₄) ₃ [114]	V(BH ₄) ₂ [78]	Cr(BH ₄) ₂ [114]	Mn(BH ₄) ₂ [114]	Fe(BH ₄) ₃ [114]	[Co(NH ₃) ₆]· (BH ₄) ₃ [77]	[Ni(NH ₃) ₆]· (BH ₄) ₂ [77, 79]	(Ph ₃ P)·CuBH ₄ [80]
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
4d	Y(BH ₄) ₃ ·3ТГФ [108, 111]	Zr(BH ₄) ₃ [81, 82]	Cp ₂ Nb(BH ₄) ₃ [86]	Cp ₂ Mo(BH ₄) ₂ [87]	-	CpRu(PPh ₃) ₂ · (BH ₄)L ₃ [88]	RhCO· (BH ₄)L ₃ [88]	R ₃ PPdH·(BH ₄) [90]	Ag(BH ₄)· (Ph ₃ P) ₂ [90]

Ряд	Элементы и типичные борогидриды								
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
5d	La(BH ₄) ₃ [101, 111]	Hf(BH ₄) ₃ [101, 111]	Известен в растворе ДМЭ [73, 74, 76]	Известен в растворе ДМЭ [73, 74, 78]	Известен в растворе ДМЭ [73, 74, 76]	-	Ir(BH ₄)CoL ₂ [89]	-	Существует при -120°C

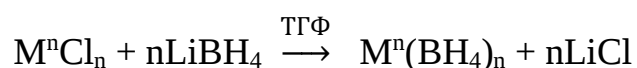
Ряд	Элементы и типичные борогидриды									
	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Lu
4f	Ce(BH ₄) ₃ [102, 109, 134]	Pr(BH ₄) ₃ [114]	Nd(BH ₄) ₃ [115]	Sm(BH ₄) ₃ [114]	Eu(BH ₄) ₃ · 3ТГФ [122]	Gd(BH ₄) ₃ · 3ТГФ [121]	Tb(BH ₄) ₃ · 3ТГФ [130]	Dy(BH ₄) ₃ · 3ТГФ [127]	Ho(BH ₄) ₃ · 3ТГФ [132]	Lu(BH ₄) ₃ · 3ТГФ [132]

Ряд	Элементы и типичные борогидриды									
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
5f	Th(BH ₄) ₄ [98, 99, 107, 108]	Pa(BH ₄) ₄ [156]	U(BH ₄) ₄ [153-155, 157]	Np(BH ₄) ₄ [153]	Pu(BH ₄) ₄ [156]	-	-	-	-	-

Многие борогидриды открыты благодаря проведению синтеза с дибораном, но, как отмечается в работах [73, 74], с использованием этих методов синтеза невозможно получить достаточно чистых соединений борогидридов. Также авторы указанных работ предложили метод получения борогидридов металлов, который стал наиболее известным и применяемым – это метод получения борогидридов переходных металлов через обменные реакции галогенидов этих металлов и борогидридов элементов I A группы ТХЭ, которые протекают в твёрдых фазах или растворах.

В основном борогидриды металлов синтезируют в виде сольватированных соединений в донорных кислородсодержащих или азотсодержащих растворителях (алифатические и ароматические амины, пиридин, полигликолевые эфиры, ТГФ). Протекание обменной реакции борогидридов металлов M^nCl_n в органических растворителях во многом зависит от взаимодействием компонентов в растворе и природы растворителя. Исходя из вышесказанного, исследования в данной области в основном направлялись на исследование фазовых равновесий в борогидридных системах.

Авторами [93-96] в реакциях обмена



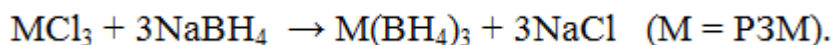
применяли борогидрид лития, при этом получение чистых конечных продуктов было невозможно, а получены продукты только с примесями хлоридов лития.

Изначально замена $LiBH_4$ на борогидрид натрия не рассматривалась, так как борогидрид натрия практически не растворяется в тетрагидрофуране. Однако затем было установлено [110-115], что при увеличении времени контактирования исходных соединений и избытке $NaBH_4$ в ТГФ удаётся завершить реакцию обмена с практически полным превращением MCl_3 в $M(BH_4)_3$. Указанную обменную реакцию можно ускорить с помощью планетарной мельницы [114-115].

В [117, 118] показано, что чистый продукт в обменной реакции можно получить, если использовать борогидрид натрия, так как хлорид натрия, в отличие от хлорида лития не растворяется в тетрагидрофуране. Также у борогидрида

натрия по сравнению с борогидридом лития более слабо выражена способность к образованию сложных комплексов с $M(BH_4)_3$.

С помощью борогидрида натрия впервые получены бесхлористые ТГФ-сольваты борогидридов со всеми редкоземельными металлами [74, 114] по следующей обобщённой формуле:



Проблема получения несольватированных борогидридов большинства переходных металлов, не содержащих растворителей, очень сложна и до сих пор находится в процессе решения. Применяя термическую вакуумную сушку, в основном можно проводить только частичную десольватацию сольватов. Таким образом, бистетрагидрофуранат борогидрида скандия, превращаясь в процессе сушки в моносольват скандия ($Sc(BH_4)_3 \cdot ТГФ$) уже не теряет молекулы тетрагидрофурана вплоть до его термического разложения. Тристетрагидрофуранаты борогидридов металлов, где металл является лантаноидом иттриевой группы, могут терять только некоторое число молекул ТГФ, до состава $Ln(BH_4)_3 \cdot ТГФ$. Аналогичные данные авторы [121-125] получили, высаливая борогидриды из донорных растворителей в процессе нагревания.

В [114, 115] проведён синтез чистых соединений - несольватированных борогидридов через обменную реакцию с использованием растворителей с низкой донорной способностью или в несольватированных средах.

Борогидридов первых четырёх членов лантаноидного ряда (La, Ce, Pr и Nd) в толуоле и бензоле растворяются очень слабо (растворимость составляет не более 0.5%). Но даже при такой низкой растворимости возможно проведение обменной реакции в указанных органических растворителях при интенсивном перемешивании и, соответственно, синтезировать впервые для элементов начала ряда лантаноидов их несольватированные борогидриды. Было показано, что сольваты этих борогидридов в ТГФ десольватируются даже при высаливании. Так были синтезированы для элементов La, Ce, Pr, Nd их несольватированные борогидриды [115, 150].

Для борогидридов La, Ce, Pr, Nd и их ТГФ-сольватов были сняты методом ДТА индивидуальные термограммы и показано, что ТГФ-сольваты борогидридов La, Ce, Pr, Nd при нагревании ступенчато освобождают молекулы ТГФ, кроме того, несольватированные борогидриды этих элементов являются термически стабильными соединениями [111, 115].

Растворимость борогидридов прямо коррелирует с характером связи в них (таблица 1.10). Наиболее ковалентные борогидриды циркония, гафния растворяются в неполярных растворителях [73, 85]. Менее ковалентные, например борогидриды тория, гадолиния, – растворимы в сольватирующих средах. Кроме того, для некоторых борогидридов металлов, в состав которых входят смешанные лиганды и которые имеют ионные связи, отмечается хорошая растворимость в таких растворителях, как этилендиамин и гидразин [141, 142].

Таблица 1.10 – Величины растворимости для борогидридов переходных металлов

Растворитель	Борогидрид											
	Ti	Zr	Hf	Cu	Ag	Au	Sc	Y	La	Gd	Th	U
Бензол	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	М	М	Н	Н	М
Толуол	Р	Р	Р	Н	Н	Н	М	М	М	Н	Н	М
Циклогексан	Р	Р	-	Н	Н	Н	-	-	-	-	-	-
Диэтиловый эфир	-	Р	-	М	М	М	М	Н	М	Н	Р	Р
ТГФ	Р	Р	Р	-	-	-	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Диглим	-	Р	Р	-	-	-	М	Н	Н	-	Р	Р
Аммиак	-	-	-	Р	Р	-	-	Н	Н	Н	-	-
Р – растворимый; М – малорастворимый; Н – нерастворимый.												

Необходимость для синтезированных соединений определения изменений в характере сольватации и растворимости их компонентов; определения возможностей их комплексообразования; обнаружение направлений во взаимодействии реагентов; поиска оптимальных параметров синтеза борогидридов металлов, направили исследователей по пути систематического исследования фазовых равновесий в таких системах, как: $M(BH_4)_3$ -растворитель, $M(BH_4)_3$ - $M'(BH_4)_m$ -растворитель (где M – элементы РЗМ, M' – элементы I А и II А групп ТХЭ) в широких температурных диапазонах. В синтезе борогидридов всего ряда РЗМ был выбран универсальный растворитель – тетрагидрофуран. Изменения комплексообразования, сольватации, характера взаимодействия и растворимости установлены для всего ряда РЗМ от борогидрида скандия ($Sc(BH_4)_3$) до борогидрида лютеция ($Lu(BH_4)_3$) [120-135].

Согласно термограммам растворимости $M(BH_4)_3$ -ТГФ, борогидрид скандия проявляет максимальную химическую активность к тетрагидрофурану с образованием максимального количества соединений – ди-, тетра- и октосольватов, также велика химическая активность у борогидридов европия и неодима, которые с ТГФ образуют тетра-, гекса- и октасольваты [73, 74]. Отмечается, что борогидриды РЗМ иттриевой и цериевой групп проявляют различные способности к сольватации. Так, при обычных температурах борогидриды РЗМ иттриевой группы образуют трисольваты, а борогидриды РЗМ цериевой группы – тетрасольваты (таблица 1.11). Для борогидридов цериевой группы растворимость увеличивается более интенсивно при увеличении температуры процесса по сравнению с борогидридами иттриевой группы, что можно увидеть из таблицы 1.11. В частности, в температурном диапазоне от 20 до 50°C растворимость борогидридов лёгких лантаноидов увеличивается от трёх раз и более, для борогидридов тяжёлых лантаноидов – тоже увеличивается растворимость, но только в два раза. Используя это качество борогидридов лантаноидов, их можно разделять в процессе синтеза на индивидуальные соединения [114, 115].

Таблица 1.11 – Температурные области существования сольватов борогидридов РЗМ, °С [120-135]

Сольват	РЗМ					
$M(BH_4)_3$	Скандий	Лантан	Церий	Празеодим	Неодим	Европий
Окта-	-118±17,5	-110+5	-113±8	-114±45	-116±45	-117±9
Гекса-	-	-	-	-	-44±22	-9+10
Тетра-	-17,5+ 1,5	5+50	-8+50	-45+50	-22+50	10+50
Три-	-	-	-	-	-	-
Ди-	1,5+40	-	-	-	-	-
Сольват	РЗМ					
$M(BH_4)_3$	Гадолиний	Тербий	Гольмий	Тулий	Лютеций	
Окта-	-110+0	-115±27,5	-118±31	-110±44	-117±18,6	
Гекса-	-	-	-	-	-	
Тетра-	-	-	-31+20	-44+ 20	-	
Три-	0+50	-27,5+50	20+50	20+50	18,5+50	
Ди-	-	-	-	-	-	

Согласно исследованиям [119], в тройных системах “борогидрид РЗМ - борогидрид элементов I A группы ТХЭ – ТГФ” происходят химические реакции, в результате которых происходит образование бинарных комплексов борогидридов $M'M(BH_4)_4$ (где $M=РЗМ$, $M'=Li, Na$). Показаны различные способности борогидридов РЗМ иттриевой и цериевой групп к образованию комплексов. Кроме того, внутри каждой из групп – иттриевой и цериевой способности к образованию комплексов определяются выбором катиона во внешней оболочке каждого химического элемента I A группы. В частности, при исследовании борогидридов РЗМ всех элементов иттриевой группы синтезированы и охарактеризованы бинарные комплексы с борогидридом лития вида $Li-Lu(BH_4)_4$.

В рассмотренных соединениях может происходить равновесная кристаллизация в виде ТГФ-сольватов, эти ТГФ-сольваты могут образовываться из насыщенных растворов. В ЯМР- и ИК-спектрах эти сольваты имеют характерные об-

ласти, но при повышении температуры более 100°C эти соединения подвергаются термическому разложению [124, 125]. Борогидриды РЗМ и борогидрид натрия способны вступать во взаимодействие с образованием бинарных неустойчивых комплексов, которые могут существовать только в растворах. Составы натриевых комплексов в растворах, которые были определены согласно изотерм по графическому методу Н. Я. Туровой, являются аналогичными с составами комплексов с литием. Комплексные борогидриды Li с РЗМ представляют собой концентрированные источники BH_4 -групп, и представляют интерес в качестве селективных по функциональным группам восстановителей и эффективных агентов для каталитических превращений в исследованиях тонкого органического синтеза.

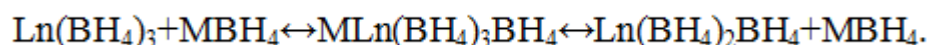
Согласно [114, 115], борогидриды РЗМ группы церия не способны образовывать с борогидридом натрия бинарные устойчивые борогидриды, такие же результаты получены и для борогидрида лития.

При изучении и анализе диаграмм растворимости выявлено существование и получены неизвестные до настоящего времени комплексные борогидриды элементов I A группы и борогидриды РЗМ, кроме того, получена ценная информация по выбору реагентов для синтеза борогидридов РЗМ. Таким образом, при сравнительном анализе изотерм, полученных для сложных систем $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3\text{-MBH}_4\text{-ТГФ}$ при участии борогидридов K, Na и Li, показано, что борогидрид натрия является лучшим реагентом для синтеза борогидридов лантаноидов через обменную реакцию $\text{LnCl}_3\text{-MBH}_4$ в тетрагидрофуране. Также показано, что борогидрид лития неэффективно использовать в данном синтезе в связи с тем, что при этом происходит образование прочных комплексных соединений вида $\text{LiLn}(\text{BH}_4)_4$, также показана низкая эффективность использования борогидрида калия, который в присутствии $\text{Ln}(\text{BH}_4)_4$ не растворяется [114, 120-130].

Предварительно подтверждена правильность выбора для обменной реакции $\text{LnCl}_3\text{-MBH}_4$ в составе борогидрида натрия, что позволит получать чистые борогидриды лантаноидов. В случае KBH_4 не отмечается обмена хлора на BH_4 -

группу в соединении LnCl_3 , что подтверждается исследованиями, проведёнными в [114, 115].

Наличие бинарных комплексных соединений вида $\text{MLn}(\text{BH}_4)_4$ (где $\text{M}=\text{Na}$, Li) подтверждается спектрами ЯМР"В, снятых для $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ и MBH_4 в растворах тетрагидрофурана, где видны проявления двух типов сигналов, характеризующих эти соединения. Также эти типы сигналов ЯМР-спектров указывают на достижение равновесия в растворе [106, 136, 137]:



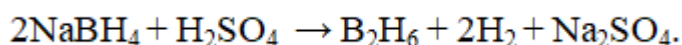
В сложном комплексном соединении $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3\text{-LiBH}_4\text{-ТГФ}$ присутствуют три типа молекул - $\text{LiLu}(\text{BH}_4)_4$, $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ и LiBH_4 .

Наблюдаемый квинтетный химический сдвиг находится в более слабом поле по сравнению со средним значением, рассчитанным по аддитивности для соотношения борогидридов Li и Lu в растворе, равном 1:1 [106, 136, 137]. В случае РЗМ группы иттрия и Na (а также соединений РЗМ группы церия, соединений натрия и лития) возникающее равновесие, возможно, значительно сдвигается влево, соответствуя только частичному образованию в растворе бинарного борогидрида. Поэтому при синтезе борогидридов лантаноидов через обменные реакции борогидрида натрия и галогенидов в продуктах, выделенных из первичных растворов тетрагидрофурана, содержится натрий, как примесное соединение. Нестабильность борогидридов редкоземельных металлов и борогидрида натрия зависит от значительного снижения акцепторной способности при переходе от Li -иона к Na -иону, что связано с различиями в напряжённости их полей и различиями их размеров [114, 115].

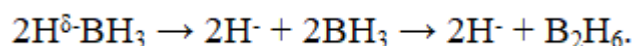
Борогидриды актиноидов, всего ряда РЗМ, гафния, циркония и титана могут образовывать комплексные соединения с борогидридами тетраалкиламмония. В [119] авторами проведён синтез и описаны свойства бинарных борогидридов тетрабутиламмония и борогидридов РЗМ. В [114, 119] показана возможность борогидридов гафния и циркония присоединять 1 моль R_4NBH_4 , а борогидридов РЗМ и борогидридов актиноидов – 2 моля Bu_4NBH_4 . Возможно, что борогидриды актиноидов и борогидриды РЗМ, в отличие от d-элементов, гораздо быстрее мо-

гут образовывать комплексы, так как атомы f-элементов имеют способность расширить свои координационные сферы, вовлекая в этот процесс глубинные f-электроны [151-157].

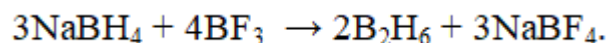
Изучено изменение BH_4 -группы под влиянием различной акцепторной силы. Для BH_4 -группы определён её ионный радиус, составляющий 2.3 Å. Поэтому протон, который является более сильным акцептором, вытесняет диборан из состава борогидридов согласно следующей схеме:



Вероятно, на первой ступени происходит деформация $\text{BH}_4 \text{H}^\delta \dots \text{BH}_3$, на следующей ступени происходит гетеролитический распад, а третьей ступенью является димеризация бора в диборан согласно схеме:

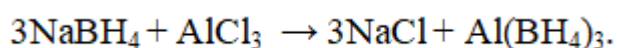


По аналогии с протоном происходит взаимодействие трёхфтористого бора с кислотой Льюиса согласно схеме:

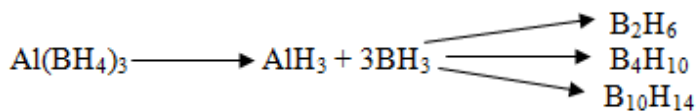


Последние превращения являются значительно выгодными энергетически, в образующихся солях энергия кристаллической решётки также является высокой, при этом, согласно последним двум схемам, энтропия системы также значительно возрастает.

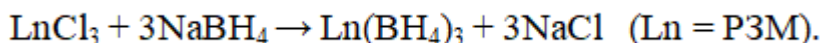
Несмотря на тот факт, что трёххлористый алюминий является электрофильным реагентом, его акцепторные способности по сравнению с BF_3 значительно слабее и, соответственно, трёххлористый алюминий вначале не может вытеснить из молекулы борогидрида диборан:



Но борогидрид алюминия является неустойчивым соединением, и при выдерживании с повышением температуры может разлагаться, образуя сложную смесь гидридов алюминия и гидридов бора по схеме:

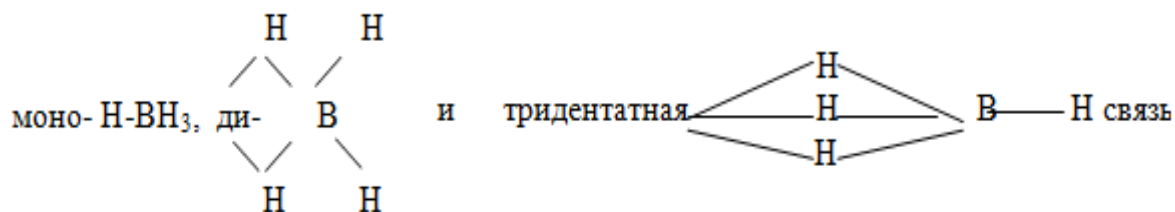


Галогениды РЗМ являются достаточно слабыми акцепторами, поэтому их свойства отличаются от свойств хлорида алюминия. Они не способствуют гетеролитическому распаду BH_4 -группы, при этом вступают в обменную реакцию с борогидридом натрия согласно схеме:



Соответственно увеличению заряда в ряду редкоземельных металлов от La к Lu также происходит рост акцепторных способностей их атомов. Но такая закономерность только для борогидридов РЗМ группы иттрия при их взаимодействии с борогидридом лития с образованием сложного комплекса. Для борогидридов РЗМ группы церия данная закономерность отсутствует, кроме того, для борогидридов РЗМ группы церия отмечается низкая прочность их ТГФ-сольватов, для которых получены индивидуальные несольватированные борогидриды Nd, Pr, Ce и La.

Борогидриды РЗМ связываются с BH_4 -группой следующими типами связей:



Данное взаимодействие осуществляется между BH_4 -группой и атомом металла-комплексобразователя. Однозначный вывод о пространственной геометрии связи BH_4 -группы получен после прямого структурного исследования монокристаллов. Однако данные исследования проводились только для некоторых индивидуальных борогидридов переходных металлов. Полученные при исследовании молекулярные спектры не позволили получить точные данные, поэтому о дентатности связей можно говорить в основном сравнивая полученные спек-

тральные данные с уже имеющимися в литературных источниках подтверждёнными данными по индивидуальным борогидридам.

На основании всего массива имеющихся данных интересно проследить эволюцию дентности групп BH_4 в ряду борогидридов (таблицы 1.12 и 1.13) в сравнении с эволюцией их свойств.

Таблица 1.12 – Типы связи BH_4 -групп для борогидридов 3d-переходных металлов, согласно данным [80, 91, 114]

Тип связи	Борогидрид							
	титана	ванадия	хрома	марганца	железа	кобальта	никеля	меди
Монодентатный	-	-	-	-	-	-	-	+
Бидентатный	+	-	+	+	-	-	+	+
Тридентатный	+	-	-	-	-	-	-	-

Таблица 1.13 – Типы связи BH_4 -групп для борогидридов 4d-переходных металлов, согласно данным [91, 114]

Тип связи	Борогидрид						
	циркония	ниобия	молибдена	рутения	родия	палладия	серебра
Монодентатный	-	-	-	-	-	-	+
Бидентатный	-	+	+	-	+	+	-
Тридентатный	+	-	-	-	-	-	-

Борогидриды с металлами начальных членов ряда d-элементов характеризуются тридентатной связью с BH_4 -группой. Полученные соединения отличаются

значительной ковалентностью. Показана способность борогидридов урана, гафния и циркония к сублимации, эти соединения способны растворяться в органических растворителях (несольватирующих), их сольваты склонны к отщеплению от растворителей их молекулы с акцепторными связями [91, 114, 115].

Борогидриды с металлами, представляющими средние члены d-элементов, имеют BH_4 -группу с преобладанием бидентатной связи. Если в состав указанных борогидридов входят другие лиганды, то в этом случае характер связи в BH_4 -группе может принимать, как ковалентный, так и ионный характер. Согласно данным [114, 115], они, как правило, в углеводородах не растворяются, с трудом десольватируются, легко образуют комплексные соединения с борогидридами элементов I A группы ТХЭ.

Борогидриды с металлами, представляющими последние члены рядов переходных элементов (например, Ag, Cu), имеют с BH_4 -группой монодентатную связь. Для индивидуальных борогидридов, в состав которых входят металлы последних членов каждого d-ряда, в основном отмечается нестабильность, эти соединения могут существовать только в случае присутствия в их составе смешанных лигандов.

Существование этих молекул возможно при их стабилизации такими сильными донорами, как амины, аммиак (например, в комплексном соединении $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{BH}_4)_3]$), для соединения $\text{Ag}(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{BH}_4$ донором является трифенилфосфин, для соединения $\text{IrBH}_4\text{CoL}_2$ – оксид углерода и др. В этих соединениях в основном присутствуют ионные типы связей, в основном типы этих связей зависят от строения замещающего лиганда. Борогидридная группа в этих соединениях имеет бидентатную связь, иногда, в частности, для борогидридов Ag или Cu при стабилизации трифенилфосфином связь является монодентатной [77-80].

Изменения дентатности и физико-химических свойств борогидридов металлов в f-рядах лантаноидов и актиноидов, в общих чертах, повторяют закономерности, описанные для борогидридов d-элементов, хотя сходство преобладает здесь над различиями (таблица 1.9). Как показано, основным отличием борогидридов начальных членов ряда лантаноидов от других является их способность к

десольватации и способность растворяться в ароматических растворителях. Это свидетельствует об их ярко выраженном ковалентном характере. Формирование бинарных борогидридов более выражено в соединениях борогидридов группы иттрия. В борогидридах тяжёлых лантаноидов в основном проявляется более ионная природа связей. Наличие ионных связей способствует значительному увеличению плотностей зарядов атомных ядер лантаноидного ряда [114, 115].

Борогидриды переходных металлов являются интересным классом энергоёмких веществ с различными лигандами – аммиаком, гидразином, этилендиамидом и др. [77, 78, 114]. В.В. Волков и сотр. [83, 85] изучили ИК-спектры и природу молекул борогидридов общей формулой $M(BH_4)_4$ (где $M = Zr, Hf, U$).

Особый интерес представляют диаграммы растворимости борогидридов d-элементов в широком интервале температур [85].

Первоначальные исследования по получению энергоёмких веществ РЗМ не дали возможности получать вещества в чистом виде [93-96]. Затем были получены борогидриды РЗМ в чистом виде и изучена их структура. На рисунке 1.17 представлена структура сольвата борогидрида лантана [114, 115], который состоит из комплексных аниона и катиона.

У.М. Мирсаидовым и сотр. подробно изучены синтез, свойства и диаграммы растворимости всего ряда РЗМ в среде ТГФ, бензола, толуола, пиридина [110-115, 119-135]. Найдены условия получения чистых борогидридов f-элементов, области существования сольватов, термическая устойчивость. В работах [145-150] изучены термодинамические характеристики борогидридов лантана, неодима, гадолиния, самария.

Представляют большой интерес энергоёмкие вещества 5f-элементов [151-157]. Эти борогидриды класса актинидов имеют специфическую структуру и образуют комплексы с различными лигандами. Особый интерес представляет $U(BH_4)_4$ [154, 155], который является летучим соединением и может быть использован при отделении изотопов урана.

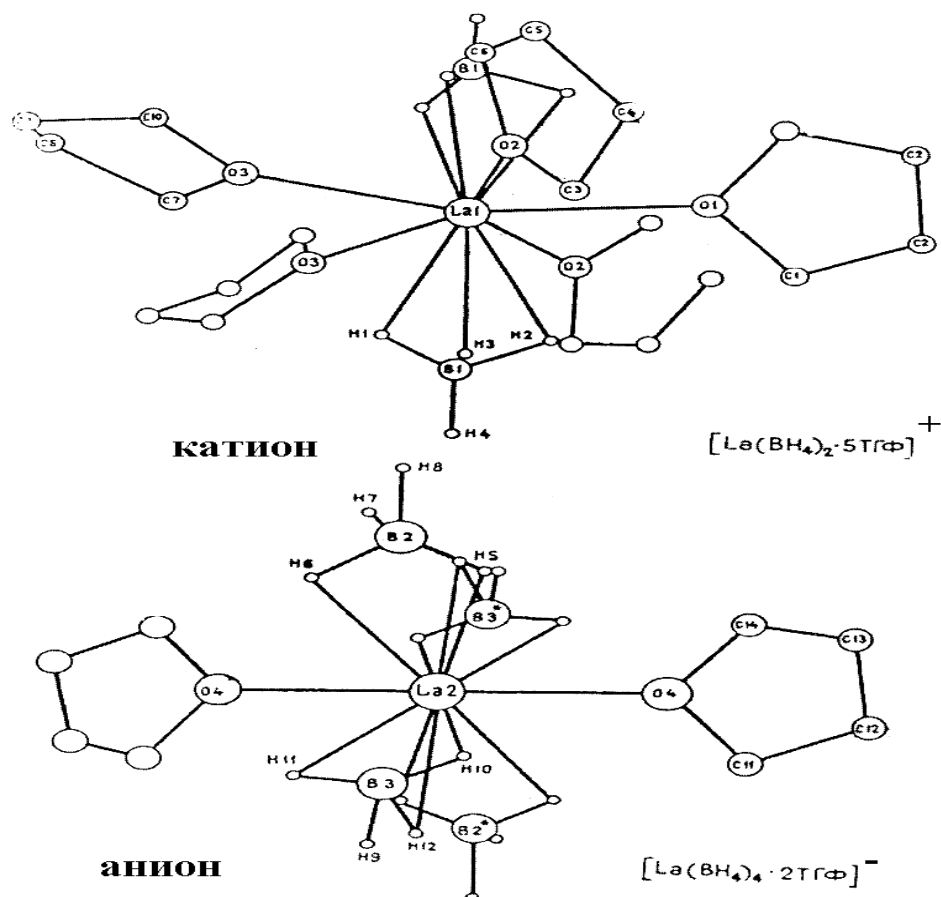


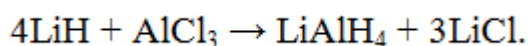
Рисунок 1.17 – Структура $La(BH_4)_3 \cdot 3.5TTF$.

1.3. Синтез и свойства алюмогидридов металлов

Исходя из цели диссертационной работы, в данном разделе приведены сведения о наиболее эффективных способах синтеза и физико-химических свойствах алюмогидридов элементов I A, II A групп, d-и f-элементов ТХЭ.

1.3.1. Алюмогидриды элементов IА группы ТХЭ

Одним из самых первых алюмогидридов металлов является алюмогидрид лития - $LiAlH_4$, который был впервые синтезирован в 1947 г. по следующему уравнению реакции [158]:



Эта реакция была достаточно полно исследована во многих литературных источниках, для алюмогидрида лития были установлены механизмы протекания реакции, параметры его синтеза и химические и физические характеристики [159-165].

Самым оптимальным растворителем для алюмогидрида лития, как известно, является диэтиловый эфир, что положительно влияет на синтез этого соединения, хотя LiCl и LiH слабо растворяются в диэтиловом эфире.

Алюмогидриды других элементов I A группы ТХЭ имеют менее выраженную растворимость вследствие высокой гетерогенности процессов их синтеза. Чтобы снизить гетерогенность систем, при их синтезе в процесс вводятся различные активаторы – в [164] рекомендовано вводить бромид алюминия или алкилы алюминия [164], в [165] использовали введение части продукта с целью образования в растворе гидрида алюминия, который затем вступал во взаимодействие с двойным гидридом металла.

Наиболее быстрым и простым методом получения LiAlH_4 можно назвать реакцию обмена хлорида лития с NaAlH_4 и LiCl в органическом растворителе - диэтиловом эфире [158-172].

Аналогично реагирует алюмогидрид калия с хлоридом лития и бромидом лития [170].

Синтез алюмогидридов других элементов I A группы был осуществлён также авторами в [171, 172], которые показали возможность помимо указанных алюмогидридов с помощью обменной реакции между элементами I A группы ТХЭ, галогенидами металлов, NaAlH_4 и LiAlH_4 получать индивидуальные алюмогидриды.

В [173-175] показана возможность синтеза $\text{NaAlH}_4 \cdot n\text{AlH}_3$ и $\text{LiAlH}_4 \cdot 0,5\text{AlH}_3$, являющихся полигидридными соединениями, для которых исходные соединения - полигидридоалюминаты Na, Li, элементов II A группы ТХЭ предварительно получали через реакцию взаимодействия гидрида алюминия и алюмогидридов металлов.

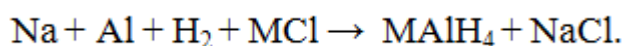
Более эффективный и простой способ получения алюмогидридов – это их прямое получение из химических элементов. С применением этого метода можно получать в промышленных масштабах алюмогидриды различных металлов, а также алюмогидрид Na - который является наиболее дешёвым из всех алюмогидридов [169, 176, 180].

Авторами [177] показано, что в результате протекания прямой реакции получения NaAlH_4 также образуется побочный продукт - гексагидридоалюминат натрия - Na_3AlH_6 . Далее в работах [179, 180] теоретически была показана возможность образования в качестве побочных продуктов гексагидридоалюминатов калия и лития, разработаны методы их синтеза.

Соответственно, после разработки прямого метода получения алюмогидридов Li и Na были этим же методом получены алюмогидриды других металлов I A группы ТХЭ. А NaAlH_4 , как наиболее дешёвый из всех алюмогидридов металлов, стали получать известным методом в промышленных масштабах.

В Институте общей и неорганической химии (ИОНХ) АН СССР Т.Н. Дымовой и сотр. [180] был разработан и применялся перспективный метод, основанный на прямом получении MAlH_4 в расплавах, сущность которого заключается в том, что алюминий, водород и элементы I A группы ТХЭ взаимодействуют при их соотношении, равном $\text{Al:M}=1,05\text{-}1,15:1$, в течение 2.5-3 часов при $t=200\text{-}250^\circ\text{C}$, давление водорода в системе составляет от 200 до 230 атм. Данный метод является широко используемым, так как позволяет получать соединения в виде расплавов, что является выгодным для их дальнейшего применения, кроме того, скорость данного метода высока и в течение достаточно короткого отрезка времени можно получить MAlH_4 .

В работе [179] указанный метод подвергся усовершенствованию и в результате прямым синтезом в расплавах были синтезированы алюмогидриды Cs, Rb, K согласно реакции:



Некоторые физико-химические характеристики алюмогидридов элементов I A группы ТХЭ. Для алюмогидрида Li характерно образование моно- и диэфиратов. Комплексное соединение $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ синтезировалось отгонкой органического растворителя из спиртового (этанольного) раствора LiAlH_4 в температурном диапазоне от (-60) до $(+25)^\circ\text{C}$. Кроме того, известен метод [181] получения $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в температурном диапазоне от (-15) до $(+40)^\circ\text{C}$ отгонкой диэфирата алюмогидрида лития. Получаемое соединение - эфират алюмогидрида

лития – является нестабильным соединением, этот вывод сделан в [182] на основании определения теплоты смешения эфира с LiAlH_4 (которая является низкой и равна (-1,95) ккал/моль). Из растворов не сольватированные алюмогидриды получают легко, используя простую вакуумную отгонку эфира при $t > 0^\circ\text{C}$.

Рассмотрена возможность получения более устойчивых комплексных соединений с тетрагидрофураном - $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{ТГФ}$ и $\text{LiAlH}_4 \cdot 3\text{ТГФ}$ [181, 183]. Показано, что снижение растворимости алюмогидрида лития при $t = 20^\circ\text{C}$ происходит по мере увеличения полярности растворителя (моль/л): так, в эфире – 8.0; в тетрагидрофуране – 3.0; в моноглиме – 2.0; в диглиме – 1.0; в триглиме – 0.8. В диэтиловом эфире алюмогидрид лития по сравнению с борогидридом лития растворяется в 7-8 раз быстрее, что можно объяснить значительной разницей полярностях этих двух соединений [184].

Алюмогидрид лития имеет в растворах третичных аминов очень низкую растворимость, однако может образовывать с этими аминами прочные сольватированные соединения. Комплексные соединения алюмогидрида лития с триэтиламином являются более стабильными по сравнению с исходным LiAlH_4 , согласно [181], они могут разлагаться в вакууме при $t = 180-200^\circ\text{C}$.

Исследована совместная растворимость хлоридов лития и алюмогидрида лития в среде диэтилового эфира [185, 186], показано, что при содержании в растворе 9.5% LiAlH_4 происходит увеличение растворимости хлорида лития (до 1.6%). В [187, 188] показано, что при росте содержания растворителя (ароматического) происходит снижение растворимости LiAlH_4 в комплексных системах LiAlH_4 -толуол (или эфир).

Алюмогидрид натрия – его полярность более выражена по сравнению с алюмогидридом лития, растворяется в триглиме, диглиме, моноглиме, тетрагидрофуране, не растворяется в диэтиловом эфире [189].

В температурном диапазоне от (-110) до $(+40)^\circ\text{C}$ соединение $\text{NaAlH}_4 \cdot \text{ТГФ}$ имеет несколько сольватов с различным содержанием ТГФ – это соединения $\text{NaAlH}_4 \cdot 4\text{ТГФ}$ и $\text{NaAlH}_4 \cdot 8\text{ТГФ}$ [190]. Отмечается снижение растворимости при введении в систему толуола, бензола или эфира [191].

Алюмогидриды Cs, Rb и K. Для этих алюмогидридов растворителями являются всего два – это триглим и диглим [178].

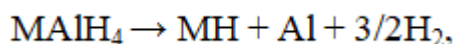
Авторы [178, 180] исследовали отдельные химические и физические свойства тяжёлых алюмогидридов I A группы ТХЭ, разработали методы их синтеза. Также для алюмогидридов I A группы ТХЭ в растворителе диглиме построены диаграммы их растворимости, предложены методы синтеза $MAlH_4$ (где $M=Cs, Rb$ и K) [192-196].

Установление составов и стойкости сольватированных алюмогидридов, а также границ областей существования их несольватированных аналогов явилось основой для разработки направленного метода очистки и получения индивидуальных соединений высокой чистоты.

Также исследованы тройные системы алюмогидридов с элементами I A группы ТХЭ, их фазовые равновесия [197-199]. Для твёрдых растворов и сольватов этих соединений определены области кристаллизации.

Методами сравнения и расчётными методами оценены стандартные теплоты и величины свободных энергий образования гидроксида алюминия и алюмогидридов с элементами I A группы ТХЭ. Также получены величины теплоты и свободной энергии Гиббса процессов разложения на каждой гидридной составляющей [200].

Авторы [201-203] измерили величины теплоёмкости для алюмогидридов Li, Na и Rb. Для алюмогидрида Li величины теплоёмкости (C_p) измерялись в широком температурном диапазоне от 12 до 320 К. График зависимости C_p от температуры показывает кривую плавную линию, не имеющую аномальных участков. Согласно [201], зависимость C_p и t – это полином шестой степени. Для алюмогидрида Na величины теплоёмкости (C_p) измерялись также в широком температурном диапазоне от 11 до 323 К. Энтальпия и энтропия реакций определялись интегрированным методом. Рассчитанное значение для энтальпии ΔH_t^0 ($NaAlH_4$, к.о.) составило 99.1 кДж/моль, значение для энергии Гиббса ΔG_t^0 ($NaAlH_4$, к.о., при $t=298.15$ К) составило 38.0 кДж/моль. Реакция разложения алюмогидридов имеет следующий вид:



и для этой реакции вычислено значение ΔG_t^0 ($NaAlH_4$, к.о., при $t=298.15$ K), составившее 2.1 кДж/моль. В широком температурном диапазоне от 12 до 320 K измерены величины теплоёмкости $RbAlH_4$. Получены значения термодинамических характеристик для индивидуальных алюмогидридов.

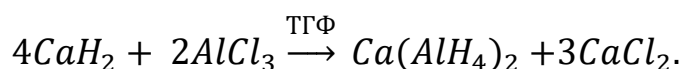
Величины термодинамических характеристик алюмогидридов с элементами I A группы ТХЭ вычислены в [204-208], определение проводилось методами калориметрии растворения и тензиметрии.

1.3.2. Получение и свойства алюмогидридов металлов II A группы ТХЭ

Алюмогидрид магния - в качестве индивидуального соединения представляет значительный интерес и отличается своеобразными свойствами. Первыми это соединение синтезировали и описали исследователи из Чехии Я. Плешек и С. Гержманек в 1966 году [209, 210].

Синтез алюмогидридов элементов II A группы

В [159] Финхольт синтезировал и описал алюмогидрид кальция - $Ca(AlH_4)_2$, который стал первым представителем алюмогидридов II A группы ТХЭ, синтез проводился согласно следующей реакции:



Это соединение было выделено из раствора тетрагидрофурана и имело вид $Ca(AlH_4)_2 \cdot 2ТГФ$ – бистетрагидрофуранат кальция.

Авторы [211, 212] осуществили реакцию обмена между хлоридами элементов II A группы ТХЭ и алюмогидридом натрия в среде тетрагидрофурана с получением сольватированных соединений $Sr(AlH_4)_2$ и $Ca(AlH_4)_2$. Также обменной реакцией гидридов Ba, Sr и Ca с гидридом алюминия получены соединения $Sr(AlH_4)_2$, $Ca(AlH_4)_2$ и комплексные гидриды Al и Ba в среде растворителей (диэтиленгликоль и тетрагидрофуран). В [213] установлена кристаллизация $Ca(AlH_4)_2 \cdot 4ТГФ$ в моноклинной системе, имеющей параметры: $a = 8.372 \text{ \AA}$; $b = 14.716 \text{ \AA}$; $c = 0.506 \text{ \AA}$; $z = 2$; $d = 1.11 \text{ г/см}^3$; $V_{Al-H} = 1715 \text{ см}^3$; $j = 89,13$ градусов.

Параллельно в то же время в МГУ изучалась гетерогенная реакция CaH_2 с

AlH_3 в Et_2O с участием боро- и алюмогидрида Li [214]. Были получены соединения $\text{M}_3(\text{AlH}_6)_2$, $\text{M}(\text{AlH}_4)_2$, а также неизвестные ранее пентагидридоалюминаты состава MAlH_5 (где M – Ba , Sr и Ca). Синтез был осуществлён с использованием механохимического метода.

В [215] нейтронографическим методом синтезировано соединение $\text{BaAlH}_5(\text{D}_5)$ гидрированием $\text{Al}_{13}\text{Ba}_7$, в [216] описан синтез SrAl_2H_2 гидрированием Al_2Sr .

Некоторые характеристики алюмогидридов элементов II A группы ТХЭ

Относительно небольшое количество опубликованных данных по соединению $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ можно объяснить тем, что несольватированные соединения синтезировать достаточно сложно [215].

Различные авторы считают, что соединение $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ может растворяться в тетрагидрофуране при $t=298.15$ К в пределах 0.25-0.3 моль/л с образованием сольватов $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{ТГФ}$ и $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 3\text{ТГФ}$. При упаривании продуктивных растворов происходит формирование палочкообразных моноклинных кристаллов сольватированного соединения $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 3\text{ТГФ}$.

Авторы [213] провели изучение по растворению $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ в различных органических растворителях и показали хорошую растворимость этого соединения в диглиме и моноглиме, среднюю растворимость в диэтиловом эфире и нерастворимость в углеводородах и диоксане.

В [200] сравнительным расчётным методом для $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ определена теплота образования, величина которой составила 44.0 ккал/моль.

В [218] изучалась растворимость $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ в среде тетрагидрофурана и установлено, что образующиеся тетра- и октасольваты плавятся инконгруэнтно. Изучены при нагревании сольваты стронция и кальция и их свойства, определены характеристики термического распада соединений $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 2,5\text{ТГФ}$; $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 0,5\text{ТГФ}$ и $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 4\text{ТГФ}$ [211].

Для алюмогидридов Sr и Ca растворителями являются тетрагидрофуран и диглим, а алюмогидрид Ba не растворяется в органических растворителях [218].

В работе [178] были зарегистрированы ЯМР- и ИК-спектры алюмогидридов

Sr и Ca. Для этих растворов показано проявление двух очень сильных полос: первая отвечает за валентные колебания Al-H и располагается в области от 1705 до 1830 см^{-1} , вторая полоса показывает на деформационные колебания Al-H и располагается в области 810-793 см^{-1} . В растворах тетрагидрофурана колебания $\nu\text{Al-H}$ несколько сдвигаются в более высокочастотных области по сравнению с аналогичными растворами диглима. Одинаковое расположение полос, соответствующих в спектрах алюмогидридов колебаниям Al-H-групп, свидетельствует об одинаковых состояниях AlH_4 -групп в исследуемых растворах диглима и ТГФ [178].

Спектры, снятые для твёрдых веществ и спектры, снятые для растворов, имеют существенные отличия. Различия можно наблюдать в изменениях степеней их сольватации, а также при переходе $\text{Ca} \rightarrow \text{Sr}$. При увеличении сольватации соединений $\text{M}(\text{AlH}_4)_2$ наблюдается отчётливый сдвиг полосы валентных $\nu\text{Al-H}$ -колебаний в низкочастотные области. В частности, для соединения полоса валентных $\nu\text{Al-H}$ -колебаний проявляется в области 1820 см^{-1} , а для соединения $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 4\text{ТГФ}$ эта полоса проявляется в области 1622 см^{-1} . Этот факт объясняется увеличением ионности связи и координацией кальция в соединении $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 4\text{ТГФ}$. Валентная Al-H-полоса поглощения в соединении $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 4\text{ТГФ}$ не расщепляется вследствие эквивалентности атомов водорода в AlH_4 -группе, что полностью подтверждается ионной моделью. В соединении $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 2\text{ТГФ}$, напротив, вклад мостиковой связи увеличивается за счёт снижения координации Ca [179].

Колебания -C-O-C-групп в тетрагидрофуране, который находится в комплексе с алюмогидридом, находятся в области частот 912-880 см^{-1} , то есть в низкочастотной области, что является свидетельством прочности сольватированных соединений $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot n\text{ТГФ}$.

Для подтверждения состава растворов алюмогидридов Sr и Ca, наличия в их составах ТГФ или диглима в [179], при $t=34^\circ\text{C}$ были сняты и расшифрованы спектры ЯМР (рисунок 1.18), которые представляют из себя квинтеты с относительными интенсивностями пиков 1:4:6:4:1 (^{27}Al : ТГФ : диглим : $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$:

$\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$).

Показано [179], что константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) от катиона и растворителя не зависит. На основании ЯМР-спектров выявлено взаимодействие между атомом алюминия и четырьмя связанными с алюминием водородными атомами; определена структура AlH_4 -иона, представляющая тетраэдрическую симметричную структуру; а также показано, что все протоны в растворах являются эквивалентными.

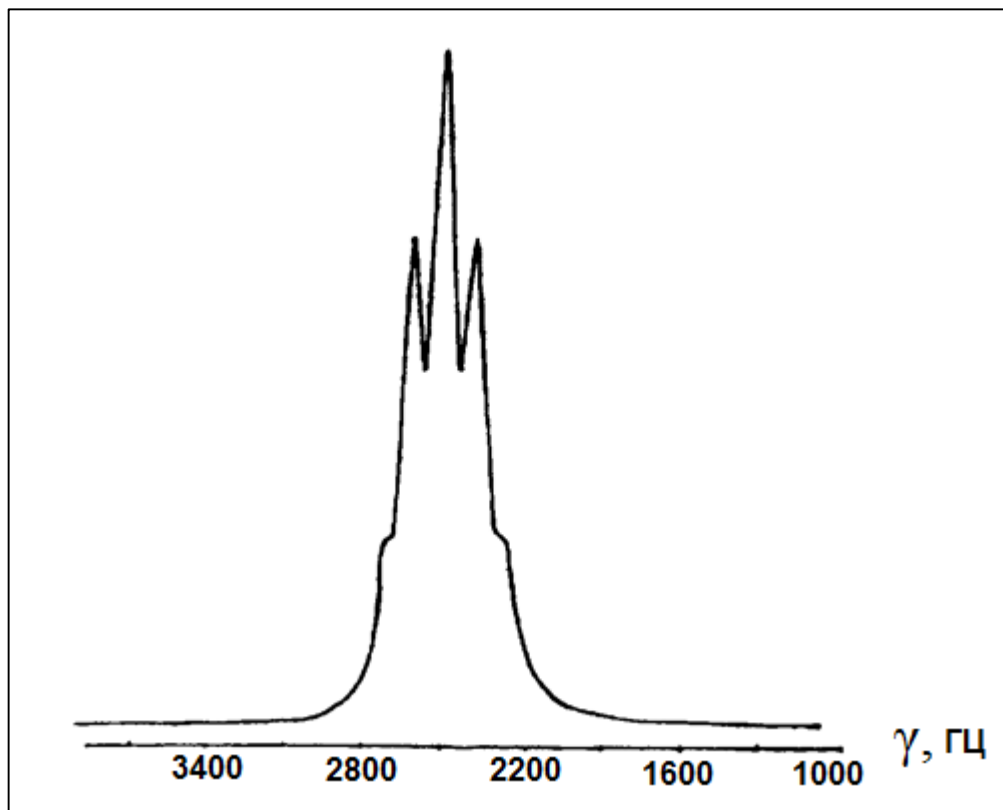


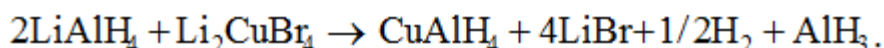
Рисунок 1.18 – Пики ЯМР-спектра соединения $^{27}\text{AlCa}(\text{AlH}_4)_2$ в тетрагидрофуране.

1.3.3. Алюмогидриды d-и f-элементов ТХЭ

При изучении и сравнительном анализе алюмогидридов переходных металлов и алюмогидридов с металлами I и II групп показано, что вторые имеют большую устойчивость. Так, в [219-222] проводился синтез при $t=298.15$ К и алюмогидриды не были обнаружены, в растворе присутствовали только продукты разложения алюмогидридов или продукты их восстановления.

В [219] при $t=(-80)^\circ\text{C}$ изучены реакции взаимодействия LiAlH_4 с растворимыми в эфире комплексными бромиды меди или Li_4CuBr_7 , в процессе взаи-

модействия происходит выделение водорода и в итоге происходит образование жёлто-лимонного осадка с содержанием CuAlH_4 :



При дальнейшем увеличении t синтеза происходит выделение водорода и образование Cu , CuH и Al . Хлорид меди в среде эфира энергично взаимодействует с LiAlH_4 с образованием хлорида лития и Cu -металлической [219].

При взаимодействии алюмогидрида лития в растворе тетрагидрофурана с твёрдым CuI при $t=(-78)^\circ\text{C}$ и дальнейшим промыванием полученных осадков при $t=(-78)$ и $(-40)^\circ\text{C}$ были синтезированы, соответственно, CuAlH_4 и Cu_3AlH_6 . При температуре $(-40)^\circ\text{C}$ в процессе реакции образуются основные продукты - йодалан (H_2AlI), Cu и H_2 .

В [223, 224] описан синтез $\text{Ce}(\text{AlH}_4)_3$ - алюмогидрида церия, полученный взаимодействием LiAlH_4 с эфирным раствором бромида церия, синтезированное соединение является очень нестабильным и при $t=(-40)^\circ\text{C}$ разлагается. В [225] проведена реакция синтеза алюмогидрида иттрия через взаимодействие бромида иттрия и LiAlH_4 в диэтиловом эфире.

Авторы [226, 227] провели синтез с получением некоторых алюмогидридов РЗМ в различных органических растворителях и описаны их свойства.

В таблице 1.14 приведены физико-химические параметры алюмогидридов РЗМ.

Таблица 1.14 – Синтез некоторых алюмогидридов лантаноидов по данным литературных источников

Алюмогидриды	$\text{Y}(\text{AlH}_4)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [219]	$\text{Ce}(\text{AlH}_4)_3$ [224]	$\text{Er}(\text{AlH}_4)_3 \cdot 3\text{ДГ}$ [227]	$\text{Gd}(\text{AlH}_4)_3 \cdot 3\text{ДГ}$ [227]	$\text{Dy}(\text{AlH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$ [219]	$\text{Er}(\text{AlH}_4)_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ [219]
Термическая устойчивость, $^\circ\text{C}$	135 [219]	-40°C [224]	[227]	[227]	[219]	[219]

Диглим является эффективным растворителем для проведения синтеза

алюмогидридов РЗМ, так как способствует выделению сольватов $\text{Ln}(\text{AlH}_4)_3 \cdot n\text{ДГ}$, поэтому в большинстве случаев взаимодействие LnCl_3 с LiAlH_4 осуществлялось в среде диглима [227]. Протекание процесса катализировалось отношениями растворимости и природой данного растворителя.

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

Глобальный процесс перехода к «зелёной» энергетике, разработанные комплексы способов получения комплексных гидридных соединений, имеющиеся запасы местных природных полезных ископаемых и научный потенциал способствуют поиску новых источников и более эффективных способов получения энергоёмких веществ на основе местного сырья, которые являются предметом настоящей диссертационной работы.

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИДОВ АЛЮМИНИЯ, БОРА И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ, КАК ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ СИНТЕЗА ЭНЕРГОЁМКИХ ВЕЩЕСТВ

Наличие природных ресурсов – многочисленных месторождений минеральных руд, относительно дешёвых источников электрической энергии, особенно в летний сезон, являются надёжной основой для развития водородной энергетики и газификации.

2.1. Получение исходных веществ из боро- и алюмосиликатных руд и хлорирование оксидов редкоземельных металлов

Наличие уникального месторождения боросиликатного сырья Ак-Архара и многочисленных менее крупных месторождений алюмосиликатных руд на территории Таджикистана является материальной базой для разработки эффективных технологий получения энергоёмких веществ - боро- и алюмогидридных соединений на основе местного сырья.

2.1.1. Получение хлорида бора из боросиликатных руд с использованием CCl_4

Нами была разработана и апробирована установка (рисунок 2.1) для получения из алюмосиликатного сырья хлорида бора (BCl_3), который получали хлорированием исходного сырья, конечным целевым продуктом являлся эфират хлорида бора.

Перед хлорированием руду обрабатывали серной кислотой для удаления соединений железа. При этом частично удаляются хлорные соединения. Для полного удаления соединений хлора сырьё обжигали при 800-900°C, затем руду помещали в реактор и проводили процесс хлорирования в температурном диапазоне от 400 до 500°C.

Рисунок 2.1 представляет собой схему установки, на которой было исследовано хлорирование исходной боросиликатной руды с предварительной очисткой руды от железосодержащих соединений. Считаем необходимым далее привести краткую характеристику работы на этой установке. Подача газообразного

хлора осуществлялась из баллона (1), поток хлора пропусклся сквозь осушительные склянки (2, 3), подачу хлора регулировали с помощью реометра (4), предварительно калиброванному по сухому хлору.

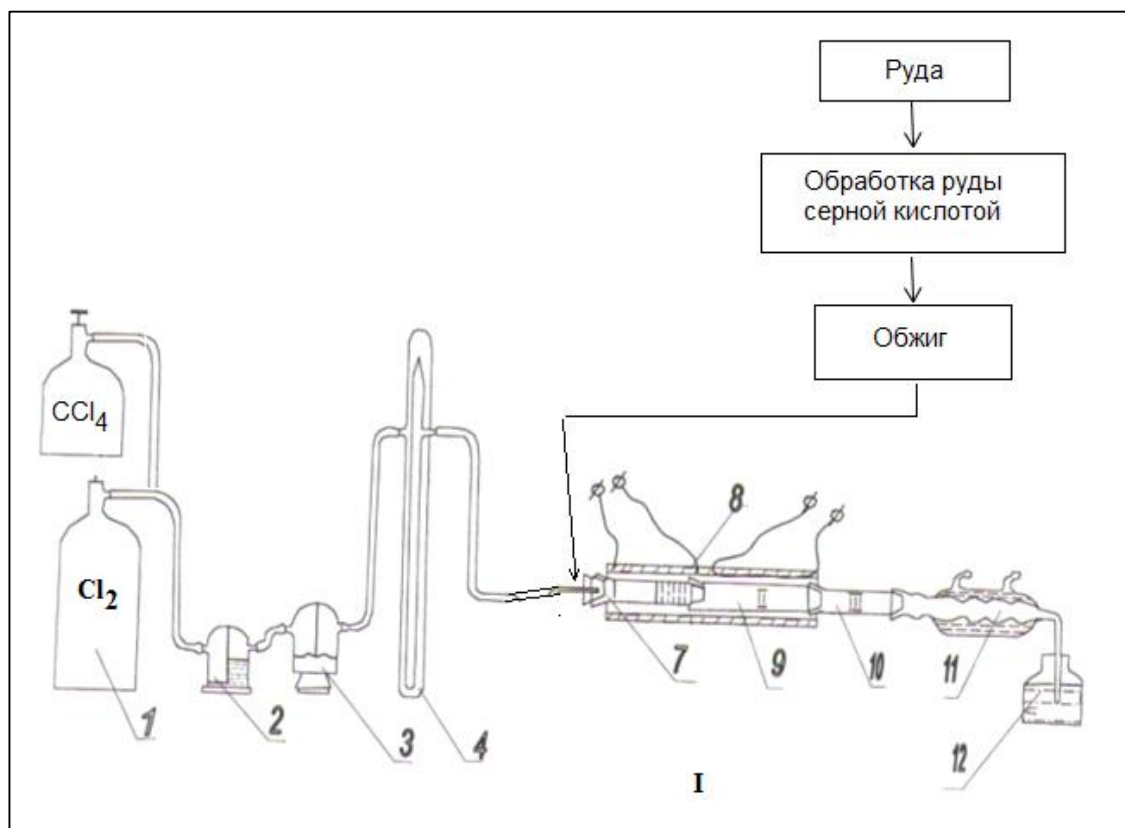


Рисунок 2.1 - Схема установки для изучения хлорирования боросиликатных руд месторождения Ак-Архар (1 - баллон с хлором; 2 - склянка Тищенко для жидких поглотителей (конц. H_2SO_4); 3 - склянка Тищенко для твердых поглотителей; 4 - реометр; 5 - руда; 6 - печь для обжига; 7 - реактор; 8 - электрическая печь; 9 - термопара; 10 - двухсекционная печь; 11 - холодильник; 12 - поглотитель с 10% раствором NaOH).

Навеску исходной боросиликатной руды (или её концентрата) помещали в реактор (7) с асбестовыми прокладками, затем сам реактор помещали в электропечь (8). Изменения температуры в зоне реакции и в самой электропечи регулировались термометром (9).

Поступление газообразного хлора в реактор (7) осуществлялось из его нижней части, далее хлор проходил через навеску боросиликатной руды, где происходило взаимодействие хлора и остатками оксида железа из состава исходной руды.

Продукты, полученные в процессе возгонки, в виде конденсата скапливались в холодной части реактора (7) – выходе из реактора. Улавливание отходящих газов после прохождения после реакции происходило в поглотителе (12), наполненном 10% раствором NaOH.

Процесс хлорирования исходной руды осуществляли в две стадии. Первая стадия, являющаяся подготовительной, представляла собой хлорирование в температурном диапазоне от 400 до 600°C в течение 2-х часов, в результате чего были удалены из состава руды железосодержащие ионы.

Для исходной боросиликатной руды исследован её химический состав (таблица 2.1) и сняты её рентгенограммы с целью выявления минералов, входящих в состав этой руды (рисунок 2.2).

На рентгенограмме, характеризующей исходную боросиликатную руду, достаточно чётко проявлены пики, которые принадлежат следующим минералам: кварцу, кальциту, монтмориллониту, гидрослюда, пироксену (геденбергиту), гранату, гидроборациту, аксиниту, датолиту, данбуриту. Состав пустой породы представлен следующими минералами: кварц, монтмориллонит, гидрослюда, карбонат кальция, гипс.

Таблица 2.1 – Оксиды, входящие в состав исходной боросиликатной руды Ак-Архара

Содержание, мас%	Компоненты												
	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	П.п.п.
	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

Вторая стадия хлорирования была осуществлена после удаления из исходной руды железосодержащих соединений с получением хлорида бора (рисунок 2.3). Вместо поглотителей (2, 3) в схему включали ёмкость, наполненную органическим растворителем (диглимом, тетрагидрофураном или диэтиловым эфиром).

Таким образом, трёххлористый бор получали на установке, в состав которой входили следующие элементы – баллон с хлором (1) был соединён с ёмкостью, из которой подавался CCl_3 , склянка Тищенко для жидких поглотителей (2), реактор (7), термopа (9), холодильник (11), поглотитель, в котором NaOH был заменён на органический растворитель (12). CCl_4 - четырёххлористый углерод использовали, как дополнительный хлорсодержащий агент и как восстановитель.

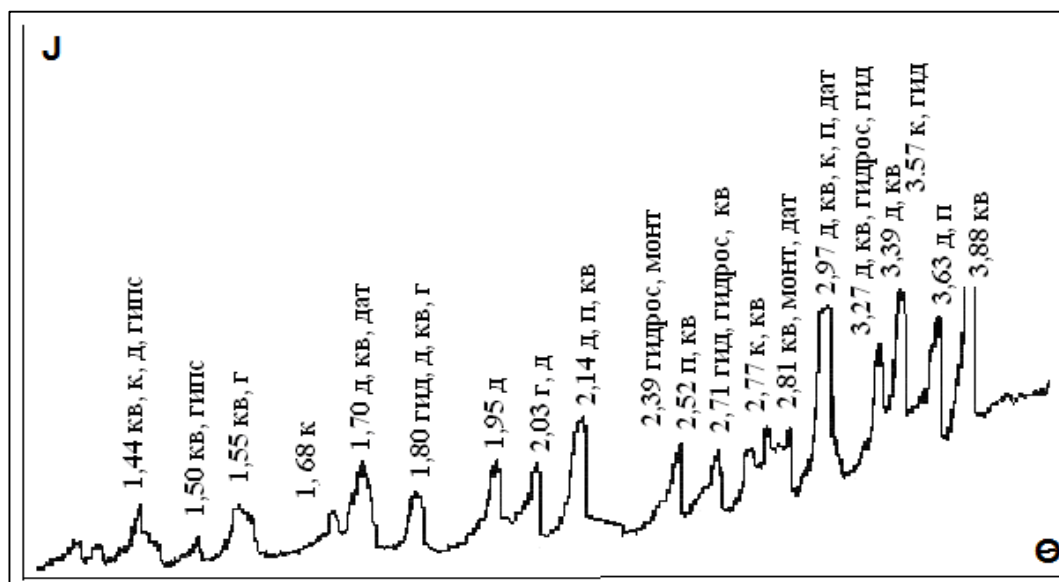


Рисунок 2.2 - Рентгенограмма исходной боросиликатной руды месторождения Ак-Архар: кв – кварц, к – кальцит, г – гранат, д – данбурит, дат – датолит, а – аксинит, п – пироксены, гидрос – гидрослюда, гид – гидроборацит, монт – монтмориллонит.

Приведём некоторые характеристики хлорида бора (BCl_3): это бесцветная подвижная дымящаяся во влажном воздухе жидкость, с $T_{\text{кип.}}$ равной 12.6°C . При гидролизе разлагается на соляную и борную кислоты.

Нами синтез хлорида бора осуществлялся в органических растворителях в нескольких вариантах.

Вариант 1.

100 г боросиликатной руды в течение 1 часа обжигали при $t=600^\circ\text{C}$ с частичным удалением железосодержащих компонентов, затем добавляли H_2SO_4 , далее в течение 2-х часов обрабатывали газообразным хлором с целью полного

удаления железа. при $t=800^{\circ}\text{C}$ с участием тетрахлорметана (CCl_4). В опыте было получено 32.43 г. хлорида бора в растворителе – эфире. Выход конечного продукта - BCl_3 составил 92.0%.

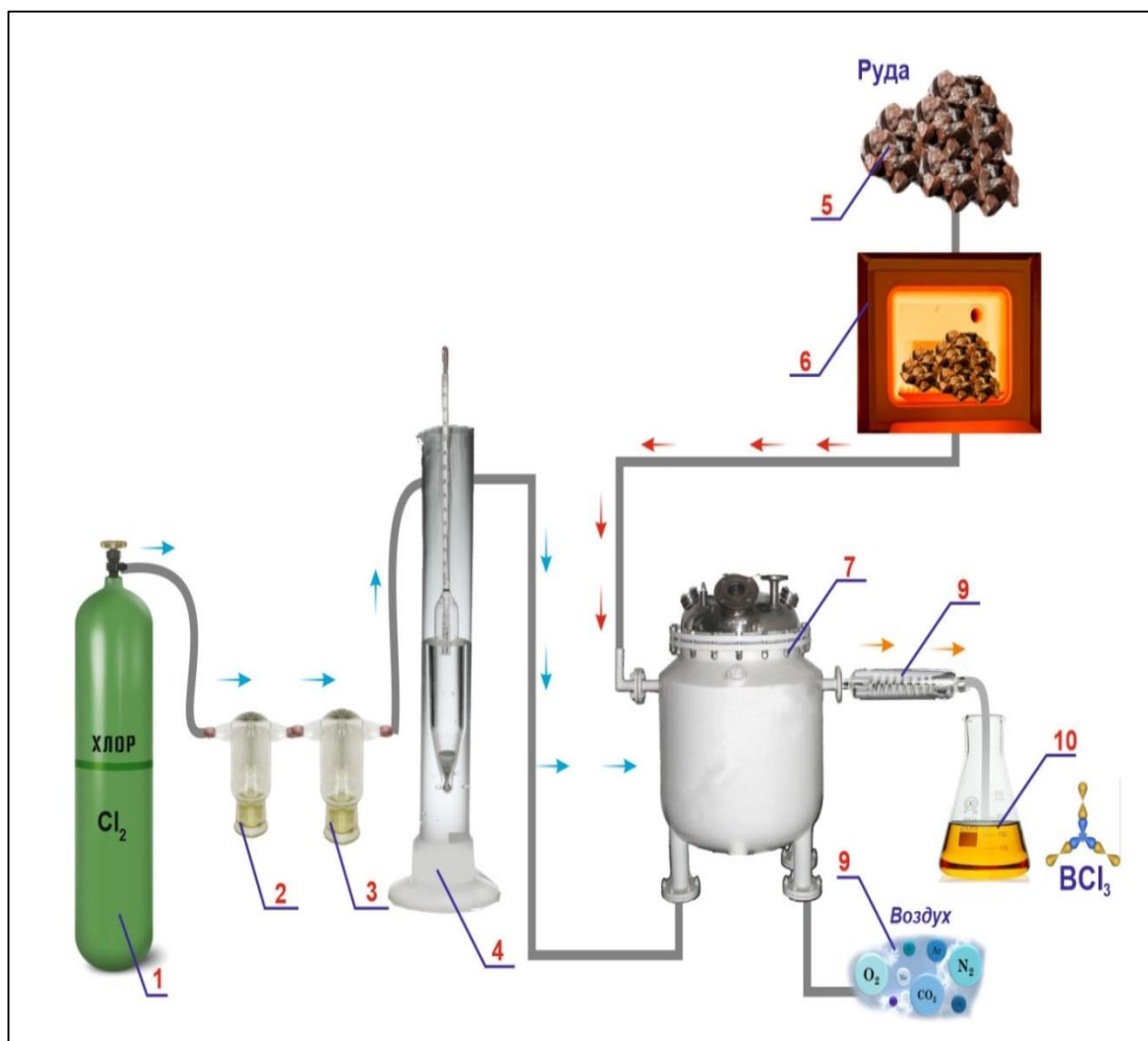


Рисунок 2.3 - Модернизированная установка для получения BCl_3 .

Вариант 2.

20 г боросиликатной руды обжигали аналогично, как в 1 варианте. В опыте было получено 6.22 г. хлорида бора в растворителе – тетрагидрофуране. Выход конечного продукта - BCl_3 составил 90.0%.

Вариант 3.

200 г боросиликатной руды обжигали в течение 1 часа при $t=500^{\circ}\text{C}$, затем удаляли из процесса хлориды железа, хлорировали в течение 1 часа и хлорировали 60 минут. После удаления хлористого железа боросиликатную руду хлори-

ровали при $t=800^{\circ}\text{C}$ с участием тетрахлорметана (CCl_4). В опыте было получено 70.50 г. хлорида бора в растворителе – диглиме.

Все варианты опытов проводились с термообработанной исходной боросиликатной рудой, в которой содержанием оксида бора составляло около 10.4%.

С целью максимального извлечения из боросиликатной руды хлорида бора (BCl_3) нами определялись для процесса хлорирования оптимальные параметры, такие, как t и время хлорирования, содержание восстановителя. Полученные результаты, исходя из пересчёта на B_2O_3 , приводятся на рисунке 2.4.

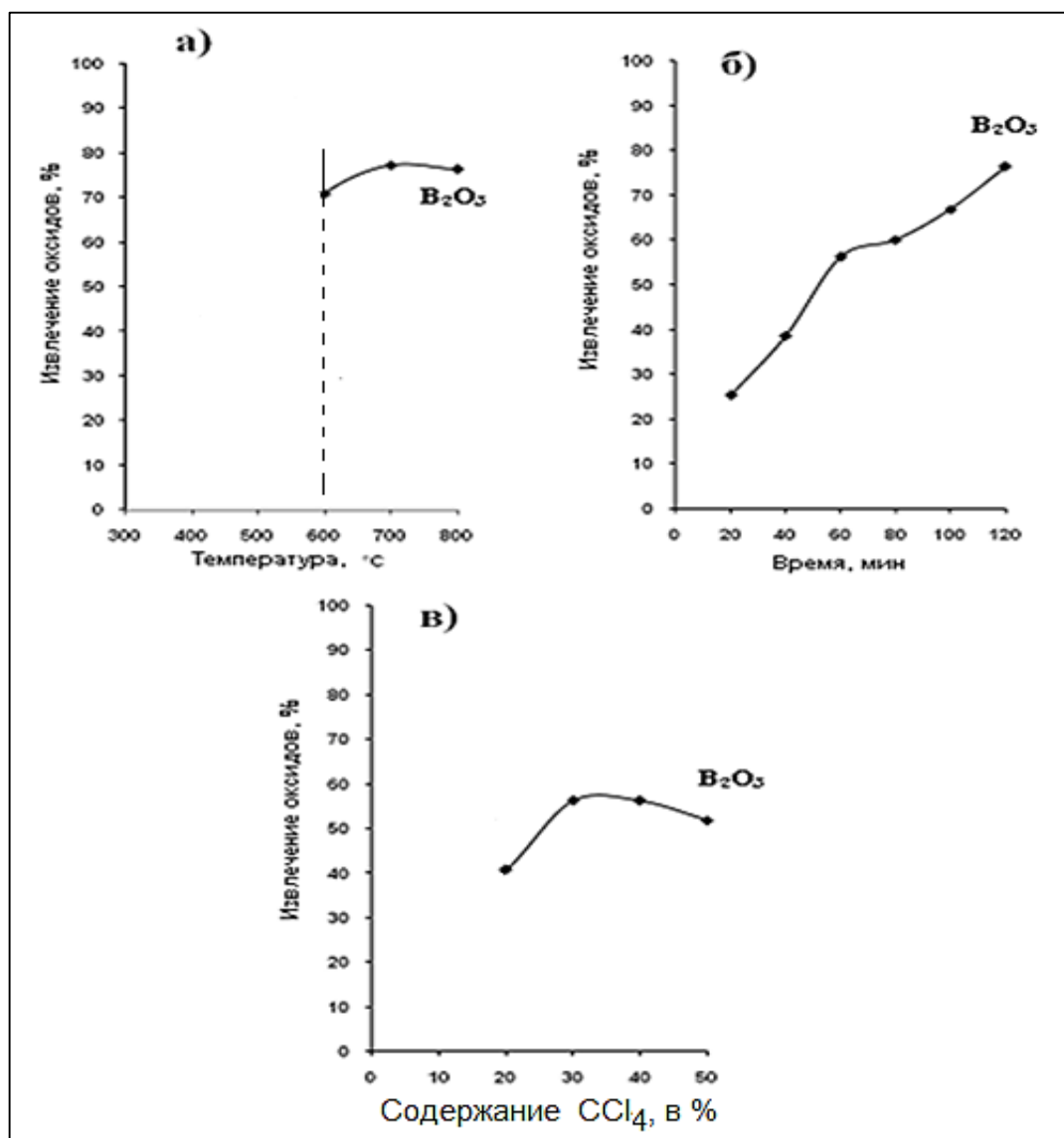


Рисунок 2.4 – Изменение извлечения B_2O_3 в процессе хлорирования боросиликатной руды от: (а) t хлорирования; (б) времени хлорирования; (в) содержания восстановителя - тетрахлорметана (CCl_4).

Таким образом, после проведения процесса хлорирования, определения параметров и анализа полученных данных нами далее определены оптимальные параметры хлорирования боросиликатной руды и извлечения из её состава B_2O_3 : разложение хлором в течение 100 минут при $t=700^\circ C$, содержание восстановителя - тетрахлорметана (CCl_4), введённого в процесс – 30%.

При хлорировании боросиликатной руды основными продуктами разложения руды являются хлориды железа ($FeCl_3$) и хлориды бора (BCl_3), которые представляют собой одни из важнейших химических соединений, используемых в различных отраслях экономики.

Ниже приводим использование BCl_3 и $FeCl_3$ для различных нужд (рисунок 2.5).

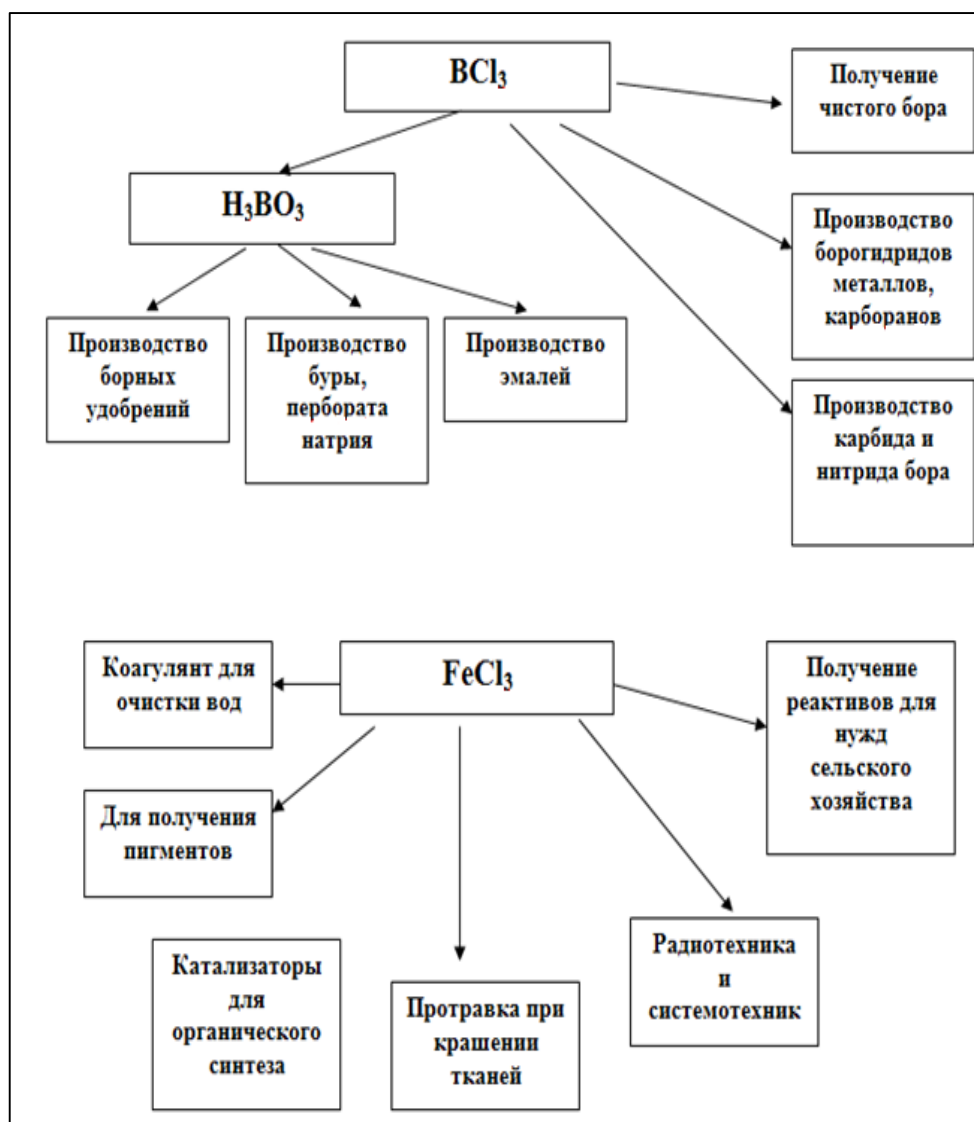


Рисунок 2.5 - Использование BCl_3 и $FeCl_3$ для различных нужд.

2.2. Получение AlCl_3 из нефелиновых сиенитов

Эфираты хлористого алюминия – $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ выгодно получать методом хлорирования из нефелиновых сиенитов, так как хлориды алюминия при $t=800\text{--}900^\circ\text{C}$ и введении в процесс хлорирования восстановителя - тетрахлорметана (CCl_4) возгоняются. В данном процессе отмечается несколько стадий, первая из которых – предварительная очистка нефелиновых сиенитов от железосодержащих соединений, конечная стадия процесса – получение чистого эфирата хлористого алюминия – $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Полученное соединение - эфират хлористого алюминия является исходным продуктом во многих химических технологиях, что видно на рисунке 2.6.

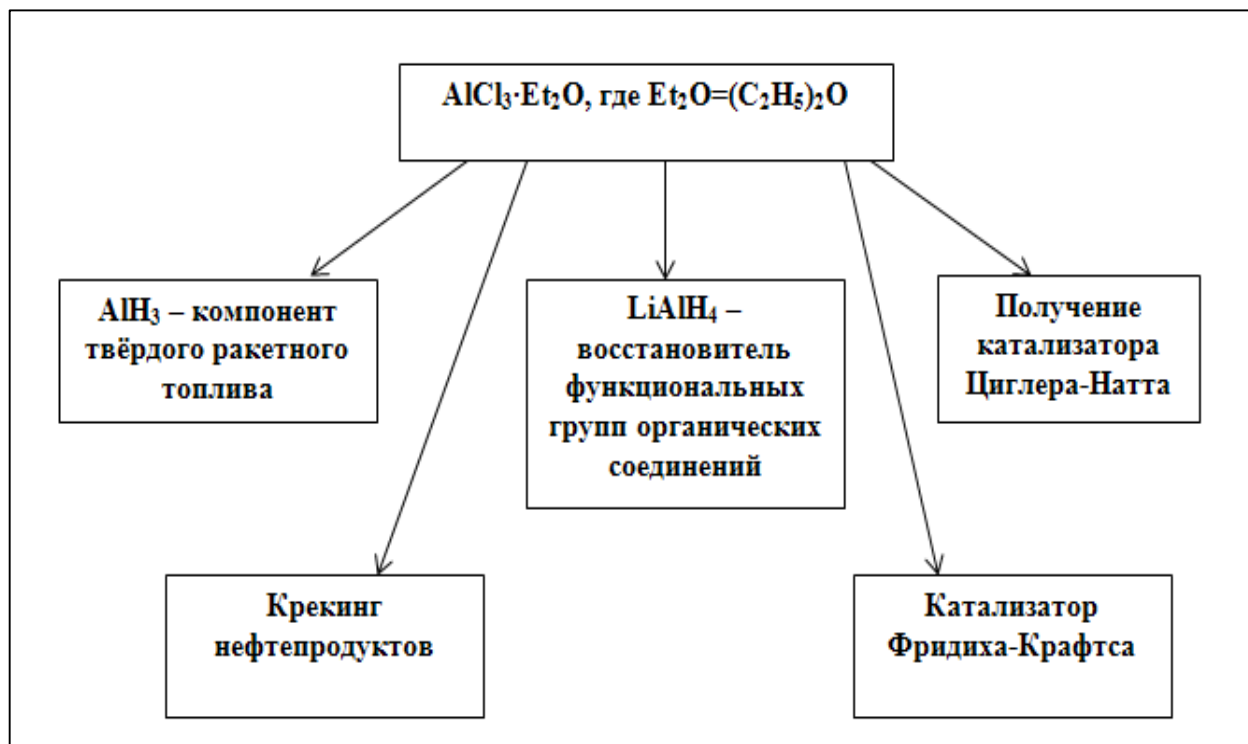


Рисунок 2.6 – Применение эфирата AlCl_3 в различных технологических процессах.

Нами проведена разработка метода хлорирования нефелиновых сиенитов с введением в процесс восстановителя - тетрахлорметана (CCl_4), этот метод реализуется в две стадии. I стадия – удаление из нефелиновых сиенитов железосодержащих соединений (обезжелезивание) – осуществляется с помощью хлорирования хлором (газообразным) при $400\text{--}500^\circ\text{C}$, а на второй стадии - хлорирование

алюмосодержащими минералами нефелиновых сиенитов в присутствии CCl_4 при $700-800^\circ\text{C}$ с получением AlCl_3 .

На рисунке 2.7 представлена установка хлорирования для обезжелезивания нефелиновых сиенитов.

На рисунке 2.8 представлена установка для получения органических растворов AlCl_3 для синтеза энергоёмких веществ.



Рисунок 2.7 - Принципиальная технологическая схема получения FeCl_3 – обезжелезивание.

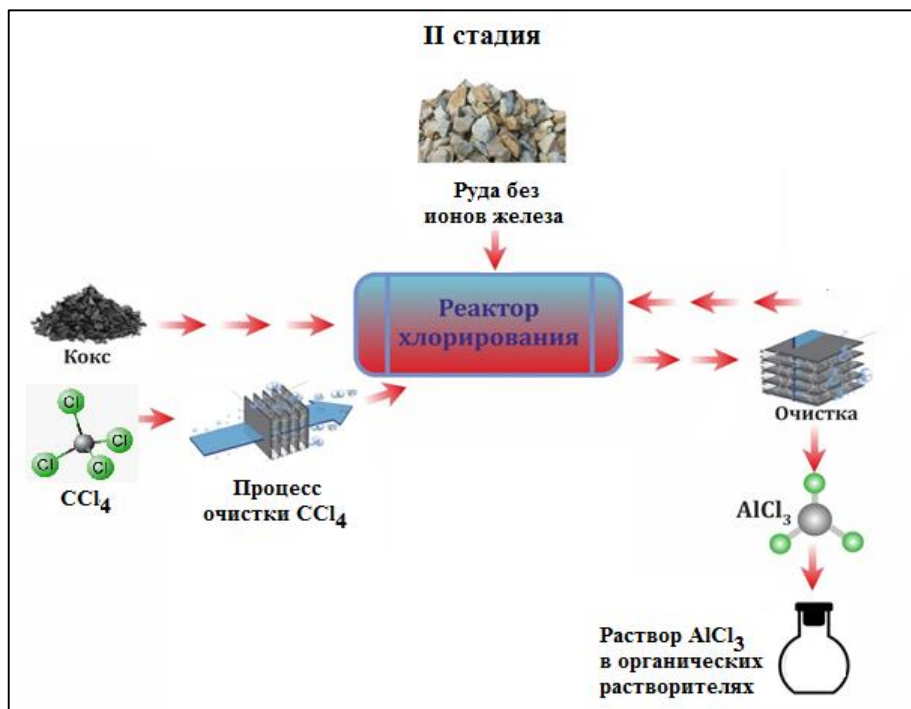


Рисунок 2.8 – Принципиальная технологическая схема получения AlCl_3 в среде органических растворителей.

2.3. Получение хлоридов редкоземельных металлов для синтеза энергоёмких веществ

Нами для получения энергоёмких веществ на основе редкоземельных металлов (РЗМ) проведён процесс хлорирования оксидов РЗМ при температуре 500-700°C.

Источником получения хлоридов РЗМ служили отходы урановой промышленности. Нами анализирован элементный состав отходов хвостохранилища Табошар (г. Бустон) и «Карта 1-9» и определено, что в данных отходах содержится до 0.3% РЗМ (таблица 2.2).

Таблица 2.2 - Элементный состав отходов хвостохранилища Табошар г. Бустон и «Карта 1-9»

Sample: Karta 1-9. 1				
Wed 2/07/2007 at 12:37:34 PM				
Method Name: LLNL U ₃ O ₈ Method- Film				
Analyte	Mean (%)	ASD (%)	Tajik (%)	Error (%)
1	2	3	4	5
Na	0.82	0.03	0.30	174.00
Mg	0.76	0.01	0.75	1.92
Al	6.02	0.01	5.30	13.60
Si	31.15	0.01	27.80	12.06
P	0.04	0.00	0.04	-0.90
S	0.72	0.0	-	-
Cl	0.00	0.00	-	-
K	2.97	0.01	1.16	156.37
Ca	4.83	0.01	3.70	30.47
Sc	0.01	0.0	-	-
Ti	0.20	0.00	0.19	4.71
V	0.00	0.00	-	-
Cr	0.05	0.00	-	-
Mn	0.36	0.00	0.83	-57.11
Fe	3.37	0.00	2.70	24.69
Co	0.00	0.00	-	-
Ni	0.00	0.00	-	-

1	2	3	4	5
Cu	0.02	0.00	-	-
Zn	0.02	0.00	-	-
Ga	0.01	0.00	-	-
Ge	0.00	0.00	-	-
As	0.06	0.00	-	-
Se	0.00	0.00	-	-
Br	0.00	0.00	-	-
Rb	0.02	0.00	-	-
Sr	0.03	0.00	-	-
Y	0.00	0.00	-	-
Zr	0.03	0.00	-	-
Sm	0.00	0.00	-	-
Eu	0.18	0.00	-	-
Gd	0.00	0.00	-	-
Tb	0.00	0.00	-	-
Dy	0.00	0.00	-	-
Ho	0.07	0.00	-	-
Tm	0.06	0.00	-	-
Yb	0.05	0.00	-	-
Lu	0.00	0.00	-	-
Hf	0.00	0.00	-	-
Ta	0.00	0.00	-	-
W	0.00	0.00	-	-
Re	0.07	0.00	-	-
Os	0.00	0.00	-	-
Ir	0.00	0.00	-	-
Pt	0.00	0.00	-	-
Au	0.00	0.00	-	-
Hg	0.00	0.00	-	-
Tl	0.01	0.00	-	-
Pb	0.13	0.00	-	-
Bi	0.00	0.00	-	-
Th	0.00	0.00	-	-
U ₃ O ₈	0.01	0.00	-	-

Sample: Karta 1-9. 2				
Wed 2/07/2007 at 2:21:46 PM				
Method Name: LLNL U ₃ O ₈ Method-Film				
Analyte	Mean (%)	ASD (%)	Tajik (%)	Error (%)
1	2	3	4	5
Na	0.76	0.03	0.56	35.32
Mg	1.33	0.02	0.92	44.15
Al	6.22	0.01	5.20	19.71
Si	26.10	0.01	21.73	20.09
P	0.08	0.00	0.07	10.04
S	1.32	0.00	-	-
Cl	0.03	0.00	-	-
K	2.47	0.01	0.78	216.45
Ca	8.16	0.01	5.90	38.35
Sc	0.01	0.00	-	-
Ti	0.30	0.00	0.25	19.08
V	0.00	0.00	-	-
Cr	0.00	0.00	-	-
Mn	0.28	0.00	0.83	-66.74
Fe	5.53	0.00	3.80	45.44
Co	0.00	0.00	-	-
Ni	0.00	0.00	-	-
Cu	0.04	0.00	-	-
Zn	0.04	0.00	-	-
Ga	0.01	0.00	-	-
Ge	0.00	0.00	-	-
As	0.09	0.00	-	-
Se	0.00	0.00	-	-
Br	0.00	0.00	-	-
Rb	0.02	0.00	-	-
Sr	0.04	0.00	-	-
Y	0.01	0.00	-	-
Zr	0.03	0.00	-	-
Sm	0.00	0.00	-	-
Eu	0.24	0.01	-	-

1	2	3	4	5
Gd	0.00	0.00	-	-
Tb	0.00	0.00	-	-
Dy	0.00	0.00	-	-
Ho	0.06	0.00	-	-
Tm	0.06	0.00	-	-
Yb	0.04	0.00	-	-
Lu	0.00	0.00	-	-
Hf	0.00	0.00	-	-
Ta	0.00	0.00	-	-
W	0.00	0.00	-	-
Re	0.08	0.00	-	-
Os	0.00	0.00	-	-
Ir	0.00	0.00	-	-
Pt	0.01	0.00	-	-
Au	0.00	0.00	-	-
Hg	0.00	0.00	-	-
Tl	0.01	0.00	-	-
Pb	0.15	0.00	-	-
Bi	0.01	0.00	-	-
Th	0.00	0.00	-	-
U ₃ O ₈	0.16	0.00	-	-
Sample: Karta 1-9. 3				
Thu 2/07/2007 at 4:05:06 PM				
Method Name: LLNL U ₃ O ₈ Method-Film				
Analyte	Mean (%)	ASD (%)	Tajik (%)	Error (%)
Na	0.79	0.04	0.34	133.23
Mg	1.35	0.02	1.20	12.75
Al	5.18	0.01	4.40	17.84
Si	24.17	0.01	20.57	17.48
P	0.06	0.00	0.06	-2.50
S	1.24	0.00	-	-
Cl	0.01	0.00	-	-
K	1.82	0.01	0.78	133.19
Ca	12.08	0.01	9.10	32.78

1	2	3	4	5
Sc	0.02	0.00	-	-
Ti	0.26	0.00	0.21	21.47
V	0.01	0.00	-	-
Cr	0.01	0.00	-	-
Mn	0.53	0.00	2.72	-80.63
Fe	6.40	0.00	5.10	25.58
Co	0.00	0.00	-	-
Ni	0.00	0.00	-	-
Cu	0.03	0.00	-	-
Zn	0.00	0.00	-	-
Ga	0.01	0.00	-	-
Ge	0.00	0.00	-	-
As	0.06	0.00	-	-
Se	0.00	0.00	-	-
Br	0.01	0.00	-	-
Rb	0.02	0.00	-	-
Sr	0.05	0.00	-	-
Y	0.01	0.00	-	-
Zr	0.03	0.00	-	-
Sm	0.00	0.00	-	-
Eu	0.47	0.01	-	-
Gd	0.00	0.00	-	-
Tb	0.00	0.00	-	-
Dy	0.00	0.00	-	-
Ho	0.09	0.00	-	-
Tm	0.08	0.00	-	-
Yb	0.06	0.00	-	-
Lu	0.00	0.00	-	-
Hf	0.00	0.00	-	-
Ta	0.00	0.00	-	-
W	0.00	0.00	-	-
Re	0.10	0.00	-	-
Os	0.00	0.00	-	-
Ir	0.00	0.00	-	-

1	2	3	4	5
Pt	0.01	0.00	-	-
Au	0.00	0.00	-	-
Hg	0.00	0.00	-	-
Tl	0.01	0.00	-	-
Pb	0.17	0.00	-	-
Bi	0.00	0.00	-	-
Th	0.00	0.00	-	-
U ₃ O ₈	0.06	0.00	-	-
Sample: Taboshar I-II. 1				
Wed 2/07/2007 at 9:15:22 PM				
Method Name: LLNL U ₃ O ₈ Method-Film				
Analyte	Mean (%)	ASD (%)	Tajik (%)	Error (%)
Na	0.82	0.02	1.60	-48.74
Mg	0.37	0.01	0.30	22.09
Al	6.51	0.01	6.04	7.79
Si	33.57	0.01	31.54	6.43
P	0.04	0.00	0.02	56.11
S	0.37	0.00	-	-
Cl	0.01	0.00	-	-
K	4.29	0.01	3.00	42.90
Ca	1.85	0.00	0.90	105.78
Sc	0.00	0.00	-	-
Ti	0.22	0.00	0.16	35.42
V	0.00	0.00	-	-
Cr	0.00	0.00	-	-
Mn	0.11	0.00	0.16	-32.29
Fe	2.49	0.00	1.04	139.58
Co	0.00	0.00	-	-
Ni	0.00	0.00	-	-
Cu	0.03	0.00	-	-
Zn	0.08	0.00	-	-
Ga	0.01	0.00	-	-
Ge	0.00	0.00	-	-
As	0.05	0.00	-	-

1	2	3	4	5
Se	0.00	0.00	-	-
Br	0.00	0.00	-	-
Rb	0.04	0.00	-	-
Sr	0.02	0.00	-	-
Y	0.01	0.00	-	-
Zr	0.06	0.00	-	-
Sm	0.00	0.00	-	-
Eu	0.10	0.00	-	-
Gd	0.00	0.00	-	-
Tb	0.00	0.00	-	-
Dy	0.00	0.00	-	-
Ho	0.02	0.00	-	-
Tm	0.02	0.00	-	-
Yb	0.02	0.00	-	-
Lu	0.00	0.00	-	-
Hf	0.00	0.00	-	-
Ta	0.00	0.00	-	-
W	0.00	0.00	-	-
Re	0.06	0.00	-	-
Os	0.00	0.00	-	-
Ir	0.00	0.00	-	-
Pt	0.00	0.00	-	-
Au	0.00	0.00	-	-
Hg	0.00	0.00	-	-
Tl	0.01	0.00	-	-
Pb	0.09	0.00	-	-
Bi	0.00	0.00	-	-
Th	0.00	0.00	-	-
U ₃ O ₈	0.03	0.00	-	-
Sample: Taboshar I-II. 3				
Thu 2/08/2007 at 12:42:53 AM				
Method Name: LLNL U ₃ O ₈ Method-Film				
Analyte	Mean (%)	ASD (%)	Tajik (%)	Error (%)
Na	0.57	0.03	1.60	-64.15

1	2	3	4	5
Mg	0.97	0.01	0.87	10.94
Al	8.84	0.01	9.55	-7.42
Si	23.08	0.01	19.91	15.90
P	0.11	0.00	0.10	16.11
S	1.23	0.00	-	-
Cl	0.00	0.00	-	-
K	3.75	0.01	3.00	25.01
Ca	5.39	0.01	4.00	34.71
Sc	0.02	0.00	-	-
Ti	0.22	0.00	0.19	16.11
V	0.00	0.00	-	-
Cr	0.00	0.00	-	-
Mn	0.44	0.00	0.42	5.05
Fe	8.20	0.00	5.20	57.61
Co	0.00	0.00	-	-
Ni	0.00	0.00	-	-
Cu	0.05	0.00	-	-
Zn	0.10	0.00	-	-
Ga	0.02	0.00	-	-
Ge	0.01	0.00	-	-
As	0.21	0.00	-	-
Se	0.00	0.00	-	-
Br	0.02	0.00	-	-
Rb	0.04	0.00	-	-
Sr	0.03	0.00	-	-
Y	0.02	0.00	-	-
Zr	0.04	0.00	-	-
Sm	0.00	0.00	-	-
Eu	0.45	0.01	-	-
Gd	0.00	0.00	-	-
Tb	0.00	0.00	-	-
Dy	0.00	0.00	-	-
Ho	0.07	0.00	-	-
Tm	0.09	0.00	-	-

1	2	3	4	5
Yb	0.06	0.00	-	-
Lu	0.00	0.00	-	-
Hf	0.00	0.00	-	-
Ta	0.00	0.00	-	-
W	0.00	0.00	-	-
Re	0.30	0.00	-	-
Os	0.00	0.00	-	-
Ir	0.00	0.00	-	-
Pt	0.03	0.00	-	-
Au	0.00	0.00	-	-
Hg	0.00	0.00	-	-
Tl	0.03	0.00	-	-
Pb	0.46	0.00	-	-
Bi	0.01	0.00	-	-
Th	0.00	0.00	-	-
U ₃ O ₈	0.05	0.00	-	-

Sample: Taboshar IV. 1

Thu 2/08/2007 at 5:55:04 AM

Method Name: LLNL U₃O₈ Method-Film

Analyte	Mean (%)	ASD (%)	Tajik (%)	Error (%)
Na	0.04	0.0	0.40	-90.57
Mg	0.81	0.02	0.66	22.47
Al	4.65	0.01	5.15	-9.61
Si	13.18	0.01	17.76	-25.79
P	0.14	0.00	0.05	164.58
S	4.88	0.00	-	-
Cl	0.00	0.00	-	-
K	2.01	0.01	2.30	-12.76
Ca	23.80	0.02	11.80	101.66
Sc	0.01	0.00	-	-
Ti	0.22	0.00	0.14	55.60
V	0.00	0.00	-	-
Cr	0.01	0.00	-	-
Mn	0.28	0.00	0.33	-14.88
Fe	6.07	0.00	2.78	118.38

1	2	3	4	5
Co	0.00	0.00	-	-
Ni	0.00	0.00	-	-
Cu	0.04	0.00	-	-
Zn	0.07	0.00	-	-
Ga	0.01	0.00	-	-
Ge	0.00	0.00	-	-
As	0.06	0.00	-	-
Se	0.00	0.00	-	-
Br	0.00	0.00	-	-
Rb	0.03	0.00	-	-
Sr	0.04	0.00	-	-
Y	0.00	0.00	-	-
Zr	0.02	0.00	-	-
Sm	0.00	0.00	-	-
Eu	0.27	0.01	-	-
Gd	0.00	0.00	-	-
Tb	0.00	0.00	-	-
Dy	0.00	0.00	-	-
Ho	0.04	0.00	-	-
Yb	0.04	0.00	-	-
Lu	0.00	0.00	-	-
Hf	0.00	0.00	-	-
Ta	0.00	0.00	-	-
W	0.00	0.00	-	-
Re	0.07	0.00	-	-
Os	0.00	0.00	-	-
Ir	0.00	0.00	-	-
Pt	0.00	0.00	-	-
Au	0.00	0.00	-	-
Hg	0.00	0.00	-	-
Tl	0.00	0.00	-	-
Pb	0.07	0.00	-	-
Bi	0.00	0.00	-	-
Th	0.00	0.00	-	-
U ₃ O ₈	0.01	0.00	-	-

Выбор отходов урановых отходов хвостохранилища Табошар (г. Бустон) и «Карта 1-9» и определяются тем, что в их составе находится значительное количество соединений Si, Al, Fe и Ca и очень низкие содержания (сотые доли процентов) редкоземельных металлов.

В [228] разработан гидрометаллургический метод получения РЗМ из технологически стойких руд. Согласно данному методу, навеску стойкой руды измельчают, помещают в ёмкость с азотистой кислотой, комплексообразователями для РЗМ и раствором галогеновых кислот, ёмкость герметизируют и проводят процесс с контролем в реакционной смеси pH, параллельно вводя в ёмкость кислород для окисления с целью максимального извлечения из состава руды РЗМ. Редкоземельные металлы в данном процессе выделяются в виде маточного раствора, из которого затем извлечение индивидуальных РЗМ производят известными способами.

Недостатками этого способа является использование дорогостоящего и достаточно сложного оборудования, из-за чего данный метод является финансово затратным.

Известен также способ переработки фосфополугидрата с получением концентрата РЗМ [229]. Согласно этому методу, вначале проводится обработка фосфополугидрата водным раствором с содержанием ионов фтора. Далее проводят разложение серной кислотой, при этом происходит вытеснение и отделение от водного раствора ионов фтора, происходит переход РЗМ и различных примесей в продуктивный раствор и формирование слоя насыщенного серной кислотой фосфополугидрата. Далее для удаления остаточной серной кислоты фосфополугидрат промывают водой с получением чистого и раствора серной кислоты. Полученный чистый фосфополугидрат нейтрализуют с использованием кальцийсодержащих реагентов и на выходе получают гипсовый продукт. РЗМ и примеси из продуктивного раствора выщелачивают сорбцией сульфоксидного катионита с получением бедного сернокислого раствора, затем из насыщенного катионита десорбируют РЗМ и примеси, обрабатывая раствор насыщенного катионита жидким сульфатом аммония, получают десорбат, из которого методом осаждения аммо-

нийсодержащими осадителями в несколько стадий осаждают РЗМ и примеси, затем отделяют РЗМ от примесей [229].

Известен также способ получения урана и суммы РЗМ при сернокислотном выщелачивании урановых руд. В технологическом процессе продуктивные урансодержащие растворы очищают от железа, алюминия, кремния и фосфора с осаждением щелочи при pH 4,0-4,5. Далее при электрохимической активации маточного раствора осаждают уран. Осветлённый раствор предполагается направить на осаждение урана, алюминия и РЗМ при pH 8.5-9.5, причём осадок в дальнейшем перерастворяется в растворе серной кислоты. Путём термогидролиза раствор очищается от алюминия и кремния, а уран осаждается пероксидом водорода с дальнейшим получением закиси-окиси. Маточник пероксидного осаждения урана направляется на оксалатное осаждение РЗМ с получением коллективного концентрата [230].

В указанном способе приводится комплексная технология переработки урансодержащих руд. Однако организация попутной добычи РЗМ согласно этому способу на действующих уранодобывающих предприятиях приведёт к масштабному изменению аппаратурно-технологической цепи и, соответственно, значительным финансовым потокам.

В [231] разработан и применялся метод, основанный на кислотном выщелачивании из каменноугольной золы чистого скандия. В этом методе каменноугольная зола вскрывалась растворами щелочи, далее полученный плав обрабатывался 18% HCl с дальнейшим ионообменным концентрированием и осаждением гидроксидов скандия $\text{Sc}(\text{OH})_3$.

Данный способ является рентабельным, но не лишён некоторых недостатков, одним из которых является необходимость разделения золы и алюминия, что достигается введением в процесс дополнительной стадии - предварительного спекания щёлочи с золой. Это, в свою очередь, вызывает дополнительный расход щёлочи, являющейся дорогостоящим реагентом, кроме того, для этого необходимо дополнительное оборудование – плавильные печи. Кроме того, с использованием данного метода достигается низкое извлечение скандия, всего около 65%.

Известен способ извлечения суммы РЗМ при сернокислотном выщелачивании урановых руд [232]. Способ включает в себя сорбцию РЗМ на сильнокислотном макропористом сульфокатионите со степенью сшивки 10-42% с получением насыщенного по РЗМ ионита; десорбцию РЗМ маточным раствором осаждения РЗМ, прошедшим корректировку по содержанию нитрата аммония до концентрации 500-700 и азотной кислоты до концентрации 5-20 г/дм³, отмывку ионита технической водой и возвращение его на операцию сорбции, осаждение гидроксидов РЗМ из десорбата водным или газообразным аммиаком путём доведения pH до 8-9, сгущения, фильтрацию и промывку осадка гидроксидов РЗМ с использованием осветительных растворов сгущения и маточного раствора фильтрации для приготовления обратного десорбента.

Недостатком указанного способа является относительно низкая (~75%) сквозная степень извлечения РЗМ в конечный продукт, а также высокое содержание примесей, в частности железа, в получаемом концентрате.

Технической проблемой, на решение которой направлено заявленное изобретение, является создание способа извлечения РЗМ из отходов урановой промышленности при сернокислотном выщелачивании отходов с более высокой степенью извлечения РЗМ и пониженным содержанием примесей.

Техническая проблема решена путём создания способа извлечения РЗМ сернокислотным выщелачиванием из отходов урановой промышленности.

Хвостовой материал подвергается репульпации и растворению в серной кислоте при дальнейшей сорбции РЗМ. Затем осаждение концентрата РЗМ из десорбата, в котором согласно изобретению, возвратный раствор сорбции РЗМ пропускают через сорбент катионит, последовательно осуществляют десорбцию примесей раствором серной кислоты и десорбцию РЗМ раствором сульфата аммония с разделением десорбата РЗМ на товарную и хвостовую фракции.

Решению технической проблемы также способствует то, что десорбцию РЗМ проводят раствором с концентрацией сульфата аммония 300-400 г/л, приготовленного на основе хвостовой фракции десорбата и маточника осаждения первичного концентрата.

Сущность предлагаемого способа заключается в следующем:

- сернокислый раствор, содержащий 0,025-0,030 г/дм³ по сумме РЗМ, направляется на сорбцию РЗМ со скоростью 5 об/час;
- сорбция проходит в течение 20-40 часов, что обеспечивает извлечение 94-98% РЗМ.

В качестве сорбента применяют специфический сорбент на основе микрогеля, который эффективно сорбирует РЗМ [123].

После сорбции в течение 20-40 часов в динамическом режиме сорбент сжигают и растворяют в H₂SO₄, затем из сернокислых растворов путём испарения получают сульфаты РЗМ.

Вариант 1.

Для осуществления заявляемого способа использовался микрогель на основе пектиновых полисахаридов, полученных из корзинки подсолнечника, с размерами частиц до 0,4 мм, полученный по следующей методике.

Высохшие измельчённые корзинки подсолнечника помещают в колбу, заливают раствором соляной кислоты со значением pH=1.2 в гидромодуле в соотношении 1:10, соответственно. Смесь нагревают при температуре 40-50°C некоторое время для набухания и устанавливают мешалку для перемешивания. Экстракцию проводят при температуре 85°C в водяной бане при скорости вращения мешалки 2500 об/мин в течение 0,5 часов. После завершения экстракции полученную смесь пропускают через полиамидный фильтр. Для полного отделения компонентов, оставшихся на фильтре – клеточной стенке, трёхкратно промывают кипячёной дистиллированной водой и сушат при комнатной температуре для определения выхода продукта. Полученный раствор разделяют по отдельным фракциям: микрогель, пектиновые вещества и олигосахариды. После охлаждения, полученный раствор – гидролизат нейтрализуют аммиаком до pH=3.5-4. При этом первый компонент, содержащийся в растворе – микрогель выпадает в осадок, так как он является нерастворимым компонентом в нейтральных и слабокислых средах. Микрогель отделяют центрифугированием при скорости вращения 5000 об/мин в

течение 0.5 часов. Полученную массу геля для очищения от балластных веществ и красителей трижды промывают этиловым спиртом, фильтруют и сушат.

Вариант 2.

Метод разделения РЗМ щелочным способом широко применяется для выделения лантана из суммы РЗМ, для первичного обогащения слабо растворимых РЗМ иттриевой подгруппы и для очистки иттрия от металлов, входящих в состав иттриевых концентратов.

2.4. Синтез энергоёмких веществ на основе бора и алюминия с использованием исходных веществ, полученных через минеральное сырьё

2.4.1. Получение борогидрида лития

Синтез борогидридов Li и Na осуществляли через эфират трёххлористого бора – BCl_3 , который был предварительно получен в соответствии со схемой (рисунк 2.3), и гидрид лития.

Борогидрид лития (LiBH_4) был получен по технологической схеме, разработанной нами и приведённой на рисунке 2.9.

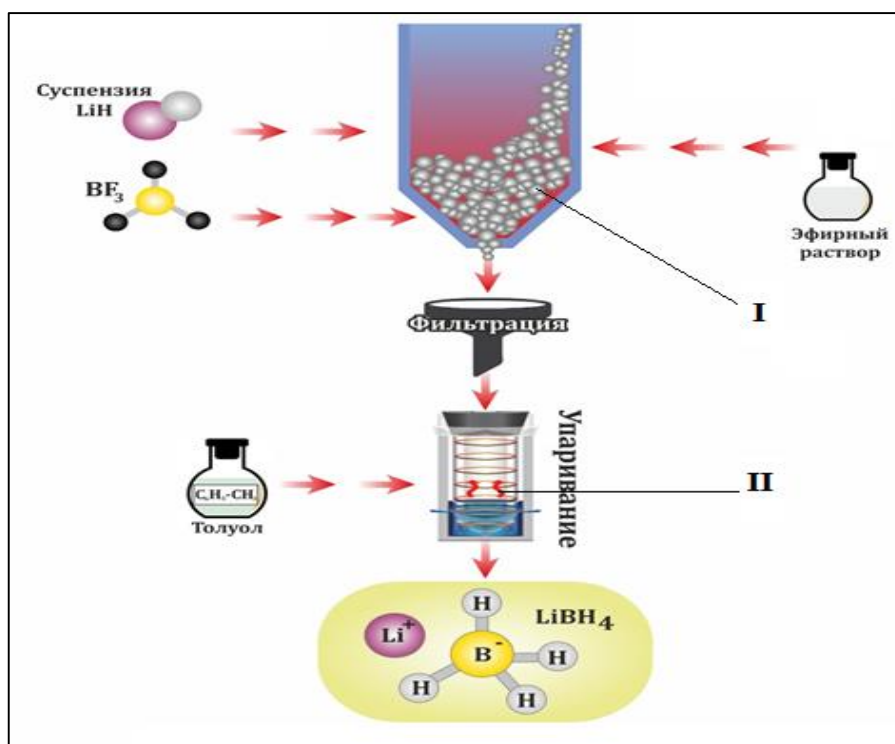
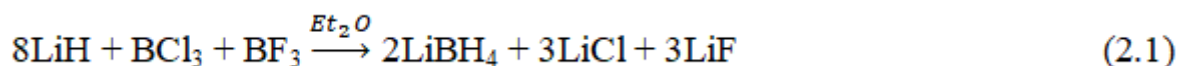


Рисунок 2.9 - Технологическая схема для синтеза LiBH_4 - борогидрида лития.

Синтез борогидрида лития осуществляли из исходных соединений - гидрида лития и эфирата трёххлористого бора – BCl_3 согласно реакции:



Протекание реакции (2.1) обуславливается хорошей растворимостью исходных соединений BCl_3 и BF_3 , а также конечного продукта LiBH_4 в среде эфира, кроме того, определено энергией сольватации конечного продукта – борогидрида лития.

Для гидрида лития (химически чистого) предварительно был проведён анализ на содержание Li и гидридного водорода. В соответствии с результатами анализа, чистота LiH составляла $>98\%$.

Синтез и кристаллизацию борогидрида лития проводили, используя экспериментальную установку, схематически приведённую на рисунке 2.9. Как видно из рисунка 2.9, в состав установки входит реактор (I) и кристаллизатор (II).

Трёххлористый бор (BCl_3) получали с использованием капельной воронки. Перед синтезом предварительно загружали инициатор синтеза LiBH_4 и эфирную суспензию гидрида лития.

Для синтеза и кристаллизации борогидрида лития с целью поддержания определённого режима температуры была проведена разработка системы терморегуляции, включающая термостат, термометры сопротивления, терморегуляторы и блоки температурного программирования.

После осуществления в реакторе (I) синтеза LiBH_4 , непрерывно в течение 1.5 часа в растворе проводили контроль содержания хлора. При отсутствии хлора проводили перекачивание раствора в кристаллизатор (II), в котором при добавлении органических растворителей толуола или бензола осуществлялась кристаллизация LiBH_4 .

Для проведения типичного эксперимента было взято 10 г LiH и раствор эфира, с содержанием 100 г $\text{BCl}_3 : \text{BF}_3$. В эксперименте было получено 103,5 г $\text{LiBH}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

2.4.2. Получение из боросиликатного стекла борогидридов натрия

Известно, что от других борогидридов NaBH_4 выгодно отличается тем, что в его составе можно проводить направленное восстановление одних функциональных групп, не затрагивая другие функциональные группы, это свойство борогидрида натрия широко применяется в тонком органическом синтезе, особенно в химико-фармацевтической промышленности. NaBH_4 используется в целлюлозно-бумажном производстве для варки сульфатной целлюлозы и при её отбелке. Борогидрид натрия широко применяется в химическом анализе и для разделения сходных элементов. NaBH_4 также используют в процессах получения плёночных покрытий и полупроводниковых материалов. Борогидрид натрия обладает значительной энергетической ёмкостью, что позволяет использовать его, как один из компонентов в составе твёрдого ракетного топлива.

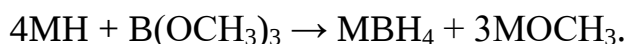
Сущность изобретения заключается в том, что боросиликатное стекло получают по методу [233]. Затем стекло помещают в реактор и проводят гидрирование при температуре $300\text{--}500^\circ\text{C}$ и давлении водорода 2-4 ат. с подачей металлического натрия в течение 1-2 ч, затем спёк переносят в экстрактор и обрабатывают органическим растворителем (тетрагидрофураном, диглимом) при $70\text{--}100^\circ\text{C}$. Затем из органических растворителей получают NaBH_4 .

Известен способ получения бороводородов элементов I A группы ТХЭ путём взаимодействия бинарного гидрида с дибораном [52]



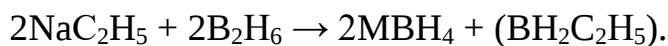
в среде органических растворителей. Однако при этом используется дорогое и токсичное вещество диборан.

Известен также способ взаимодействия бинарного гидрида натрия с метилборатом [64] при высоких температурах:



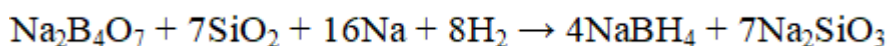
Однако таким методом получить чистые бороводороды элементов I A группы ТХЭ не удаётся.

Известен способ получения MBH_4 взаимодействием этилметалла с дибораном [4]:



Однако по этому способу также нельзя получить чистые MBH_4 .

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату является способ получения NaBH_4 по [234], взаимодействием буры, металлического натрия и диоксида кремния с водородом при давлении 3.0 атмосферы и $t=450-500^\circ\text{C}$ согласно следующему уравнению:



с выходом 90% при экстракции жидким аммиаком по схеме (рисунок 2.10).

Известный способ имеет ряд недостатков:

- необходимо получить несколько компонентов для искусственного боросиликата;
- сложная технологическая схема;
- применение токсичного жидкого аммиака.

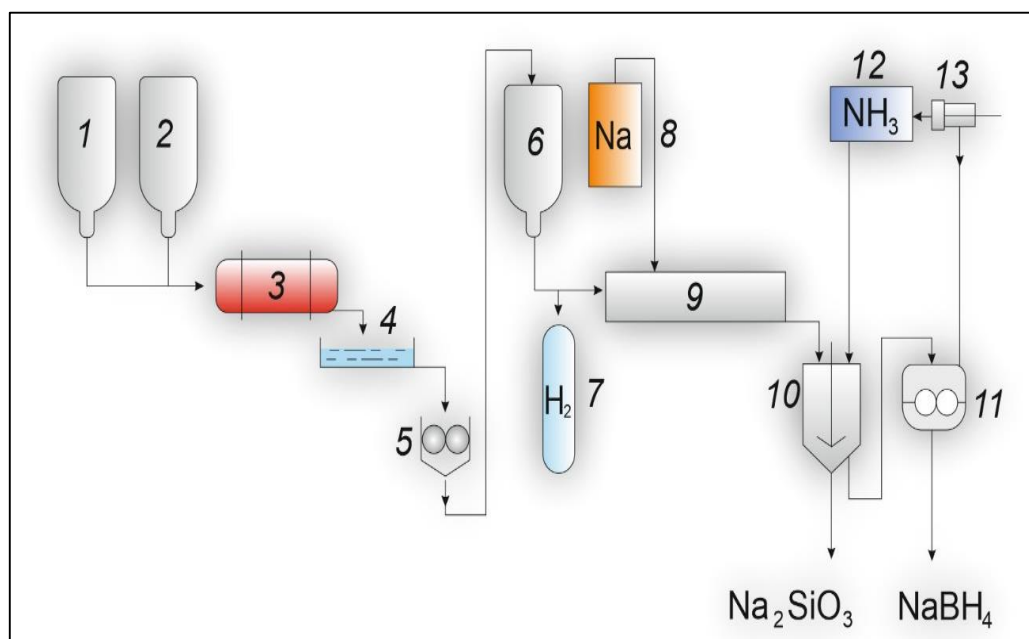
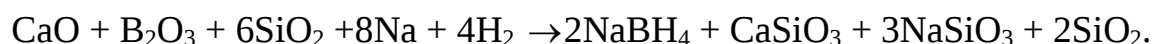


Рисунок 2.10 - Схема процесса получения борогидрида натрия из искусственного боросиликата (1 – бункер для буры, 2 – бункер для кварцевого песка, 3 – плавильная печь, 4 – закалочная ванна, 5 – дробилка, 6 – бункер для молотого боросиликата, 7 - резервуар для водорода, 8 – плавитель натрия, 9 – реактор, 10 – экстрактор, 11 – сушилка, 12 – хранилище жидкого аммиака, 13 – компрессор) [234].

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 экстракция органическими растворителями согласно уравнению:



Процесс получения NaBH_4 проводился на установке (рисунок 2.11).

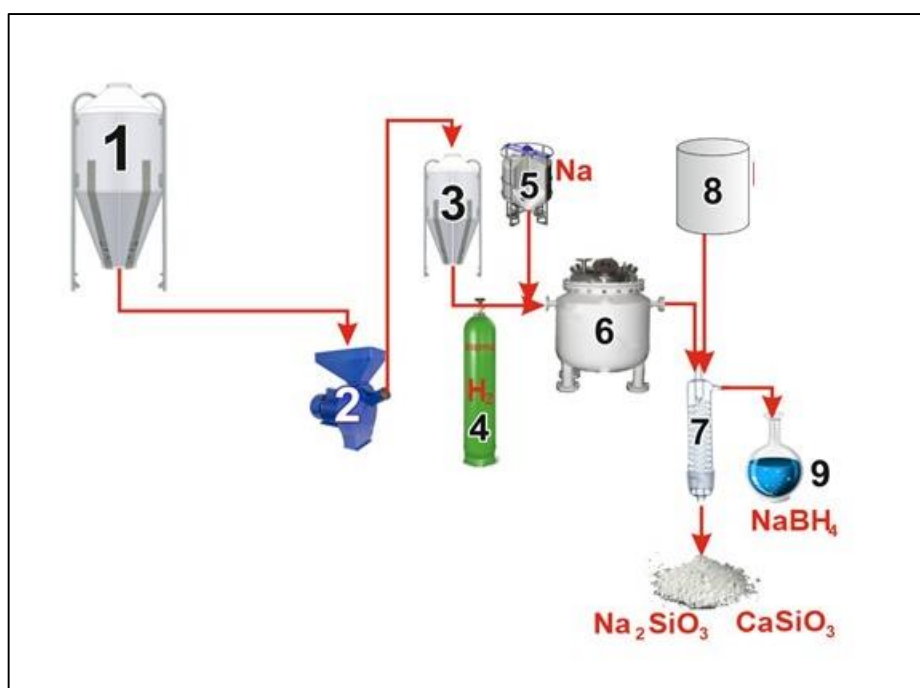


Рисунок 2.11 - Установка для получения NaBH_4 (1 – бункер борного стекла, 2 – дробилка, 3 – бункер для молотого стекла, 4 – баллон водорода, 5 – плавитель натрия, 6 – реактор, 7 – экстрактор, 8 – резервуар органического растворителя, 9 – раствор NaBH_4 для непосредственного использования).

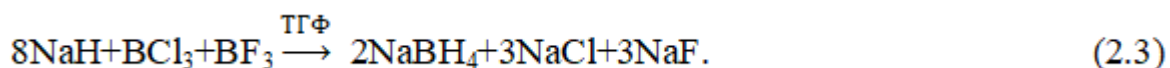
Как видно из рисунка 2.11, процесс получения NaBH_4 протекает по указанной схеме, где отсутствуют несколько технологических процессов.

Полученный непосредственно раствор NaBH_4 можно использовать для органического синтеза (восстановление функциональных групп) или путём испарения получить чистый NaBH_4 .

2.4.3. Получение из боросиликатных руд NaBH_4

Вначале получали по разработанной методике необходимые компоненты для дальнейшего получения на их основе борогидрида натрия. Таким образом, был получен необходимый компонент трёххлористый бор в среде тетрагидрофурана - $\text{BCl}_3 \cdot \text{ТГФ}$. Для синтеза данного соединения NaBH_4 также была использована установка, схематично приведённая и описанная на рисунке 2.11.

Синтез борогидрида натрия из трёххлористого бора в среде тетрагидрофурана протекает по реакции:



Протекание реакции (2.3) обуславливается хорошей растворимостью исходных соединений BCl_3 и BF_3 , а также конечного продукта NaBH_4 в среде тетрагидрофурана, кроме того, определено энергией сольватации конечного продукта – борогидрида натрия.

Для гидрида натрия (химически чистого) предварительно был проведён анализ на содержание Na и гидридного водорода. В соответствии с результатами анализа, чистота LiH составляла $>98\%$.

Синтез NaBH_4 осуществляли в реакторе (I) в представленной на рисунке 2.9 экспериментальной установке. Предварительно был приготовлен гидрид натрия (NaH) в ТГФ в виде суспензии, в которую далее вводили раствор $\text{BCl}_3 + \text{BF}_3$. Для проведения типичного эксперимента было взято 20 г NaH в эфирном растворе $\text{BCl}_3 + \text{BF}_3$. В эксперименте было получено 89.8 г $\text{NaBH}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

После получения сольватированного соединения $\text{NaBH}_4 \cdot \text{ТГФ}$ в него добавляли некоторое количество толуола с целью получения чистого борогидрида натрия. Таким образом, было получено заявленное соединение NaBH_4 с чистотой 98,1%.

После получения чистого борогидрида натрия, для него была снята термограмма (рисунок 2.12), определены его свойства и показано, что физико-химические свойства NaBH_4 коррелируют с имеющимися в литературных источниках данными.

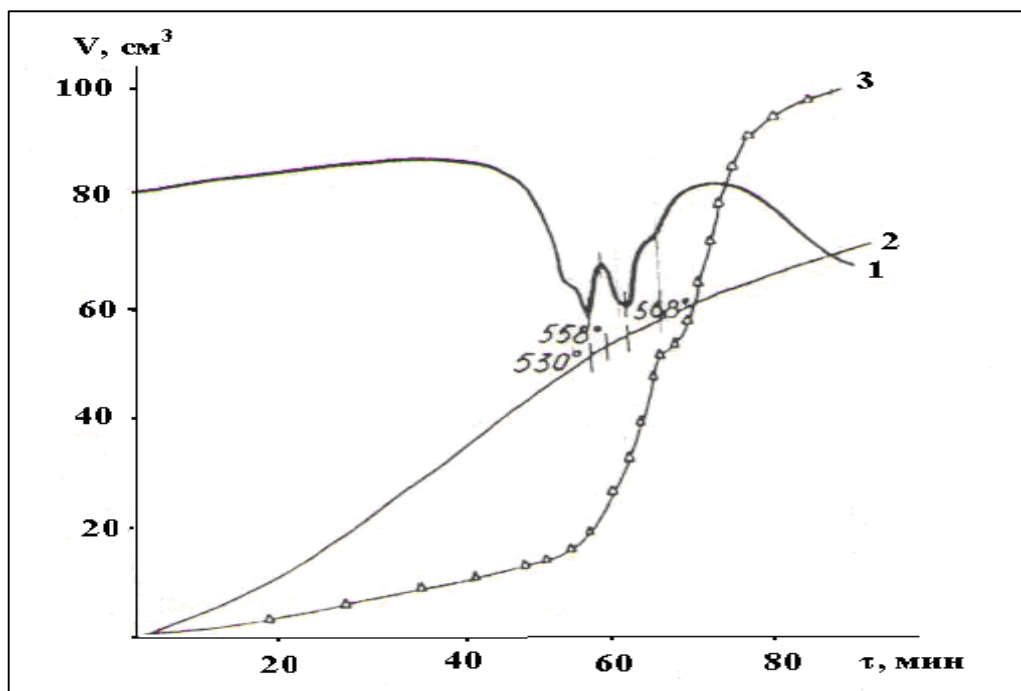


Рисунок 2.12 – Вид термограммы борогидрида натрия - NaBH_4 .

2.4.4. Получение гексаборидов II А группы ТХЭ и редкоземельных металлов из энергоёмких веществ

Приведены результаты получения три- и гексаборидов элементов II А группы ТХЭ и редкоземельных металлов. Найдены условия получения MB_6 (где М - щёлочноземельный или редкоземельный металл) путём разложения комплексного гидрида бора в присутствии борного ангидрида. Данный подраздел диссертационной работы имеет непосредственное отношение к неорганической химии, поскольку в работе получены гексабориды РЗМ и ЩЗМ, которые являются исходными компонентами для получения термокатодных соединений и материалов. Бориды применяют при изготовлении сопел установок для распыления жидких металлов, лодочек, тиглей, защитных чехлов термопар, в качестве термоэлектродов в термопарах с графитом, используемых для измерения температуры расплавленных чугунов и сталей. Бориды используют, как поглощающий материал для ядерных реакторов, защитных покрытий на металлы (бориды титана, циркония, ниобия и хрома), в качестве высокоизносостойких покрытий и наплавки на сталях и чугунах (бориды титана, хрома и сплавы на их основе). Бориды РЗМ и II А группы ТХЭ используют для изготовления катодов мощных генераторных

устройств и т.д. В литературных источниках описывается получение боридов РЗМ, которое было осуществлено электрохимическим методом [1], или в атмосфере водорода или в вакууме. Однако использование электрохимического метода не является эффективным, так как этим методом получают конечные продукты низкого качества, с большим содержанием посторонних примесей. Авторами [2] предложен и апробирован метод получения боридов прокаливанием порошковых смесей карбида бора (B_4C) и оксидов РЗМ, синтез рекомендовано проводить в вакууме в температурном диапазоне от 1500 до 1600°C. Однако способ сложен, его необходимо проводить в высоких температурных диапазонах, при которых конечный продукт - борид РЗМ - сразу кристаллизуется с образованием кристаллов значительных размеров, что усложняет дальнейшие операции – получение термокатодов. Известен в литературе ещё один запатентованный в США метод получения боридов РЗМ [3], согласно которому бориды редкоземельных металлов получали термической обработкой смеси бора с хлоридами или фторидами РЗМ, метод осуществляли с использованием восстановителей: для хлоридов РЗМ использовали металлический Al и термообработку при $t=1000-1300^\circ C$; для фторидов РЗМ – термообработку при $t=1000-1400^\circ C$. Полученные продуктивные растворы промывали водой и отделяли осадок – бориды РЗМ. Заявленный метод является трудным в исполнении, так как процесс получения безводных фторидов или хлоридов является сложным, кроме того, конечный продукт не является чистым, в его составе присутствует нерастворимый в воде оксид Al, который образуется в процессе при промывке продуктивных растворов водой, в составе конечного продукта также имеются незначительные содержания кислорода и воды. Также затруднения происходят вследствие высоких температур, при которых необходимо проведение данного процесса. В настоящей работе разработан более простой метод синтеза боридов РЗМ и ШЗМ через разложение энергоёмких веществ типа $M(BH_4)_2$ и $M(BH_4)_3$ (где M - щёлочноземельный или редкоземельный металл) с добавлением ангидрида бора при 1000-1100°C в кварцевой трубке по технологической схеме (рисунок 2.13), длительность процесса от 4 до 6 часов. Данный метод основан на том, термообработка исходных соединений - борогид-

ридов РЗМ и ЩЗМ - проводится при $t=1000-1100^{\circ}\text{C}$ в присутствии восстановителя. В качестве восстановителя рекомендовано использовать борный ангидрид (B_2O_3). После проведения термообработки в кварцевой трубке конечный продукт сначала промывают водой, затем сушат. Отличительными особенностями заявленного метода являются: более низкий режим термообработки, применение в качестве исходных продуктов борогидридов РЗМ или ЩЗМ и использование в качестве восстановителя борного ангидрида (B_2O_3). Процесс протекает по реакции:

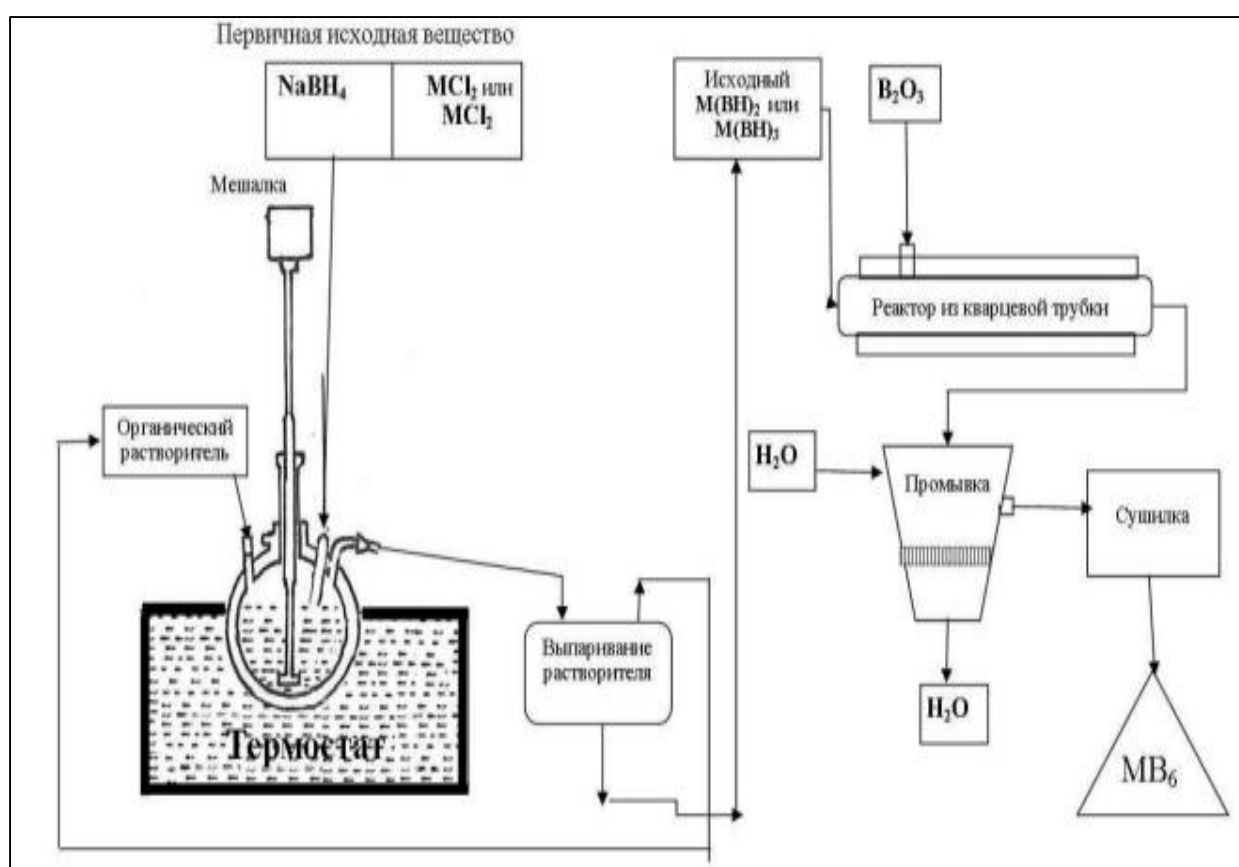
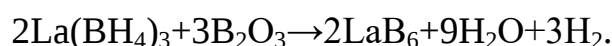
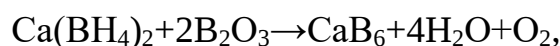


Рисунок 2.13. - Принципиальная технологическая схема получения гексаборидов элементов II А группы ТХЭ и редкоземельных металлов.

Борогидриды металлов получили по методике [4]. Для обычного опыта брали 50 г борогидрида кальция, помещали в кварцевую трубку и нагревали при температуре 1100°C . Постепенно добавляли 100 г оксида бора в течение 4 часов. Полученный продукт промывали водой и высушивали в сушильном шкафу при тем-

пературе 120°C. Общий выход составлял 87%, получено 65,85 г CaB_6 . Для получения гексаборидов редкоземельных металлов в обычном 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 высушивали в сушильном шкафу при температуре 130°C. Общий выход составляет 82%, получено 45,7 г LaB_6 .

Таким образом, в настоящем разделе работы получены ценные вещества – бориды элементов II А группы ТХЭ и редкоземельных металлов, которые широко используются при производстве термокатодных металлов и для новой техники. Для получения боридов использовались энергоёмкие вещества состава $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ (где М - элементы II А группы ТХЭ или редкоземельный металл, $n=2, 3$) с добавлением восстановителя B_2O_3 . Процесс протекает при 1000-1100°C в реакторе из кварцевой трубки.

2.5. Синтез алюмогидридов элементов I А группы ТХЭ

Настоящий раздел посвящён синтезу алюмогидридов металлов с общей химической формулой MAlH_4 (где М - элементы I А группы ТХЭ), которые являются эффективными водородсодержащими соединениями, широко применяемыми в настоящее время в новой технике и различных областях органического и неорганического синтеза.

Одним из исходных соединений для синтеза алюмогидридов металлов является безводный хлорид алюминия (AlCl_3), дорогостоящий реагент, который можно получить только с использованием чистых реагентов. Разработанный в данном разделе метод позволяет получить непосредственно из алюмосиликатных руд безводный хлорид алюминия.

Одним из ярких примеров использования алюмогидридов металлов можно назвать алюмогидрид лития (LiAlH_4), который успешно применяется, как восстановитель в органическом и неорганическом синтезе (рисунок 2.14). Также с участием LiAlH_4 получают гидрид алюминия, используемый в качестве одного из

компонентов в твёрдом ракетном топливе, кроме того, с использованием алюмогидрида лития получают ценные комплексные гидриды.

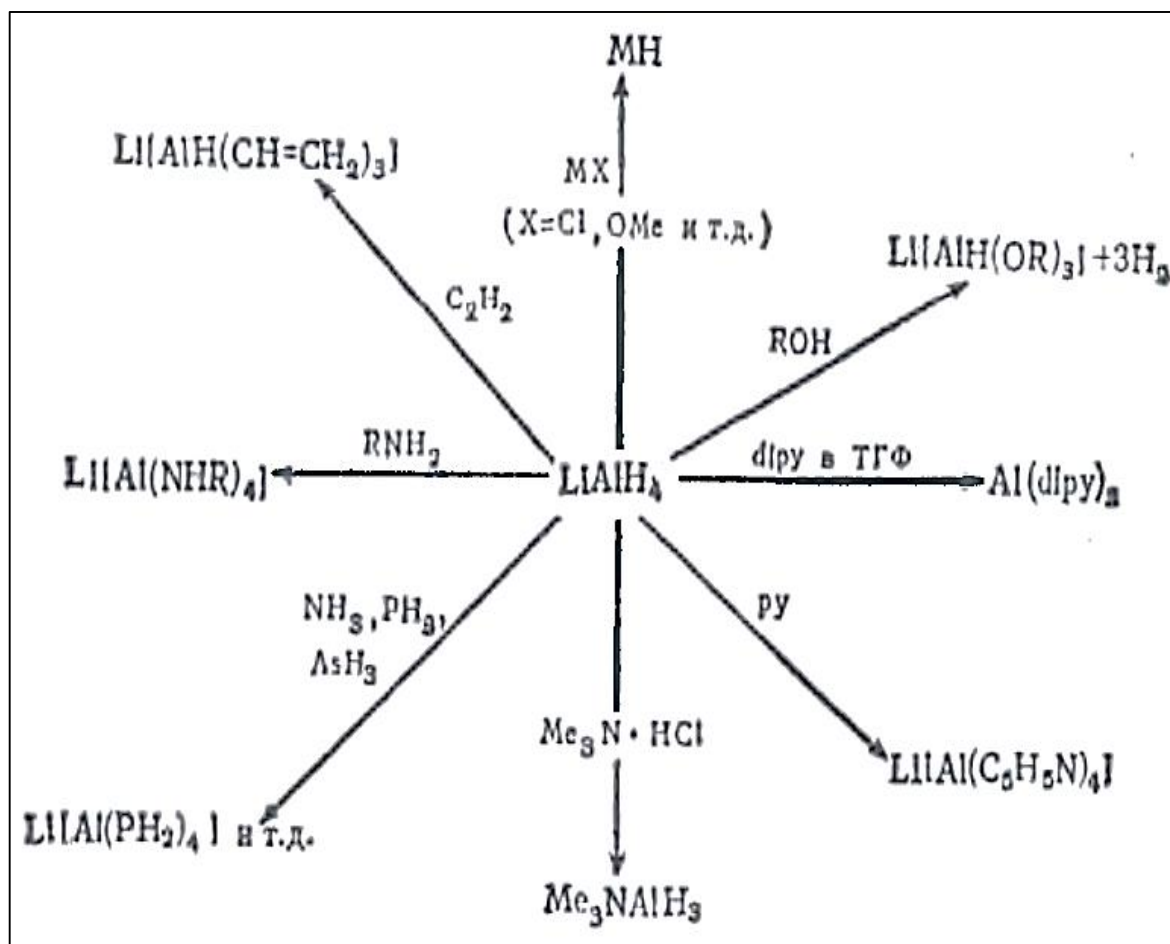


Рисунок 2.14 – Различные химические реакции с участием LiAlH_4 .

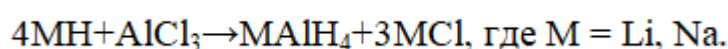
Соответственно, получать алюмогидриды металлов с общей формулой MAlH_4 (M – элементы I A группы ТХЭ) из алюмосодержащих руд и материалов Республики Таджикистан (из алунитов, каолиновых глин, нефелиновых сиенитов и других), используя непосредственное взаимодействие извлечённого из указанных руд хлорида алюминия (AlCl_3) и суспензию гидридов металлов (MH) в различных органических растворителях (диглиме, ТГФ, диэтиловом эфире и других) является выгодным в связи использованием местного сырья, и актуальным.

Алюмогидриды металлов можно получать предложенным методом с использованием широкого спектра алюмосиликатных руд, представленных в Таджикистане, эти руды представляют собой исходное доступное минеральное сы-

рьё для указанного метода. Таджикистан также обладает достаточными источниками хлора.

Безводный хлористый алюминий (AlCl_3) был синтезирован на установке, которая приведена и описана на рисунке 2.8.

Далее получали эфират алюмогидрида лития через алюмогидрид натрия в среде тетрагидрофурана (NaAlH_4 -ТГФ), который далее вступал в химическую реакцию с бинарными гидридами МН (М - элементы I А группы ТХЭ), которые вводились в реакцию в виде суспензии. В целом, данную химическую реакцию можно представить следующим образом:



Предложенный метод был направлен на создание новой технологии для синтеза алюмогидридов металлов. В данном методе осуществлено хлорирование алюмосиликатных руд Таджикистана с получением хлорида алюминия, который далее использовали в синтезе конечных продуктов. Соответственно, в технологии задействованы местные сырьевые материалы, что является актуальным и значительно снижает финансовые потоки. При этом синтезе в состав исходных продуктов также вводили инициатор - сольват гидрида алюминия в количестве от 0.5 до 1.0 г (рисунок 2.15). Опыты были поведены в нескольких вариантах.

Вариант 1.

200 г алюмосиликатной руды (алунита или нефелинового сиенита) хлорировали в температурном диапазоне от 800 до 900°C с предварительным обезжелезиванием руды. Затем после хлорирования в руду добавляли 30 г угля с получением эфирата хлорида алюминия (AlCl_3), который далее в диэтиловом эфире смешивали с гидридом лития (LiH), взятом в количестве 10 г. В качестве инициатора процесса в реакцию вводили также от 0.5 до 1.0 г сольвата гидрида алюминия (AlH_3). Выход конечного продукта - LiAlH_4 был равен 44.2 г, что составило 93%.

Вариант 2.

Было взято 200 г алюмосодержащего сырья – каолиновой глины. Синтез проводили аналогично варианту 1, в качестве растворителя был использован тет-

рагидрофуран, в качестве инициатора – гидрид натрия (NaH) в количестве 20 г. Выход конечного продукта - $\text{NaAlH}_4 \cdot \text{ТГФ}$ был равен 94.2 г, что составило 91.5%.

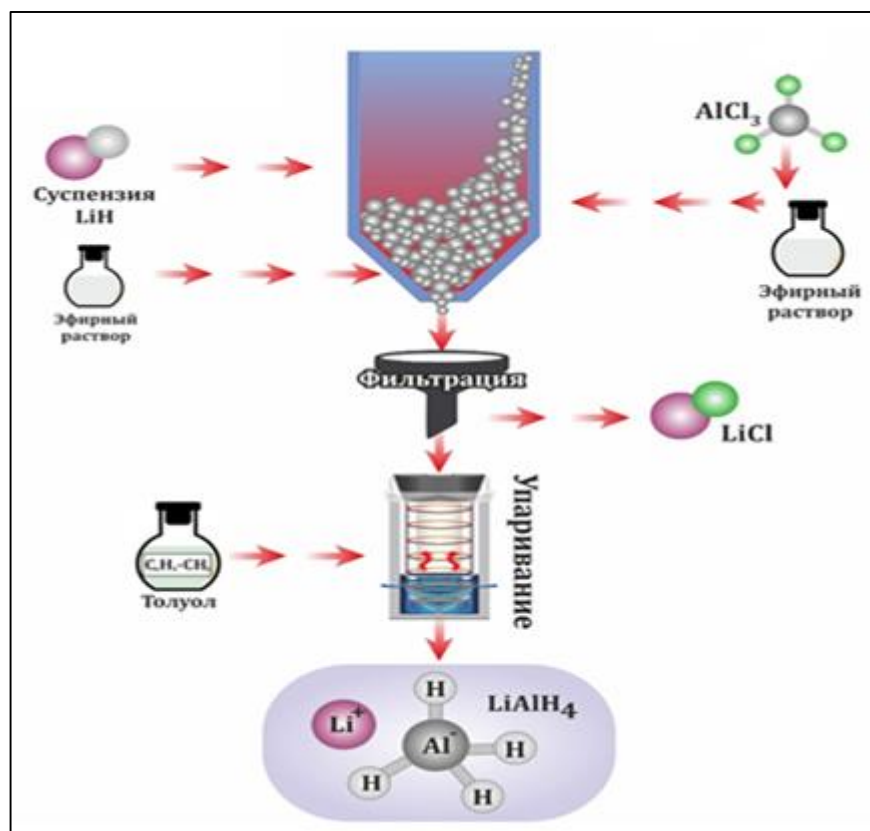
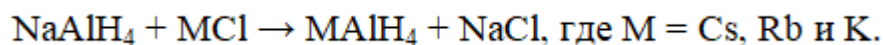


Рисунок 2.15 – Технологическая схема для синтеза алюмогидридов металлов.

Аналогичным методом получали алюмогидрид натрия (NaAlH_4) в тетрагидрофуране. В связи с трудностями, связанными с получением бинарных гидридов Cs, Rb и K, мы для синтеза их алюмогидридов использовали реакцию:



Нами алюмогидриды Cs, Rb и K были синтезированы в среде органического растворителя диглима, который является единственным доступным растворителем для этих алюмогидридов. Также мы разработали оригинальную методику и по ней получили чистые алюмогидриды тяжёлых щелочных металлов, для которых далее пикнометрическим методом вычислили для каждого из индивидуальных алюмогидридов ЩЗМ их значения плотности.

Таким образом, получив предварительно исходные алюмогидриды металлов, была проведена разработка механохимического метода получения гидрида

алюминия, который является одним из основных компонентов в твёрдом ракетном топливе, кроме того, проведена разработка модельного синтеза гидрида алюминия обменной реакцией с гидридом кальция.

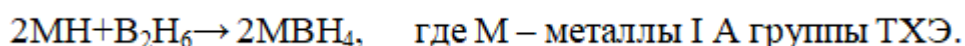
2.6. Термодинамическое обоснование процессов получения энергоёмких веществ на основе местных сырьевых ресурсов

Для широкого использования в прикладных разработках комплексных и двойных гидридов, определения характеристик проведения переработки минеральных ресурсов, разработки рациональных методов переработки сырья, подбора эффективных реагентов в каждом технологическом процессе необходимо проведение термодинамического обоснования.

Исходя из сказанного, мы провели термодинамическую оценку для процесса синтеза алюмо- и борогидридов некоторых элементов I A группы ТХЭ взаимодействием их бинарных гидридов с BCl_3 и AlCl_3 , которые получали методом хлорирования из местного минерального сырья Республики Таджикистан.

2.6.1. Термодинамическое обоснование получения борогидридов элементов I A группы ТХЭ из местного сырья Таджикистана

На основании вышеприведённых методов синтеза борогидридов лития и натрия (см. разделы 2.4.1 и 2.4.3) мы провели термодинамическую оценку процесса получения LiBH_4 и NaBH_4 , которые были получены нами через трихлорид бора (BCl_3), который получали хлорированием местного боросодержащего сырья - боросиликатных руд месторождения Ак-Архара, описание которых дано в разделе 2.1.1. В качестве сравнения мы использовали широко известный метод, который основывается на синтезе борогидридов металлов в органическом растворителе диборане (процесс II):



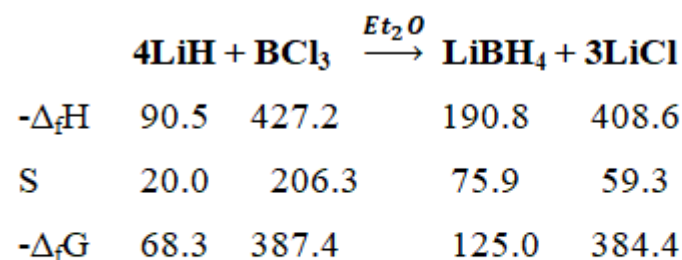
Значения термодинамических характеристик всех компонентов рассматриваемых систем, которые были необходимы для термодинамического анализа, взяты из справочной литературы [10, 11], которые обобщены нами в таблице 2.3.

Величины термодинамических характеристик, которые не приведены в литературных источниках, в частности, по бинарным гидридам Cs и Rb (*) были получены нами методом разностей и сравнительным расчётом [12].

Таблица 2.3 - Литературные и вычисленные нами (*) термодинамические характеристики соединений: ($\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$, кДж/моль; S^0 , Дж/(моль·К))

Функции	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
Функции	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 ₂ H 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		

Были проведены расчёты термодинамических характеристик, которые соответствуют протеканию процесса (I) – синтезу LiBH₄, осуществлённому в органическом растворителе диэтиловом эфире реакцией взаимодействия двойного гидрида и трихлорида бора (BCl₃), согласно следующей схеме:



$$\Delta H_{\text{проц.}} = (-190,8 + 3 \cdot (-408,6)) - (4 \cdot (-90,5) + (-427,2)) =$$

$$= (-190,8 - 1225,8) + 362 + 427,2 = -1416,6 + 789,2 = -627,4;$$

$$\Delta S_{\text{проц.}} = (75,9 + 3 \cdot 59,3) - (4 \cdot 20 + 206,3) = 253,8 - 286,3 = -32,5;$$

$$\Delta G^0_{\text{проц.}} = \Delta H^0_{\text{проц.}} - 298 \Delta S^0_{\text{проц.}} = -627,4 - 298 \cdot (-0,0325) =$$

$$= -627,4 + 9,685 = -617,7;$$

$$\Delta G^0_{\text{проц.}} = \Sigma(\Delta_f G^0)_{\text{продуктов}} - \Sigma(\Delta_f G^0)_{\text{реагентов}} =$$

$$= (-125 + 3 \cdot (-384,4)) - (4 \cdot (-68,3) + (-387,4)) = (-125 - 1153,2) - (-273,2 - 387,4) =$$

$$= -1278,2 + 660,6 = -617,6.$$

Таким образом, были проведены вычисления значений термодинамических характеристик, характеризующие процессы получения (I) и (II) борогидридов с элементами I A группы ТХЭ, которые обобщены в виде таблицы 2.4.

Таблица 2.4 – Величины термодинамических характеристик процессов синтеза MBH_4 ($\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$, кДж/моль; ΔS^0 , Дж/(моль·К))

Функции	Процесс (I)					Процесс (II)				
	Li	Na	K	Rb	Cs	Li	Na	K	Rb	Cs
$-\Delta H^0_{\text{проц.}}$	627,4	769,8	878,9	906,6	929,3	100,6	155,2	248,2	270,8	282,0
$-\Delta G^0_{\text{проц.}}$	617,7 ⁽¹⁾	755,3 ⁽¹⁾	863,3 ⁽¹⁾	889,5 ⁽¹⁾	910,6 ⁽¹⁾	66,4 ⁽¹⁾	115,7 ⁽¹⁾	220,2 ⁽¹⁾	241,1 ⁽¹⁾	259,1 ⁽¹⁾
	617,6 ⁽²⁾	756,1 ⁽²⁾				40,4 ⁽²⁾	98,0 ⁽²⁾	208,8 ⁽²⁾	224,2 ⁽²⁾	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 $\Delta G^0_{\text{проц.}} = \Sigma(\Delta_f G^0)_{\text{продуктов}} - \Sigma(\Delta_f G^0)_{\text{реагентов}}$.										

Из данных таблицы 2.4 видно, энтальпийный фактор является доминирующим и вносит определённый вклад в протекание синтеза борогидридов с элементами I A группы ТХЭ. Хорошая корреляция величин $\Delta G^0_{\text{проц.}}$, которые были вычислены несколькими методами, позволяет сделать заключение о том, что термодинамические величины, рассчитанные нами, являются достоверными. На основании полученных значений термодинамических характеристик также можно заключить, что протекание процесса (I) имеет большую вероятность. Кроме того, на основании закономерностей изменения энтальпии и энергии Гиббса, полученных для процесса синтеза борогидридов с элементами I A группы ТХЭ в соответствии со схемами процессов (I) и (II), по характеру протекания процессов

являются идентичными, что также подтверждается графиками на рисунках 2.16 и 2.17.

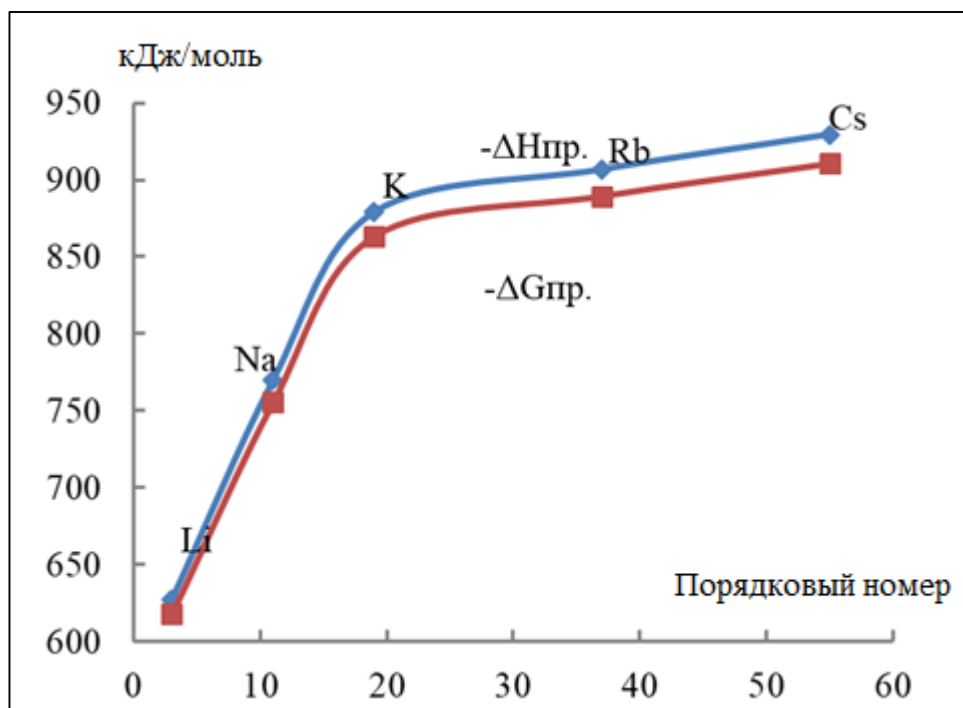


Рисунок 2.16 – Изменение термодинамических характеристик процесса (I) синтеза MBH_4 от порядкового номера металла.

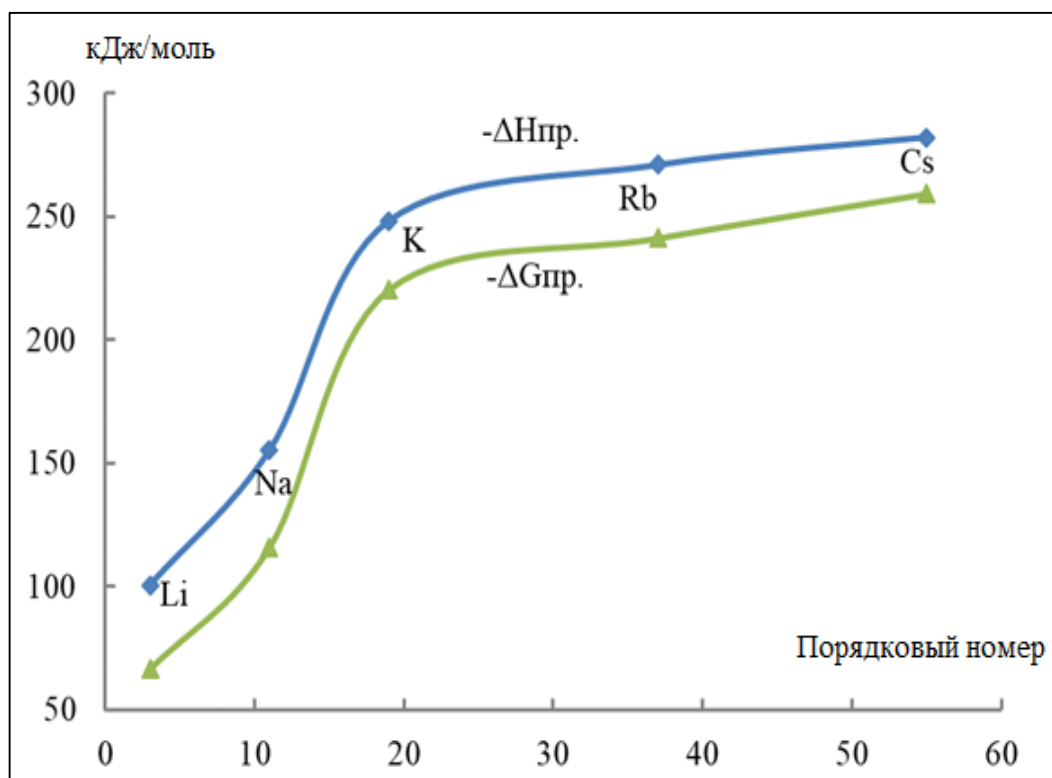


Рисунок 2.17 - Изменение термодинамических характеристик процесса (II) синтеза MBH_4 от порядкового номера металла.

Из рисунков 2.16 и 2.17 можно заключить, что для процессов синтеза MBH_4 с увеличением порядкового номера металлов также увеличивается термодинамическая вероятность протекания этих процессов. В частности, при переходе от гидроксида лития к гидриду натрия энергия Гиббса увеличивается, и разница в этих величинах $\Delta(\Delta G_{\text{пр}})$ составляет около 50 кДж/моль. При переходе от гидроксида Na к гидриду калия величина энергии Гиббса увеличивается почти в два раза, составляя для NaNH около 105 кДж/моль, а для KNH – около 250 кДж/моль.

На рисунке 2.18 показано изменение энтропии в процессе синтеза MBH_4 от порядкового номера металла. Для процесса (I) наблюдается идентичный характер изменения энтропии с изменением других характеристик процесса, то есть с ростом порядкового номера металлов увеличивается величина энтропии процесса. Для процесса (II) данная закономерность имеет антибатную зависимость – при увеличении порядковых номеров металлов наблюдается уменьшение энтропии процесса. Возможно, это связано с индивидуальными свойствами B_2H_6 и отрицательным влиянием энтропийного фактора на ход химических процессов.

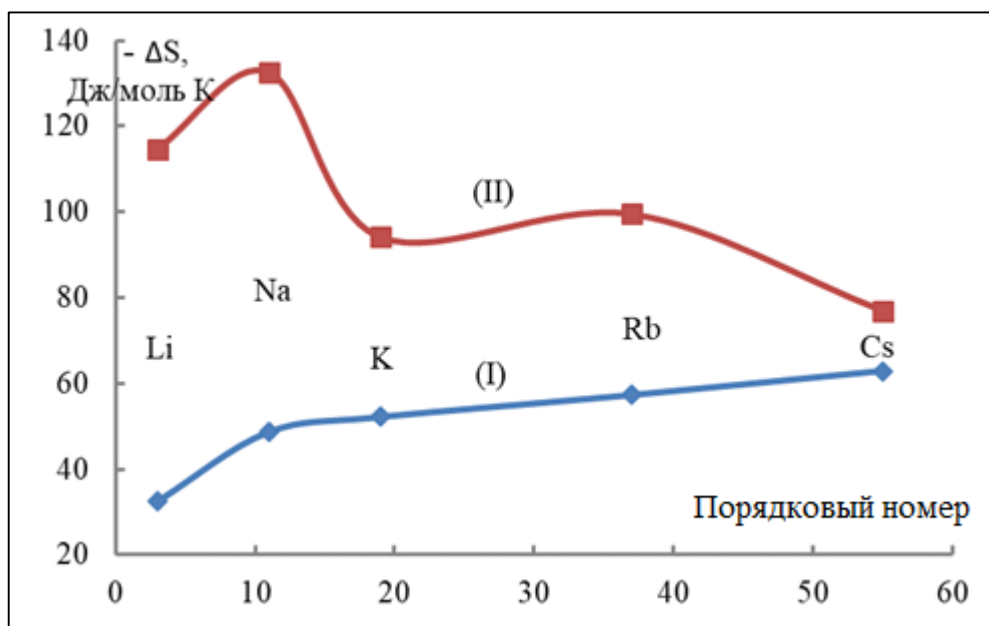


Рисунок 2.18 – Изменение энтропии в процессах (I) и (II) синтеза MBH_4 от порядкового номера металла.

Анализ результатов расчётов, которые приведены в таблицах 2.3 и 2.4, а также литературных данных позволили сделать заключение, что для процесса (I)

значения энергии Гиббса ($\Delta G^0_{\text{проц.}}$), вычисленные по двум независимым методикам, имеют отличия или совпадения в пределах ошибки эксперимента, но что касается процесса (II), эти величины различаются значительно и выходят за пределы ошибки эксперимента. Вероятно, это является следствием заниженной величины ($\Delta G^0_{\text{проц.}}$) для процесса образования диборана, которое, согласно литературным данным, составляет 87.6 кДж/моль. Вычисленное нами значение энергии Гиббса для данного процесса является значительно более высоким и составляет ($\Delta_f G^0_{\text{B}_2\text{H}_6}$) $106,0 \pm 2.0$ кДж/моль.

Полученная таким образом полная информация о термодинамических характеристиках процессов образования борогидридов с элементами I A группы ТХЭ с использованием трихлорида бора (BCl_3), который был выделен хлорированием из минерального сырья Таджикистана, позволила провести математическое моделирование закономерностей изменения указанных термодинамических характеристик от природы элементов I A группы ТХЭ. Моделирование проводилось с использованием стандартных программ “Microsoft Office” и “Matlab”. Для каждого процесса получения борогидридов и элементов их состава (Li и Na) термодинамические характеристики были вычислены для каждого конкретного случая в связи с тем, что их свойства не укладываются в общие закономерности для каждой из групп соединений. Для типичных металлов Li и Na отклонение термодинамических характеристик от общих закономерностей объясняется их отличиями в их электронном строении, виртуальными d-орбиталями в атоме Na, кайносимметричными p-орбиталями в атоме Li. Результаты, полученные математической обработкой, обобщаются в таблице 2.5.

В исследованных процессах (I) и (II) в качестве основных исходных соединений использовались двойные гидриды с элементами I A группы ТХЭ. Чтобы получить надёжные значения термодинамических характеристик для каждого из компонентов системы, необходимо проведение точных термодинамических расчётов. Сравнительный анализ наших данных, полученных расчётными методами, и данных из литературных источников показывал значительные различия в величинах энтропии и энергии Гиббса для процессов образования гидридов цезия

(CsH) и гидридов рубидия (RbH), кроме того, нами получено значение энергии Гиббса для процесса образования диборана (B_2H_6), которое также является более высоким по сравнению с имеющимся в литературе значением (таблица 2.5). Исходя из этого, мы внесли соответствующие поправки в значения термодинамических характеристик, которые в таблицах отметили значком (*), например, в таблице 2.3. Выявленное несоответствие подтверждает совпадение величин энергии Гиббса в процессе (I) и значительное их различие в процессе (II) синтеза борогидридов с элементами I A группы ТХЭ.

Таблица 2.5 - Уравнения, характеризующие изменения термодинамических характеристик в процессе синтеза борогидридов с элементами I A группы от порядкового номера металла

Процесс (I)		$4MH + BCl_3 \xrightarrow{Et_2O} MBH_4 + 3MCl$		
М	Свойство	Уравнения	Тип тренда	R ²
Li, Na	-ΔH	$y = 1,2152x + 7,3543$	Л	1,00
	-ΔG	$y = 1,2108x + 7,3675$	Л	1,00
	-ΔS	$y = 1,278x + 7,1661$	Л	1,00
K, Rb, Cs	-ΔH	$y = -0,0077x^2 + 1,971x + 844,24$	Π	1,00
	-ΔG	$y = -0,0079x^2 + 1,8963x + 830,11$	Π	1,00
	-ΔS	$y = 0,2972x + 46,469$	Л	0,99
Процесс (II)		$2MH + B_2H_6 \xrightarrow{Et_2O} 2MBH_4$		
Li, Na	-ΔH	$y = 1,4775x + 6,5676$	Л	1,00
	-ΔG	$y = 1,6514x + 6,0457$	Л	1,00
	-ΔS	$y = 1,0895x + 7,7314$	Л	1,00
K, Rb, Cs	-ΔH	$y = -0,0176x^2 + 2,2407x + 211,98$	Π	1,00
	-ΔG	$y = -0,0045x^2 + 1,4117x + 194,99$	Π	1,00
	-ΔS	$y = -0,0432x^2 + 2,7198x + 58,023$	Π	1,00
Примечание: y – свойства; x – порядковый номер М; R ² – степень достоверности; линия тренда: (Π) – полиномиальная, (Л) – линейная.				

Таким образом, нами дополнены сведения, касающиеся термодинамических характеристик двойных гидридов (таблица 2.3) и впервые получены величины термодинамических характеристик для синтеза борогидридов с элементами I A группы ТХЭ (процессы (I) и (II)), который осуществлён через трихлорид бора (BCl_3), который был выделен хлорированием из минерального сырья Таджикистана (таблица 2.4). Получение этих данных способствовало установлению закономерностей, согласно которым происходят изменения для каждого конкретного металла в группе. Для каждого процесса получения борогидридов и элементов их состава (Li и Na) термодинамические характеристики были вычислены в связи с тем, что их свойства не укладываются в общие закономерности для каждой из групп соединений и отличаются от систем с металлами подгруппы калия – Cs, Rb и K. Поэтому для борогидридов Li, K и металлов калиевой подгруппы их термодинамические характеристики и математическая обработка полученных результатов были вычислены для каждого конкретного борогидрида.

На основании полученных значений термодинамических характеристик процессов получения борогидридов с элементами I A группы ТХЭ также можно заключить, что протекание процесса (I) имеет большую вероятность. Энтальпийный фактор является доминирующим и вносит определённый вклад в протекание синтеза изученных борогидридов. Также выявлены отклонения в величинах термодинамических характеристик двойных и комплексных гидридов с элементами I A группы ТХЭ, которые дополняют более точными данными литературные справочники термодинамических величин.

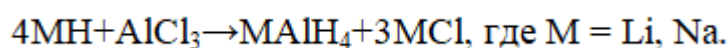
В научном, учебном и прикладном аспектах особое значение имеет обобщение и систематический анализ термодинамических свойств гидридных соединений. Данные исследования являются важными и в теоретическом аспекте, поскольку гидридные ионы являются чувствительными индикаторами малейших изменений свойств атомов-партнёров. Соответственно, получение и анализ достоверной информации о характеристиках гидридных соединений, в частности, бинарных гидридных соединений, где особенно сильно выражены индивидуальные особенности атомов-партнёров, позволяют выявить закономерности их эволюции

внутри групп. С практической точки зрения, выявленные закономерности в изменениях фундаментальных характеристик гидридов и создание их математических моделей способствуют выбору и широкому использованию этих гидридных соединений, как восстановителей функциональных групп в тонком органическом синтезе, а также выбору наиболее эффективных катализаторов процессов и использованию гидридов металлов в различных областях современной технологии и техники.

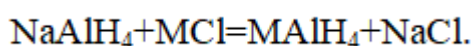
2.6.2. Термодинамическое обоснование получения алюмогидридов элементов I A группы ТХЭ из местного сырья Таджикистана

Исходным компонентом для синтеза алюмогидридов с элементами I A группы ТХЭ нами был выбран трихлорид бора (BCl_3), который получали из местного алюмосиликатного сырья – каолиновых глин Зидды и аргиллитовых руд Чашма-Санга.

Процесс получения (I) алюмогидридов элементов I A группы ТХЭ выражается следующим химическим уравнением:



В качестве сравнения аналогичный анализ был также проведён для процесса (II), который протекает согласно следующему уравнению:



Ввиду того, что двойные гидриды металлов калиевой группы являются труднодоступными, мы синтезировали алюмогидриды Cs, Rb и K, используя хлориды указанных металлов общей формулой MCl (M - Cs, Rb и K). Получение $\text{CsAl}H_4$, $\text{RbAl}H_4$ и $\text{KAl}H_4$ в органическом растворителе диглиме осуществляли согласно методике, описанной в [10] через обменную реакцию для процесса (II).

В технологических процессах синтеза различных соединений термодинамическое обоснование является важным, позволяя широко использовать бинарные и комплексные гидриды в прикладных разработках, подбирать эффективные условия для переработки минеральных руд, создавать научную основу для выбора рациональных способов проведения синтеза и выбора эффективных реагентов.

Нами проведена термодинамическая оценка и анализ процесса получения алюмогидридов с элементами I А группы ТХЭ, которые были получены нами через хлорид алюминия (AlCl_3), который получали хлорированием местного алюмосодержащего сырья - алюмосиликатных руд Таджикистана. В качестве сравнения мы использовали широко известный метод, который основывается на синтезе алюмогидридов металлов через алюмогидрид натрия (процесс II).

Значения термодинамических характеристик всех компонентов рассматриваемых систем, которые были необходимы для термодинамического анализа, взяты из справочной литературы [15, 16], которые обобщены нами в таблице 2.6. Величины термодинамических характеристик, которые не приведены в литературных источниках, в частности, по бинарным гидридам Cs и Rb (*) были получены нами методом разностей и сравнительным расчётом [17].

Таблица 2.6 - 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					MAlH 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	122,6	115,7	163,6	170,0	177,0
$-\Delta_f G^0$	68,3	33,5	34,0	30,1*	31,7*	44,7	38,7	94,6	99,0	110,3
S^0	20,0	40,0	50,0	63,7*	73,0*	78,7	89,7	119,0	130,0	150,0
Функ- ции	MCl					AlCl ₃				
	Li	Na	K	Rb	Cs					
$-\Delta_f H^0$	408,6	411,2	436,5	435,4	443,0	704,2				
$-\Delta_f G^0$	384,4	384,1	408,5	407,8	414,5	628,8				
S^0	59,3	72,1	82,6	95,9	101,2	109,3				

Были проведены расчёты термодинамических характеристик, которые соответствуют протеканию процесса (I) – синтезу LiAlH_4 , осуществлённому в органическом растворителе диэтиловом эфире реакцией взаимодействия двойного гидрида и хлорида алюминия (AlCl_3), согласно следующей схеме:

	4NaH + AlCl₃		$\xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}}$	NaAlH₄ + 3NaCl	
$\Delta_f H$	-56,3	-704,2		-115,7	-411,2
S	40,0	109,3		89,7	72,1
$\Delta_f G$	-33,5	-628,8		-38,7	-384,1

$$\Delta(\Delta H_{\text{пр.}}) = (-115,7 + 3 \cdot (-411,2)) - (4 \cdot (-56,3) + (-704,2)) =$$

$$= (-115,7 - 1233,6) + 225,2 + 704,2 = -1349,3 + 929,4 = -419,9;$$

$$\Delta S_{\text{пр.}} = (89,7 + 3 \cdot 72,1) - (4 \cdot 40 + 109,3) = (89,7 + 216,3) - (160 + 109,3) =$$

$$= 306,0 - 269,3 = 36,7;$$

$$\Delta(\Delta G_{\text{пр.}}) = \Delta(\Delta H_{\text{пр.}}) - T \Delta S_{\text{пр.}} = -419,9 - 298(0,0367) = -419,9 - 10,9 = -430,8;$$

$$\Delta(\Delta G_{\text{пр.}}) = (-38,7 + 3 \cdot (-384,4)) - (4 \cdot (-33,5) + (-628,8)) =$$

$$= (-38,7 - 1153,2) - (-134,0 - 628,8) = -1191,9 + 762,8 = -429,1.$$

Также были проведены расчёты термодинамических характеристик, которые соответствуют протеканию процесса (II) – синтезу KAlH_4 , осуществлённому реакцией обмена между алюмогидридом Na и хлоридом калия, согласно следующей схеме:

	NaAlH₄ + KCl = KAlH₄ + NaCl			
$\Delta_f H$	-115,7	-436,5	-163,6	-411,2
S	89,7	82,6	119,0	72,1
$\Delta_f G$	-38,7	-408,5	-94,6	-384,1

$$\Delta(\Delta H_{\text{пр.}}) = (-163,6 - 411,2) - (-115,7 - 436,5) = -574,8 + 552,2 = -22,6;$$

$$\Delta S_{\text{пр.}} = (119,0 + 72,1) - (89,7 + 82,6) = 191,1 - 172,3 = 18,8;$$

$$\Delta(\Delta G_{\text{пр.}}) = \Delta(\Delta H_{\text{пр.}}) - T \Delta S_{\text{пр.}} = -22,6 - 298 \cdot (0,0188) = -22,6 - 5,6 = -28,2;$$

$$\Delta(\Delta G_{\text{пр.}}) = (-94,6 - 384,1) - (-38,7 - 408,5) = -478,7 + 447,2 = -31,5.$$

Таким образом, были проведены вычисления значений термодинамических характеристик, характеризующие процессы получения (I) и (II) алюмогидридов с элементами I A группы ТХЭ, которые обобщены в виде таблицы 2.7.

Хорошая корреляция величин $\Delta G^0_{\text{проц.}}$, которые были вычислены несколькими методами, позволяет сделать заключение о том, что термодинамические величины, рассчитанные нами, являются достоверными. Кроме того, на основа-

нии закономерностей изменения энтальпии и энергии Гиббса, полученных для процесса синтеза алюмогидридов с элементами I A группы ТХЭ в соответствии со схемами процессов (I) и (II), по характеру протекания процессов являются идентичными, что также подтверждается графиками на рисунках 2.19 и 2.20.

Таблица 2.7 - Величины термодинамических характеристик процессов синтеза MAlH_4 ($\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$, кДж/моль; ΔS^0 , Дж/(моль·К))

Функции	Процесс (I)					Процесс (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⁾	430,8 ⁽¹⁾	555,2 ⁽¹⁾	578,8 ⁽¹⁾	600,6 ⁽¹⁾	10,0 ⁽¹⁾	28,2 ⁽¹⁾	35,0 ⁽¹⁾	35,8 ⁽¹⁾
	295,9 ⁽²⁾	429,1 ⁽²⁾				5,7 ⁽²⁾	31,5 ⁽²⁾	36,6 ⁽²⁾	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: $\Delta G^0_{\text{проц.}} = \Delta H^0_{\text{проц.}} - 298 \Delta S^0_{\text{проц.}}$;
(2) - рассчитано по формуле: $\Delta G^0_{\text{проц.}} = \sum(\Delta_f G^0)_{\text{продуктов}} - \sum(\Delta_f G^0)_{\text{реагентов}}$.

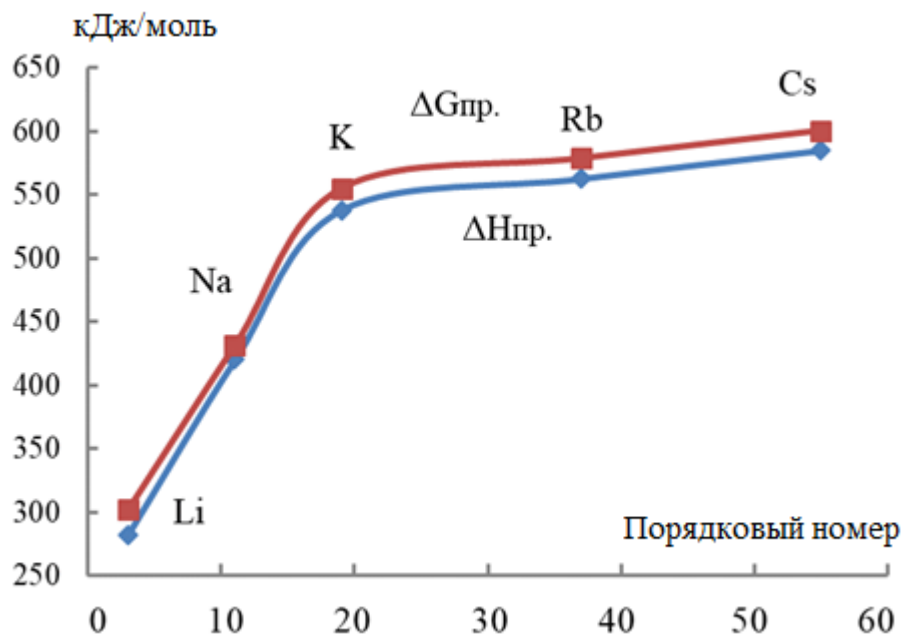


Рисунок 2.19 - Изменение термодинамических характеристик процесса (I) синтеза MAlH_4 от порядкового номера металла.

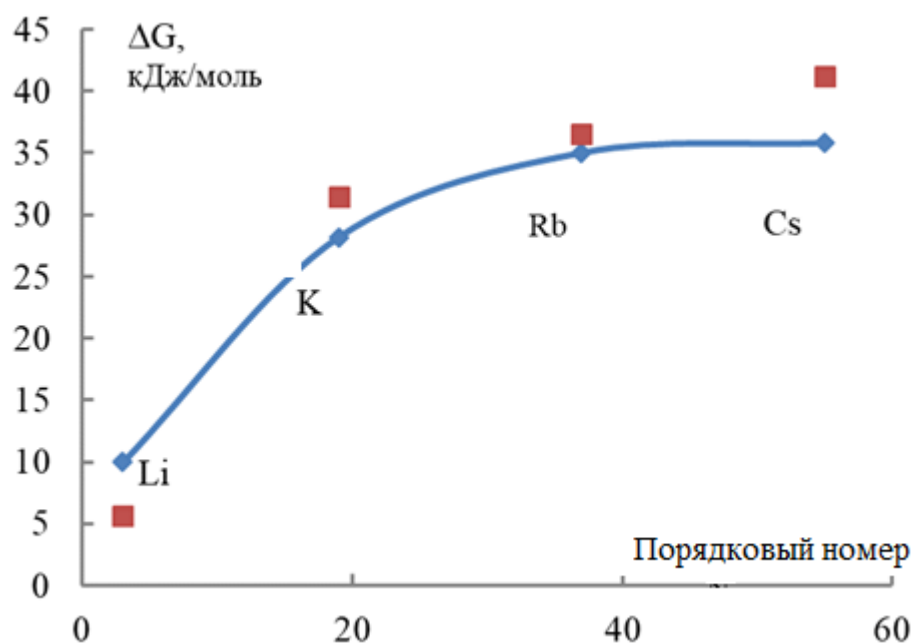


Рисунок 2.20 - Изменение термодинамических характеристик процесса (II) синтеза $MAIH_4$ от порядкового номера металла.

Из рисунков 2.19, 2.20 и таблицы 2.7 можно заключить, что для процессов синтеза $MAIH_4$ с увеличением порядкового номера металлов I A группы ТХЭ также увеличивается термодинамическая вероятность протекания этих процессов. Однако для процессов (I) и (II) закономерности изменения их термодинамических характеристик имеют существенные отличия. В частности, процесс (I) характеризуется резким увеличением значений энергии Гиббса для алюмогидридов с типичными элементами в ряду $Li \rightarrow Na$, и снижение этих величин для алюмогидридов с элементами группы калия. При этом процесс (II) характеризуется не резким, а монотонным увеличением значений энергии Гиббса, что прослеживается для всех алюмогидридов с элементами I A группы ТХЭ.

Полученная таким образом полная информация о термодинамических характеристиках процессов образования алюмогидридов с элементами I A группы ТХЭ с использованием хлорида алюминия ($AlCl_3$), который был выделен хлорированием из минерального сырья Таджикистана, позволила провести математическое моделирование закономерностей изменения указанных термодинамических характеристик от природы элементов I A группы ТХЭ. Моделирование

проводилось с использованием стандартных программ “Microsoft Office” и “Matlab”. Для каждого процесса получения алюмогидридов и элементов их состава (Li и Na) термодинамические характеристики были вычислены для каждого конкретного случая в связи с тем, что их свойства не укладываются в общие закономерности для каждой из групп соединений. Для типичных металлов Li и Na отклонение термодинамических характеристик от общих закономерностей объясняется их отличиями в их электронном строении, виртуальными d-орбиталями в атоме Na, кайносимметричными p-орбиталями в атоме Li. Результаты, полученные математической обработкой, обобщаются в таблице 2.8.

Таблица 2.8 - Уравнения, характеризующие изменения термодинамических характеристик в процессе синтеза алюмогидридов с элементами I А группы от порядкового номера металла

Процесс (I)		$4MH + AlCl_3 \rightarrow MAIH_4 + 3MCl$		
M	Свойство	Уравнения	Тип тренда	R ²
Li, Na	-ΔH	$y = 1,4645x + 6,6064$	Л	1,00
	-ΔG	$y = 1,4026x + 6,7922$	Л	1,00
	-ΔS	$y = -0,1135x + 11,341$	Л	1,00
K, Rb, Cs	-ΔH	$y = 1,3028x + 513,76$	Л	0,99
	-ΔG	$y = 1,2611x + 531,54$	Л	1,00
	-ΔS	$y = 0,004x^2 - 0,4414x + 64,437$	П	1,00
Процесс (II)		$NaAlH_4 + MCl = MAIH_4 + NaCl$		
Li, K, Rb, Cs	-ΔH	$Y = -0,0122x^2 + 1,0923x + 6,3095$	П	1,00
	-ΔG	$Y = -0,0153x^2 + 1,3695x + 6,4818$	П	0,99
	-ΔS	$Y = 0,0009x^3 - 0,087x^2 + 2,6x - 5,2409$	П	1,00
Примечание: y – свойства; x – порядковый номер M; R ² – степень достоверности; линия тренда: (П) – полиномиальная, (Л) – линейная.				

На основании полученных значений термодинамических характеристик процессов получения алюмогидридов с элементами I А группы ТХЭ (таблица 2.8)

также можно заключить, что протекание процесса (I) имеет большую вероятность. Энтальпийный фактор является доминирующим и вносит определённый вклад в протекание синтеза изученных алюмогидридов. Для протекания процесса (II) значение имеют, как энтальпийный фактор, так и энтропийный, который проявляется несколько сильнее.

В исследованном процессе (I) в качестве основных исходных соединений использовались двойные гидриды с элементами I A группы ТХЭ. Чтобы получить надёжные значения термодинамических характеристик для каждого из компонентов системы, необходимо проведение точных термодинамических расчётов.

Сравнительный анализ наших данных, полученных расчётными методами, и данных из литературных источников показывал значительные различия в величинах энтропии и энергии Гиббса для процессов образования гидридов цезия (CsH) и гидридов рубидия (RbH). Выявленное несоответствие подтверждает совпадение величин энергии Гиббса в процессе (I) и значительное их различие в процессе (II) синтеза алюмогидридов с элементами I A группы ТХЭ, осуществлённого хлорированием алюмосиликатного сырья Таджикистана.

Получение этих данных способствовало установлению закономерностей, согласно которым происходят изменения для каждого конкретного металла в группе. Для каждого процесса получения алюмогидридов и элементов их состава (Li и Na) термодинамические характеристики были вычислены в связи с тем, что их свойства не укладываются в общие закономерности для каждой из групп соединений и отличаются от систем с металлами подгруппы калия – Cs , Rb и K . Поэтому для алюмогидридов Li , K и металлов калиевой подгруппы их термодинамические характеристики и математическая обработка полученных результатов были вычислены для каждого конкретного алюмогидрида.

В научном, учебном и прикладном аспектах особое значение имеет обобщение и систематический анализ термодинамических свойств гидридных соединений. Данные исследования являются важными и в теоретическом аспекте, поскольку гидридные ионы являются чувствительными индикаторами малейших изменений свойств атомов-партнёров. Соответственно, получение и анализ досто-

верной информации о характеристиках гидридных соединений, в частности, бинарных гидридных соединений, где особенно сильно выражены индивидуальные особенности атомов-партнёров, позволяют выявить закономерности их эволюции внутри групп.

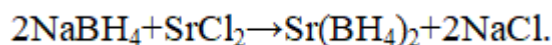
С практической точки зрения, выявленные закономерности в изменениях фундаментальных характеристик гидридов и создание их математических моделей способствуют выбору и широкому использованию этих гидридных соединений, как восстановителей функциональных групп в тонком органическом синтезе, а также выбору наиболее эффективных катализаторов процессов и использованию гидридов металлов в различных областях современной технологии и техники.

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ, АНАЛИЗ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И ТЕРМОЛИЗ ЭНЕРГОЁМККИХ ВЕЩЕСТВ ЭЛЕМЕНТОВ I А, II А И ЛАНТАНОИДНЫХ ГРУПП ТХЭ

3.1. Получение энергоёмких веществ на основе бора и алюминия – борогидридов I А и II А групп ТХЭ

В работе получены образцы борогидридов и алюмогидридов элементов I А и II А 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. Получение борогидрида стронция осуществлено обменной реакцией по следующему уравнению:



Синтезированные вещества - борогидрид натрия и алюмогидрид натрия очищали по методике [213].

Боро- и алюмогидрид стронция очищали от примесей путём растворения в диглиме с последующей двойной перекристаллизацией.

3.2. Методы анализа алюмо- и борогидридов с элементами I А и II А групп ТХЭ

Данная работа была выполнена с использованием известных методик аналитической химии. Однако, по нашему мнению, на некоторых из них стоит остановиться более подробно. Определено содержание в исследуемых веществах следующих элементов и соединений – Al, B, Na, Sr, K, гидридный водород. Для сольватированных образцов с использованием метода сжигания определялось содержание в них углерода.

Так как для разложения исследуемых проб использовали метод разложения, то считаем необходимым также в работе привести коротко его описание. С целью определения элементов I А и II А групп ТХЭ, хлора и бора в алюмо- и борогидридах, их обрабатывали последовательно этиловым спиртом, водой и азотной

кислотой, доводили водой до необходимых объёмов, отделяли аликвоту образца и проводили химический анализ на указанные элементы. Для определения бора использовали во всех случаях потенциометрический метод с титрованием маннитоборной кислоты щелочными растворами щёлочью.

Содержание Na, Sr и K в соединениях определялось с использованием атомно-адсорбционного спектрофотометра “ААС-1” согласно методическим рекомендациям [235, 339, 350]. Точность спектрофотометра для Sr-ионов составляла 0.05 мг/л, для Na-ионов - 0,02 мг/л. Для определения ионов калия использовали весовой кобальт-нитритный метод с определением калия в виде соединения $K_2Ag[Co(NO_2)_6]$ [236], параллельно проводились контрольные измерения в аналогичных условиях известного содержания калия, которое содержалось в известном объёме раствора KNO_3 .

Для определения содержания ионов алюминия применён объёмно-комплексометрический метод [137, 340] обратным титрованием избыточных растворов трилона Б раствором цинковым ацетатом в среде pH равной 6, индикатор дитизон [237, 340].

Для определения ионов хлора в исходных рудах использовали аргентометрический метод (метод Фолгарда). Анализ основан на связывании нитратом серебра хлорид-ионов с дальнейшим титрованием избыточного реагента роданидом аммония с солями Fe (III).

Результаты, полученные при проведении химического анализа некоторых алюмогидридов металлов, обобщены в таблицах 3.1 и 3.2.

3.2.1. Методы исследования

Данное исследование характеристик комплексных гидридов опиралось на следующие методы: газоволюмометрический, рентгенофазовый, метод тензиметрии с использованием мембранного нуль-манометра. калориметрический метод растворения.

Таблица 3.1- Химический состав некоторых алюмогидридов металлов

Соединение	Содержание элементов, мас%					
	M - Na, K, Sr		Al		H	
	по формуле	определено	по формуле	определено	по формуле	определено
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
$\text{Sr(AlH}_4)_2$	39,26	39,54	52,85	51,93	7,89	7,45

Таблица 3.2 - Условия химического анализа $\text{Sr(AlH}_4)_2$ и полученные результаты

Взято, г/моль		Объем растворителя, см ³	Температура, синтеза, °C	Время, 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	$\text{Sr(AlH}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$
1,8/0,08	4,7/0,16	200	60	10	10,15	23,10	3,45	1	2	8,1	$\text{Sr(AlH}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$
3,3/0,08	4,7/0,16	200	60	10	12,41	19,12	2,61	1	2,2	8,24	$\text{Sr(AlH}_4)_2 \cdot 3\text{ТГФ}$
2,1/0,05	3/0,1	200	100	10	11,63	15,58	2,39	1	2	8,4	$\text{Sr(AlH}_4)_2 \cdot 2\text{ДГ}$

3.2.2. Газоволюмометрический метод

Газоволюмометрический метод использовался в исследовании с целью определения гидридного водорода. Схематично прибор для определения гидридного водорода газоволюмометрическим методом приводится на рисунке 3.1. Прибор включает следующие основные компоненты: сосуд, в котором протекает реакция (1), с бойком (2) – разбивает запаянную ампулу (3) с исследуемым веществом известной массы, газовая бюретка (8) и уравнильная трубка (9). Принцип действия прибора: сосуд, в котором протекает реакция (1), заполняли соляной кислотой (2н) и внутрь помещали ампулу (3). В начале опыта ампула удержива-

лась штоком (4), вставленным в стеклянную трубку (5), трубка, соответственно, с помощью капилляров соединялась с газовой бюреткой, поглотителем H_2O и газообразного хлора HCl и ёмкостью с аскаритом (7).

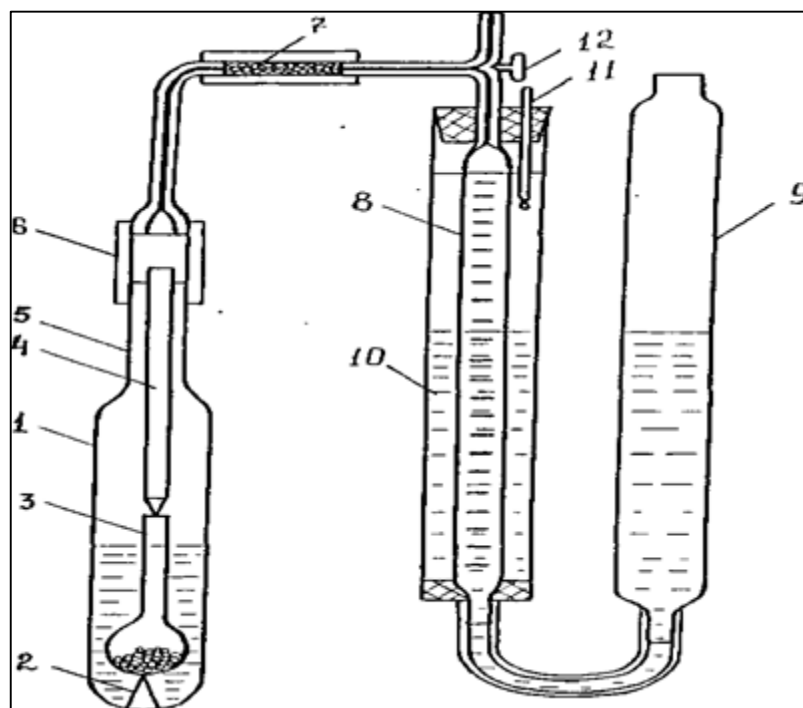


Рисунок 3.1 – Схема прибора для волюмометрического определения водорода (1 – пробирка; 2 – боёк; 3 – ампула с определённой навеской вещества; 4 – шток; 5 – стеклянная трубка; 6 – резиновый шланг; 7 – аскарит; 8 – газовая бюретка; 9 – уравнильная трубка; 10 – термостат; 11 – термометр; 12 – трёхходовой кран).

Все стеклянные капилляры были объединены далее с вакуумной трубкой. Газовая бюретка (8), в которой происходило термостатирование вещества, была вставлена в широкую, заполненную водой стеклянную ёмкость, в которой термометром контролировалась температура процесса. В качестве барьерной жидкости был использован водный раствор NaCl , который предварительно насыщали ионами водорода. Водород, выделяющийся в процессе гидролиза алюмогидрида, пропускали через трубку с аскаритом с целью очистки от хлористого водорода и водяных паров. Далее, несколько раз проводили измерение объёма чистого сухого водорода через 20-30 мин после окончания реакции, и последнее значение, не менявшееся в течение 10 мин, принимали за конечное значение, оно соответ-

ствовало температуре воды в термостате. При этом атмосферное давление измерялось ртутным манометром чашечного типа. Объём водорода, измеренный таким образом, доводили до стандартных условий и рассчитывали массовое количество водорода и использованием уравнения состояния идеального газа – уравнения Менделеева-Клапейрона.

3.2.3. Рентгенофазовый (РФА) анализ

Для образцов рентгенограммы (порошковые дифрактограммы) были получены с использованием дифрактометра “THR-M62”, в состав которого также входило гониметрическое устройство “HCG-3” (с излучением CuK_α). Излучение было выбрано в соответствии с рекомендациями [238, 239], где наилучшим сочетанием для неорганических соединений рекомендовано излучение CuK_α со значением α , равным $1.5418 \text{ \AA}$, а также никелевый фильтр. Данное излучение является оптимальным для неорганических соединений, так как использование излучений FeK_α и CrK_α др., обладающих большими длинами волн, вызывает вторичное излучение, а использование излучение MoK_α со значением α , равным $0,709 \text{ \AA}$, также нежелательно в связи с формированием малых длин волн, кроме того, точность измерения межплоскостных расстояний и разрешающая способность этих излучений намного ниже по сравнению с излучением CuK_α . Дебаеграммы индексировались аналитическим методом Хесса-Липсона. Расчётные значения получали, одновременно используя две формулы, в соответствии с [238, 239]:

$$\sin^2\theta_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2, \quad (3.1)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (3.2)$$

Расчётную плотность соединений рассчитывали в соответствии со следующим выражением:

$$\rho_{\text{выч}} = 1,66MZ/V, \quad (3.3)$$

где: V - объём элементарной ячейки,

M - молекулярная масса вещества,

Z - число формульных единиц в элементарной ячейке.

Для параметров элементарных с использованием метода наименьших квадратов были вычислены погрешности определения, составившие от 0.1 до 0.3%. Для определения была разработана усовершенствованная программа на языке программирования высокого уровня “Fortran-IV”, в которую были включены стандартные подпрограммы “Метод Хесса-Липсона” и “Метод наименьших квадратов”.

Подготовка образцов осуществлялась растиранием их в сухом боксе и нанесением равномерным слоем на пластину из оргстекла. Затем сверху закрывали плёнкой из тефлона и затем ещё плексигласовым кольцом, диаметр которого регулировали таким образом, чтобы исключить доступ воздуха к исследуемому веществу.

Были исследованы некоторые соединения – алюмогидриды и борогидриды металлов, и их данные, на основании рентгенофазового анализа обобщены в таблицах 3.3 и 3.4.

Таблица 3.3 – Данные РФА термического разложения алюмогидрида калия (KAlH_4)

Смесь состава $\text{K}_3\text{AlH}_6 + 2\text{Al}$		K_3AlH_6	KAlH_4		
		[241]	[240]		[241]
1	2	3	4	5	6
$d \cdot 10^{-10}$, м	I/I	$d \cdot 10^{-10}$, м	$d \cdot 10^{-10}$, м	I/I	$d \cdot 10^{-10}$, м
3,67	10	-	4,07	10	4,60
3,51	15	-	3,62	20	4,07
3,38	10	-	3,50	100	3,68
3,18	13	-	3,36	20	3,53
2,99	50	2,99	3,18	100	3,40
2,91	20	-	2,96	100	3,19
2,88	10	-	2,75	10	2,95
2,68	15	2,55	2,55	20	2,94

1	2	3	4	5	6
2,34	100	2,45	2,30	5	2,75
2,12	15	2,11	2,21	50	2,55
2,02	50	-	2,13	50	2,49
1,97	7	1,94	2,04	10	2,29
1,73	15	1,72	1,98	10	2,22
1,72	10	1,63	1,87	20	2,19
1,43	33	1,49	1,79	20	2,14
1,22	33	1,43	1,71	50	2,12

Таблица 3.4 - Результаты рентгенограммы процесса разложения борогидрида стронция ($\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$)

№ 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								

3.2.4. Метод тензиметрии с мембранным нуль-манометром

Одним из основных методов, используемых в нашем экспериментальном исследовании, являлся статический метод с использованием мембранного нуль-манометра, с помощью которого изучались процессы термического разложения алюмогидридов с элементами I А группы ТХЭ.

Использование тензиметрии, как основного экспериментального метода, обуславливается специфичностью работы с легко окисляющимися и гигроскопичными соединениями, к которым относятся алюмогидриды с элементами I А

группы ТХЭ, кроме того, обусловлено тем фактором, что термическое разложение этих соединений является сильно замедленным во времени.

Соответственно, была сконструирована тензиметрическая установка с мембранным нуль-манометром, с помощью которой для алюмогидридов с элементами I A группы ТХЭ были изучены процессы испарения этих соединений. Описание установки, принципы её использования, методические рекомендации по работе на установке достаточно подробно описываются в [284-286]. В настоящее время тензиметрический метод с мембранным нуль-манометром нашёл широкое применение в исследовательских процессах – его применяют при изучении газовых гомогенных и гетерогенных систем, в которых имеется несколько фаз – пар, конденсированная фаза и др.

В нашей диссертационной работе в качестве нуль-манометра (рисунок 3.2) мы использовали плоскую мембрану из кварца и стекла “пирекс”. Использование такой мембраны имеет ряд преимуществ по сравнению с другими мембранами.

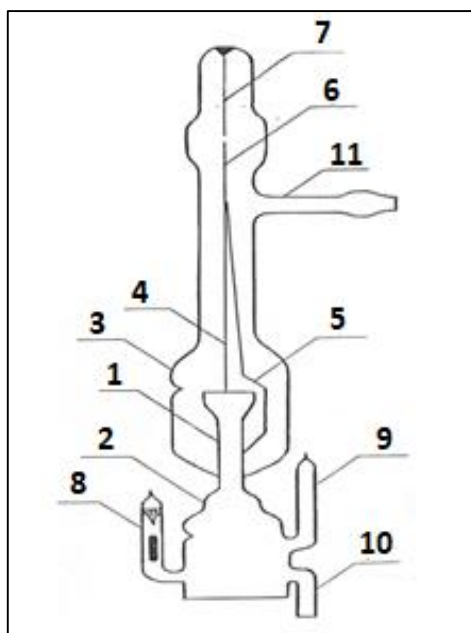


Рисунок 3.2 - Схема мембранного нуль-манометра: 1 – мембрана; 2 – мембранная камера; 3 – компенсационный объем; 4 – подвижный шток; 5 – дополнительный шток; 6 – игла; 7 – неподвижный шток; 8, 9 – отрезки для заполнения и отбора исследуемого вещества; 10 – отрезок для герметизации мембранной камеры; 11 – отрезок для откачки.

3.2.5. Калориметрический метод растворения

В рамках диссертационного исследования для некоторых исследуемых соединений, которые были получены с использованием калориметрического метода, проведено определение их теплоты образования. Одновременно калориметрическим методом изучен гидролиз борогидрида стронция и алюмогидрида калия и продуктов, полученных после его терморазложения, в частности, стехиометрических смесей $K_3AlH_6 + 2Al$.

После проведения анализа литературных источников по этой теме сделано заключение о том, что в них в основном приводятся данные калориметрического определения энтальпии образования $NaAlH_4$. Исходя из этого, нами в качестве эталонного образца в тензиметрическом и калориметрическом методах исследования выбран алюмогидрид калия, который является типичным представителем группы калия - элементов I A группы ТХЭ – Cs, Rb и K.

На рисунке 3.3 приводится схема калориметрической установки, которая состоит из следующих основных узлов: термостата; калориметрической герметизированной ячейки; моста “Р-329” (с классом точности не менее 0,05%); самописца “EZ-2” (чувствительность 10^{-10} А); блока калибровки и стабилизатора.

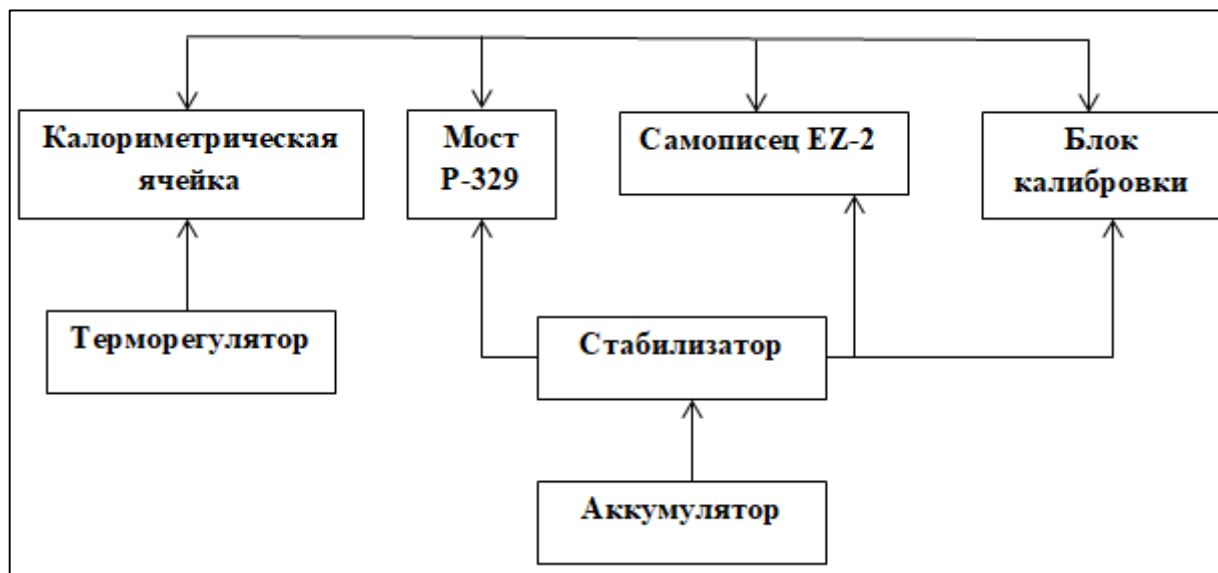


Рисунок 3.3 - Схема калориметрической установки.

На рисунке 3.4 приводится схема калориметрической герметизированной ячейки. В качестве термостата использован медный блок (8), с внешним диамет-

ром 120 мм и высотой 140 мм. В термостате имеется углубление для установки в него калориметрической ячейки. Ось магнитной мешалки (7) проходила через центр дна блока. В ходе экспериментов этот блок устанавливался в воздушный термостат, в котором находились два нагревателя (подвешенный и открытый), медный змеевик охлаждения, вентилятор перемешивания воздуха и термометр, контактирующий с полупроводниковым реле. Воздушный термостат поддерживал температуру с точностью $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$. Медный блок сглаживал изменения t воздушного зазора между блоком и калориметрической ячейкой с точностью до $0,005^{\circ}\text{C}$.

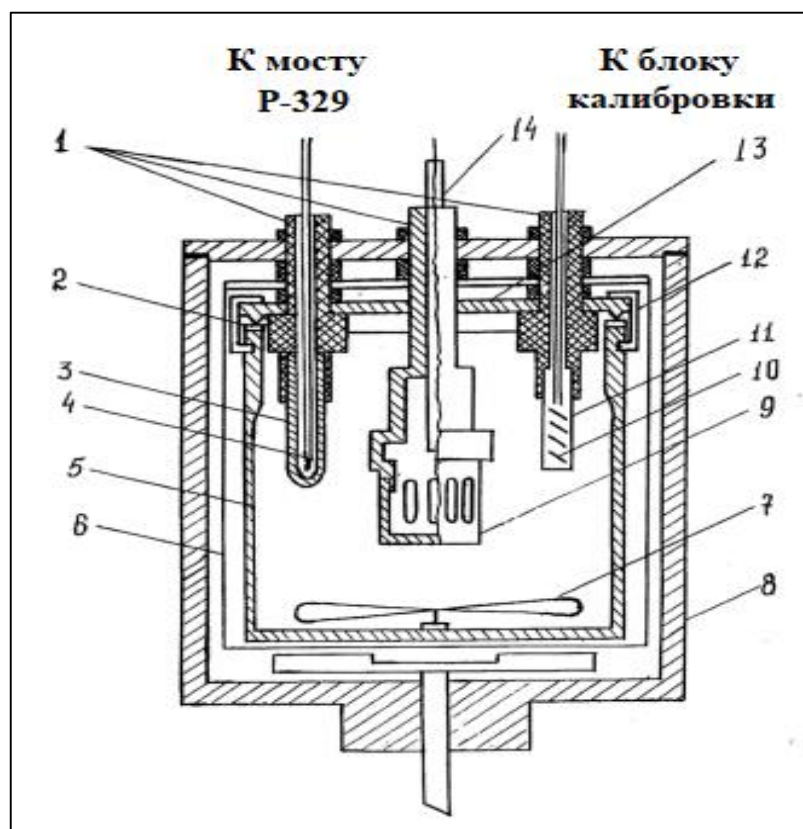


Рисунок 3.4 - Герметизированная калориметрическая ячейка (1 - тефлоновые выводы; 2 - тефлоновая прокладка; 3, 11 - тефлоновые чехлы; 4 - термистор, 5 - титановый стакан; 6 - защитный экран; 7 - магнитная мешалка; 8 - медный блок; 9 – корзина; 10 – нагреватель; 12 - накладная гайка; 13 – крышка; 14 – боёк).

Кратко опишем принцип действия калориметрической герметизированной ячейки. Она представляет собой стакан ёмкостью 200 мл (5) с титановой крышкой (13), тефлоновой прокладкой (2) и накладной хромированной гайкой (12) для герметизации. На крышке стакана были закреплены: два устройства для разбивания стеклянных ампул (9) и (14), температурный датчик (4), нагреватель (10),

втулки из тефлона (1) для крепления защитных крышек из титана (3) и (11). Калориметрическим температурным датчиком служил низко инерционный точечный терморезистор (4) марки “ММТ-4” с параметрами 22.0 кОм при 228 К, который впаивался в титановый чехол (3) сплавом Вуда. Сопротивление терморезистора измерялось с помощью одинарно-двойного моста постоянного тока марки “Р-329”. Нуль-инструментом служил гальванометр зеркальный марки “М-17/2” со шкалой до максимальных значений сопротивлением 1600 Ом. Точность измерения сопротивления терморезистором составляла не более $\pm 0,05$ Ом.

Калориметр для определения тепловых величин представлял нагреватель (10) с титановым чехлом (11) с внешним слоем из константановой проволоки. Количество электричества, протекающего через нагреватель в ходе эксперимента, определялось потенциометрической схемой. Погрешность измерения электрического тока составляла $< 0,1$ %. Время измеряли секундомером, к которому подключались электрические контакты для подключения электроцепи калибровочной нагрузки, точность секундомера составляла $< 0,1$ с.

Нагреватель с приборами для измерения и терморезистор соединены между собой экранированными медными электрическими проводами. Для калориметра тепловая чувствительность была равна $\pm 0,08$ Дж, термометрическая - 10^{-4} К.

Образцы исследуемых соединений помещали в стеклянные ампулы вместимостью 1,3-1,5 см³ и запаивали. Исследуемые соединения взвешивали при погрешности не более $1,0 \cdot 10^{-4}$ г. Приспособление для дробления ампул включало разъёмную корзинку для стеклянных ампул (9) с отверстиями для поступления калориметрической жидкости и специального бойка (14), который при проведении эксперимента разбивал запаянную ампулу с веществом.

В калориметрический стакан помещалась жидкость, которая перемешивалась в нём с помощью магнитной пропеллерной мешалки (7) из хромокремниевой стали. Укреплённая на дне ёмкости мешалка за счёт тефлоновых подшипников скольжения перемешивала жидкость со скоростью 400 оборотов в минуту. Вся установка работала на энергии от двух стабилизаторов напряжения с напря-

жением 2.0 и 10.0 В. Калориметрический стакан помещался в экранированную алюминиевую ёмкость-оболочку (6) с зеркальной внутренней поверхностью.

Калориметрическая установка калибровалась при $t=298$ К по теплоте растворения в воде KCl. Полученные результаты пересчитывались, согласно рекомендациям [242] в соответствии с разведением в 200 мл H_2O 1м KCl и обобщены в таблице 3.5. Таким образом, была получена экспериментальная величина энтальпии растворения (ΔH_m^0) для KCl, усреднённая по величинам восьми опытов, которая составила 17631 ± 42 Дж·моль⁻¹. Полученное значение хорошо коррелирует с аналогичным значением (ΔH_m^0), равным $17577,0 \pm 33$ Дж·моль⁻¹, которое приводится другими авторами [243].

Таблица 3.5 - Результаты вычисления энтальпии растворения KCl при $t=298$ К

№ п/п	Навеска KCl, г	Разведение раствора	Тепловое значение калориметра	Изменение сопротивления термистора	Энтальпия растворения навески, Дж	Энтальпия растворения навески, Дж·моль ⁻¹	Энтальпия растворения при разведении 1:200, Дж·моль ⁻¹
1	0,2727	1:1980	1,4008	45,3	63,2	17364	17606
2	0,3552	1:560	1,3975	159,9	223,8	17447	17585
3	0,6755	1:800	1,4029	113,3	158,2	17489	17669
4	1,0020	1:540	1,4008	167,8	234,3	17447	17615
5	0,8547	1:630	1,4062	143,2	183,3	17468	17606
6	0,7320	1:730	1,4004	123,0	172,0	17510	17673
7	0,5830	1:925	1,4075	98,1	137,2	17531	17715
8	0,9100	1:590	1,4100	150,7	210,9	17447	17585

Так как калориметрическая ячейка является герметичной, то газовые составляющие растворения алюмогидридов и продуктов, полученных в результате

термолиза алюмогидридов, не улетучиваются, как и количество теплоты, потраченной на процесс термолиза.

3.2.6. Техника заполнения калориметрических ампул веществом

Техника по заполнению калориметрических ампул веществом имеет некоторые специфические особенности (рисунок 3.5). В боксе с сухим азотом предварительно взвешенную калориметрическую ампулу (1) через переходник (4) с вакуумной резинкой (3) соединяли с ампулой, в которой находилось исследуемое вещество (2), далее система с помощью зажима (5) герметизировалась. Затем из бокса систему вынимали и присоединяли к вакуумному насосу вакуумным шлангом (6). Из системы далее откачивали газы, и через зажим (7) в калориметрическую ампулу засыпали точную навеску вещества, затем запаивали по месту “засыпки”. Взвешивали ампулу с отпаянным кусочком и далее по разнице её массы и массы пустой ампулы получали точную массу исследуемого вещества, с учётом потери массы воздуха при вакуумировании. В частности, объём калориметрической ампулы составлял 3.0 см^3 , при этом потеря массы была равна $2 \cdot 10^{-3}$ г.

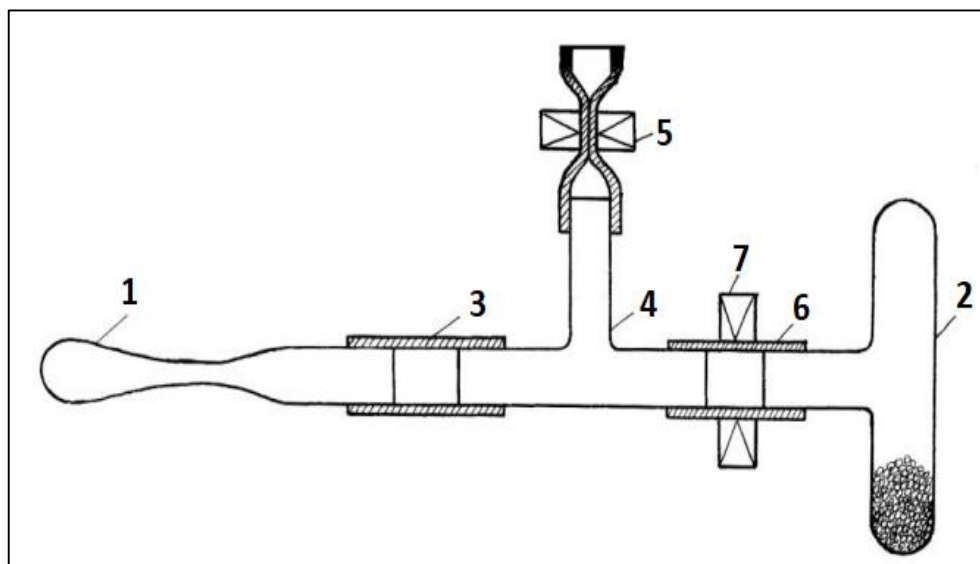


Рисунок 3.5 – Прибор для заполнения калориметрической ампулы (1 - калориметрическая ампула; 2 – ампула с веществом; 3, 6 – вакуумные шланги; 4 - переходник; 5, 7 – зажимы).

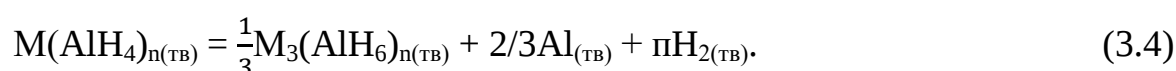
Чтобы получить конечные продукты термического разложения необходимо было термически разложить исходные продукты, которыми являлись тетрагидроалюминаты. Предварительно были разработаны условия для оптимального протекания терморазложения, согласно данным тензиметрических экспериментов, выбиралась оптимальная t процесса и время выдержки образцов. Проведение термического разложения: исследуемое вещество помещали в ампулу в сухом боксе, затем ампула помещалась в кварцевую трубку и нагревалась. Ампулу присоединяли к ртутному манометру и вакуумному насосу, что позволяло контролировать процесс разложения исходного вещества. Разложение считалось завершённым, когда в течение 6-8 часов в системе давление водорода оставалось стабильным.

3.3. Термическая устойчивость и процесс термического разложения энергоёмких веществ элементов I A и II A групп ТХЭ

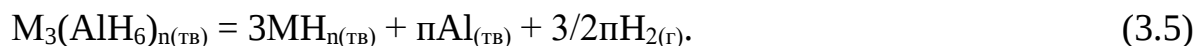
Чтобы определить для комплексных алюмо- и борогидридов с элементами I A и II A групп ТХЭ их величины энергии кристаллических решёток, необходимо было вначале для этих соединений провести определение величин энтальпий образования. В [244-247] опубликованы более точные величины термодинамических характеристик и термической стабильности изучаемых соединений, полученные, в частности, с использованием статического метода [248, 249] с мембранным нуль-манометром. Поэтому нами на основании целей, поставленных в настоящей работе, проведено для отдельных представителей комплексных алюмо- и борогидридов с элементами I A и II A групп ТХЭ тензиметрическое исследование, параллельно использовался калориметрический метод растворения.

Согласно литературным источникам [244, 247] протекание процесса термического разложения алюмогидридов с элементами I A и II A групп ТХЭ осуществляется в три ступени:

1) алюмогидриды элементов I A группы ТХЭ разлагаются с образованием $M_3(AlH_6)_n$ по следующей схеме:



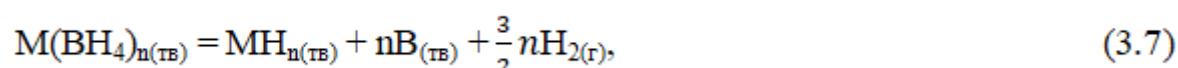
2) $M_3(AlH_6)_n$ разлагаются с образованием бинарных гидридов по схеме:



3) происходит термолиз бинарных гидридов:



В работах [245, 246] изучено термическое разложение борогидридов с элементами I А и II А групп и для термолиза этих соединений предложена следующая схема:



кроме того, одновременно со схемой (3.7) при определённой t процесса протекает термолиз бинарных гидридов, в соответствии со схемой:



Для борогидридов с элементами I А группы ТХЭ также показано плавление исходных соединений в процессе разложения.

Для борогидридов с элементами II А группы отмечено их термическое разложение в соответствии со схемой (3.7). При этом показано, что для разложения бинарных гидридов этих металлов необходимы очень высокие температуры, при которых через тонкие стенки мембраны возможна диффузия водорода.

В условиях синтеза происходит образование комплексных алюмо- и борогидридов с элементами II А группы ТХЭ в виде сольватов этих соединений. Исходя из этого, в нашем исследовании использовались исходные десольватированные образцы, которые непосредственно получали в мембранной камере.

3.3.1. Исследование термического разложения комплексных гидридов с использованием статического метода с мембранным нуль-манометром

Расчёты термодинамических характеристик и уравнения барограмм для изучения процессов термолиза комплексных гидридов проводились в равновесных условиях. Равновесие в системе достигалось выдерживанием на кривой барограммы каждой фигуративной точки в промежутке времени от 100 до 200 ча-

сов. В системе равновесие достигалось при неизменном давлении в промежутке времени от 8 до 10 ч. Равновесие контролировалось при нагреве системы (прямой барограммой) и охлаждении (обратной барограммой).

Не всегда удаётся получить полное воспроизведение прямой и обратной барограммы. Так, при охлаждении системы (обратной барограмме) при двукратном или трёхкратном увеличении времени выдержки фигуративной точки в изотермических условиях свыше 400 ч отмечается значительное снижение давления в изучаемых системах. В частности, время выдержки в изотермических условиях для алюмогидрида лития было равным свыше 600 ч.

Кривые линии, характеризующие изменение давления газообразных продуктов в зависимости от t процесса, при обратной барограмме являются более крутыми по сравнению с линиями, характеризующими простое газовое расширение. Можно заключить, что истинное равновесие (или равновесное давление) находится в промежутке между кривыми линиями, которые были получены в прямой и обратной барограмме.

Окончание каждой отдельной стадии в исследуемом процессе характеризуется плавным переходом барограммы в область газового линейного расширения, наличие которой свидетельствует об отсутствии процессов, которые могут приводить к изменению количества молей газообразных продуктов. Очень замедленная скорость в обратном процессе и температурный интервал между отдельными стадиями способствуют исследованию последующих ступеней процесса в чистом виде, а также удалению при более низких температурах образующихся газообразных продуктов.

3.3.2. Процессы термолиза для алюмогидридов и бинарного гидрида калия

Согласно схеме (3.4), инициация процесса термического разложения алюмогидрида калия происходит при $t=483$ К. Результаты термического разложения KAlH_4 приводятся на рисунке 3.6 и в таблице 3.6.

Таблица 3.6 - Изменение давления водорода в процессе терморазложения KAlH_4 в зависимости от t процесса

Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа
I опыт							
483	1,3	516	42,8	546	88,4	560	99,3
498	8,4	525	58,7	551	92,2	562	99,6
503	18,7	531	65,4	553	97,6	564	100,6
510	28,0	535	74,6	557	98,6	569	101,8
II опыт							
479	1,3	509	30,0	535	69,3	560	103,6
489	4,6	518	42,5	539	77,0	562	104,4
497	12,0	523	50,4	547	90,9	564	104,8
506	24,0	528	61,9	557	99,6		
III опыт							
481	2,1	505	25,9	520	48,7	544	87,2
489	4,7	511	31,7	525	56,7	549	98,3
499	16,0	514	36,5	532	66,1	562	118,7
IV опыт							
477	0,4	495	8,9	519	48,3	549	98,7
486	3,2	506	25,5	540	78,1	559	121,3
V опыт							
474	0,5	512	38,5	536	45,1	528	43,9
493	1,1	515	38,4	540	45,6	516	42,1
500	10,7	525	43,7	544	46,1	510	41,3
507	30,0	534	44,8	548	46,7	508	38,8
				541	45,3	505	36,1
VI опыт							
478	0,9	512	40,7	532	51,1	547	52,8
497	1,3	517	48,1	539	51,7	550	53,3
506	15,2	522	50,1	542	52,1	558	54,4

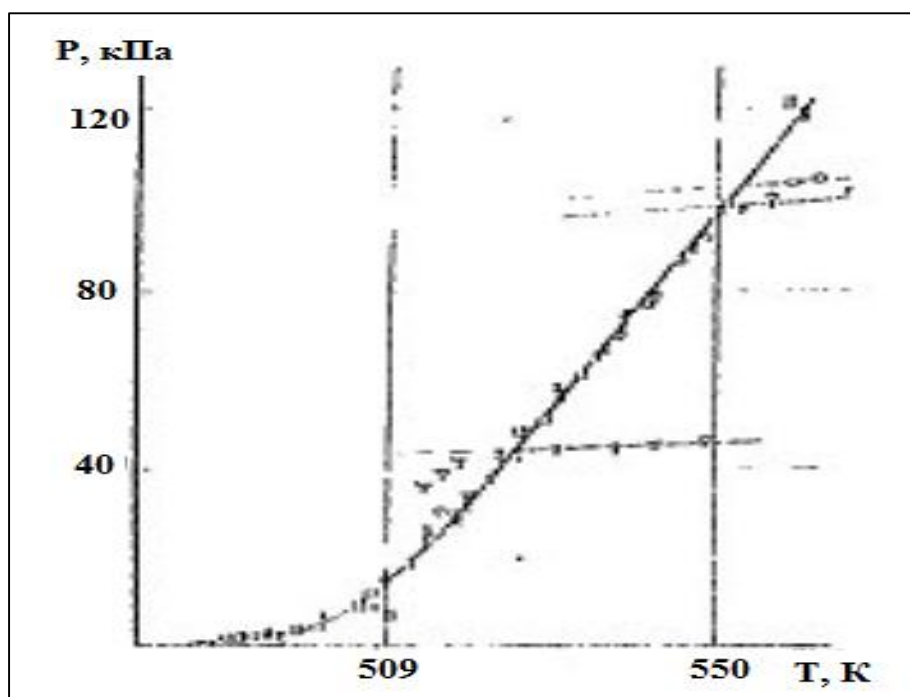


Рисунок 3.6 – Зависимость давления водорода от t при терморазложении $KAlH_4$ в условиях равновесия.

В мембранной камере давление не отмечается в температурной области ниже 483 К. При увеличении в камере температуры выше указанной давление начинает скачкообразно увеличиваться, что свидетельствует о начале процесса разложения. В температурном интервале от 543 до 560 К линия зависимости $P_{H_2} = f(T)$ преобразуется в линию, характеризующую газовое расширение.

Для полученных экспериментальных данных применимо следующее выражение, которому соответствует полученная линия зависимости в температурном диапазоне от 473 до 560 К:

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

доверительный уровень этого выражения составляет 95%, стандартная ошибка аппроксимации (S_y), соответственно, составила $8,14 \cdot 10^{-2}$.

С использованием указанного выражения мы для процесса разложения алюмогидрида калия ($KAlH_4$) вычислили величины термодинамических характеристик:

$$\Delta H_T^0 = 59.9 \pm 3.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^0 = 108.0 \pm 4.0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Алюмогидрид калия. В соответствие со схемой (3.4), при разложении алюмогидрида калия конденсированная фаза представлена соединениями - KAlH_6 и металлическим алюминием, которые образуются при данном разложении. В мембранной камере давление отмечается в температурной области выше 568 К, и происходит после удаления выделившегося в процессе реакции водорода, что свидетельствует о второй стадии разложения алюмогидрида калия - разложении образовавшегося в первой стадии K_3AlH_6 , в соответствии со схемой (3.5). Результаты данных опытов приводятся в таблице в таблице 3.7 и в виде графика на рисунке 3.7. Из рисунка 3.7 можно заключить, что в мембранной камере давление начинает плавно увеличиваться при нагревании свыше 568 К. В зависимости от навески взятого соединения, в температурном интервале от 630 до 640 К линия зависимости $P_{\text{H}_2} = f(T)$ преобразуется в линию, характеризующую газовое расширение.

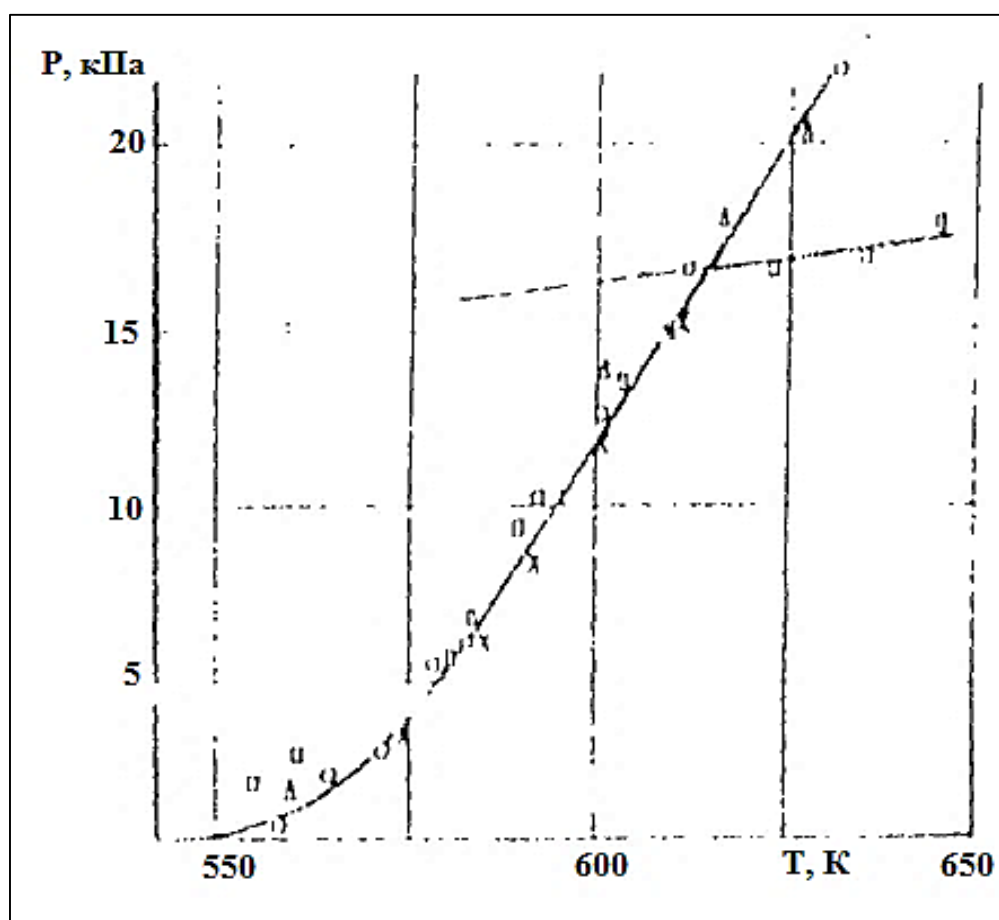


Рисунок 3.7 – Изменение давления водорода в зависимости от t при термическом разложении K_3AlH_6 в равновесных условиях.

Таблица 3.7 - Изменение давления водорода в зависимости от t при термическом разложении K_3AlH_6

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

Для полученных экспериментальных данных, которые получены обработкой по методу наименьших квадратов, видно, что они составляют прямую линию и описываются выражением [330, 331, 336]:

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

доверительный уровень этого выражения составляет 95%, стандартная ошибка аппроксимации (S_y), соответственно, составила $45.0 \cdot 10^{-2}$. С использованием указанного выражения мы для процесса разложения соединения $KAlH_6$ в интервале температур 570-640 К вычислили величины термодинамических характеристик:

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

Гидрид калия. В мембранной камере давление отмечается в температурной области выше 668 К, и происходит после повторного удаления выделившегося в процессе реакции водорода, что свидетельствует о третьей стадии разложения алюмогидрида калия - разложении бинарного гидрида калия, в соответ-

ствии со схемой (3.6.) с образованием металлического калия и водорода. Результаты данных опытов приводятся в таблице 3.8 и в виде графика на рисунке 3.8. Для полученных в температурном интервале от 670 до 770 К экспериментальных данных видно, что они составляют прямую линию регрессии и описываются следующим выражением:

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

доверительный уровень этого выражения составляет 95%, стандартная ошибка аппроксимации (S_y), соответственно, составила $7.6 \cdot 10^{-2}$. С использованием указанного выражения мы для процесса разложения соединения КН в интервале температур 670-770 К вычислили величины термодинамических характеристик:

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

Таблица 3.8 - Изменение давления водорода в зависимости от t при термол разложении гидрида калия

Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа
I опыт							
680	4,7	711	14,7	756	42,1	783	77,3
689	6,3	732	25,2	773	60,8	778	69,2
703	10,7	746	33,2	780	71,3	765	65,5
-	-	-	-		84,9	765	60,5
II опыт							
673	3,7	688	5,3	697	7,1	723	17,2
-	-	-	-	-	-	745	46,2
III опыт							
662	2,7	690	6,9	716	16,1	746	36,9
667	3,2	697	8,1	729	21,5	757	43,7
-	4,8	707	11,6	742	30,9	-	-

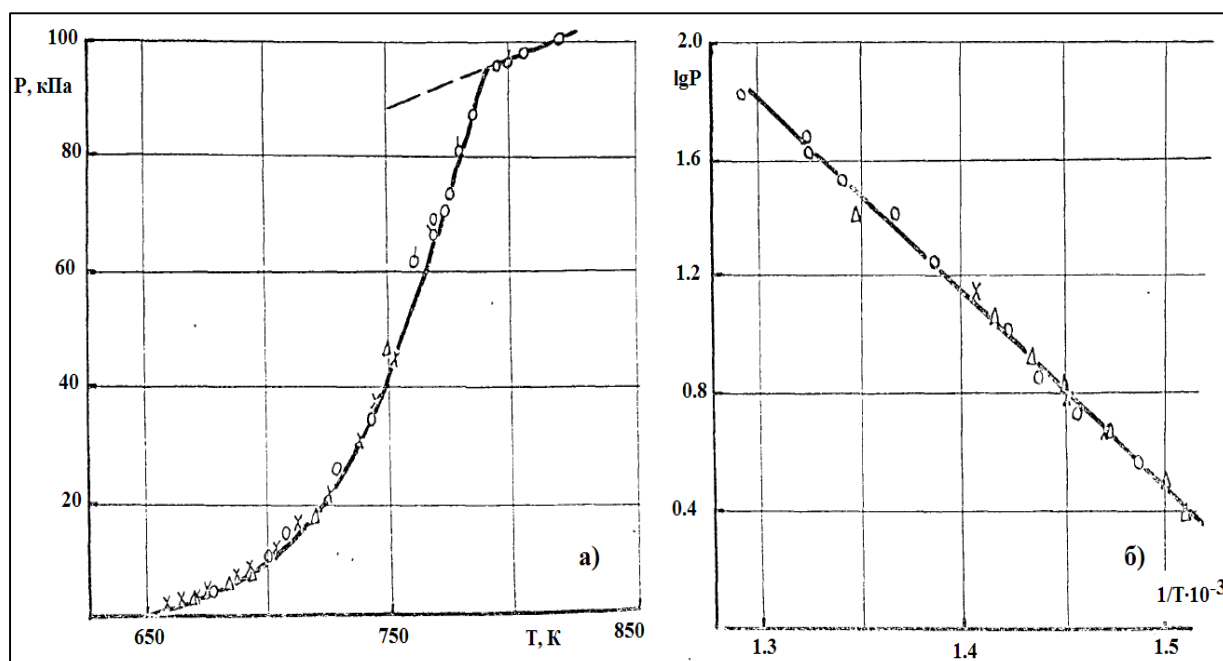


Рисунок 3.8 – Изменение давления водорода в зависимости от t (а) и $\lg P = f(1/T)$ (б) при терморазложении KN в условиях равновесия.

3.3.3. Термолиз алюмогидридов стронция

Алюмогидрид стронция ($\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$). Нами в мембранной камере был получен $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ в несольватированном виде. Затем мы его разлагали методом термолиза. Показано, что процесс термолиза для данного соединения начинается при $t=380$ К. Результаты термолиза $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ в таблице 3.9 и на рисунке 3.9а в виде барограммы.

Таблица 3.9 - Изменение давления водорода в процессе термолиза $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ в зависимости от t процесса

Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа	Т, К	Р, кПа
I опыт							
358	4	408	40	443	130	483	241
383	28	429	112	464	185	499	270
II опыт							
405	11	444	169	205	374	508	538
423	38	453	203	220	505	533	623

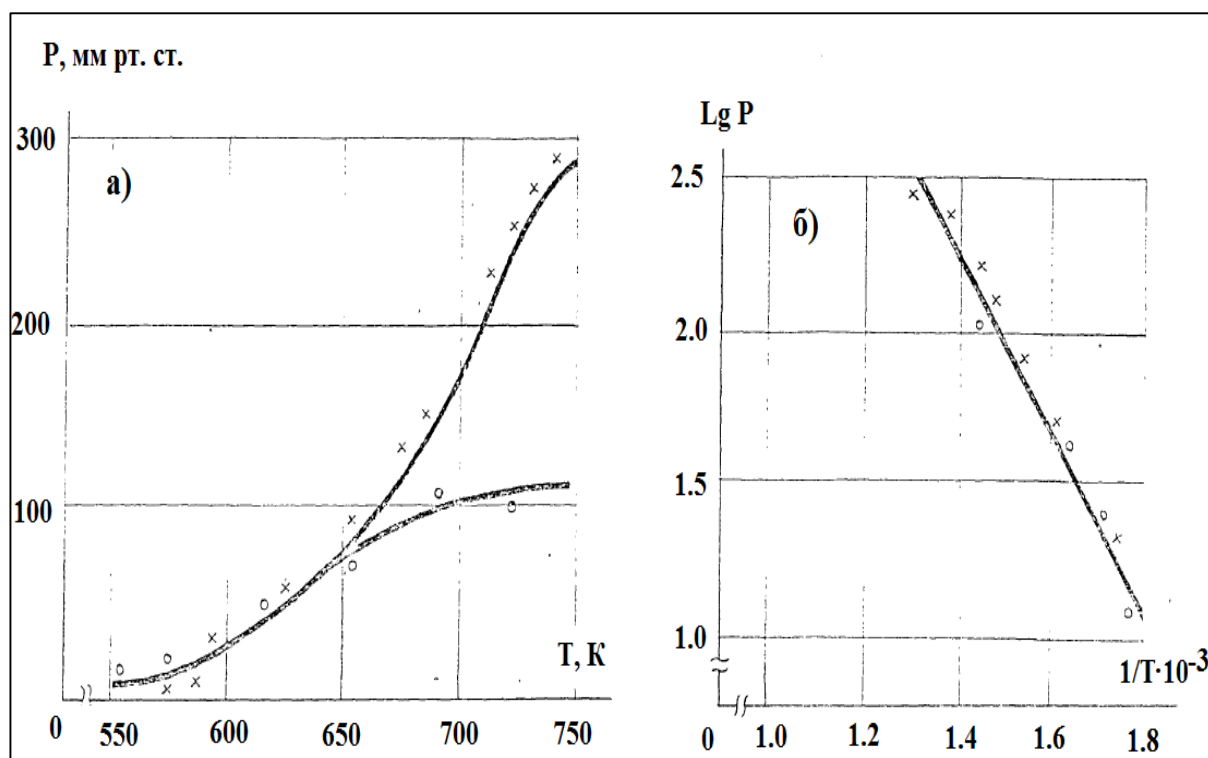


Рисунок 3.9 – Зависимость давления водорода от t (а) и $\lg P = f(1/T)$ (б) при термолизе алюмогидрида стронция.

Для полученных экспериментальных данных $\lg P_{\text{атм.}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в температурном диапазоне от 380 до 540 К (рисунок 3.9б) применимо следующее выражение:

$$\lg P_{\text{атм.}} = (5.02 \pm 0.08) - \frac{2.38 \pm 0.05}{T} \cdot 10^3,$$

в соответствии с которым для процесса разложения алюмогидрида стронция $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ вычислены величины термодинамических характеристик:

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

Термолиз $\text{Sr}_3(\text{AlH}_6)_2$. После окончания термолиза соединения $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ (3.4) происходит термолиз образованного при этом соединения $\text{Sr}_3(\text{AlH}_6)_2$ согласно (3.5). В мембранной камере давление отмечается в температурной области выше 610 К, и происходит после удаления выделившегося в процессе реакции водорода, что свидетельствует о второй стадии разложения алюмогидрида стронция. Результаты данных опытов приводятся в таблице в таблице 3.10 и в виде графика на рисунке 3.10а. Из рисунка 3.10а можно заключить, что в мембранной камере давление начинает плавно увеличиваться при нагревании свыше 610 К, так как

линия зависимости $P_{H_2} = f(T)$ преобразуется в линию, характеризующую газовое расширение.

Таблица 3.10 - Изменение давления водорода в зависимости от t при термическом разложении соединения $Sr_3(AlH_6)_2$

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							
573	7	612	20	633	33	673	83
593	12	623	25	-	-	-	-
II опыт							
651	34	683	65	713	143	725	186
-	-	-	-	-	-	743	291

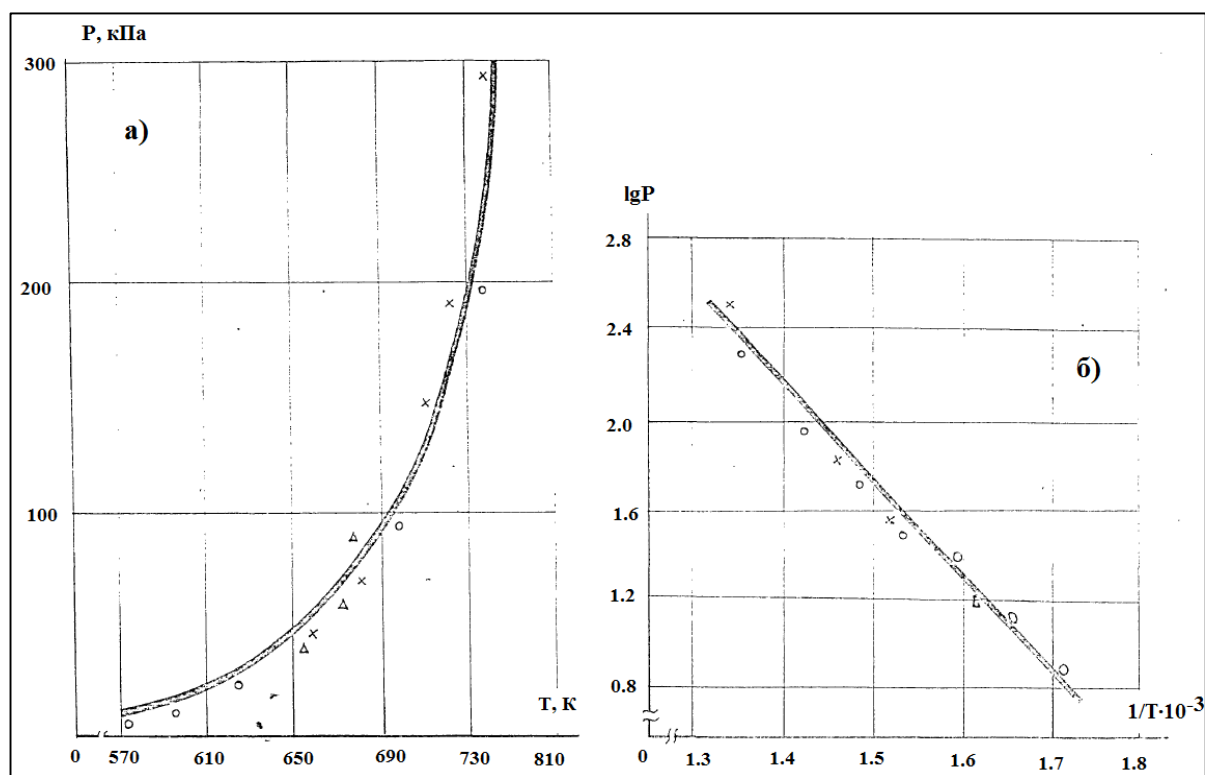


Рисунок 3.10 – Изменение давления водорода в зависимости от t (а) и $\lg P = f(1/T)$ (б) при термическом разложении $Sr_3(AlH_6)_2$.

Для полученных экспериментальных данных $\lg P_{\text{атм.}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в температурном диапазоне от 610 до 750 К (рисунок 3.10б) применимо следующее выражение:

$$\lg P_{\text{H}_{2,\text{атм.}}} = (7.03 \pm 0.08) - \frac{5.64 \pm 0.05}{T} \cdot 10^3,$$

в соответствии с которым для процесса разложения $\text{Sr}_3(\text{AlH}_6)_2$ вычислены величины термодинамических характеристик:

$$\Delta H_T^0 = 323.0 \pm 3.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^0 = 404.0 \pm 5.0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Гидрид стронция. Изучение термолиза SrH_2 проведено в кварцевой мембране, во избежание диффузии водорода сквозь неё. Инициация данного процесса свидетельствует о третьей стадии разложения алюмогидрида стронция - разложении бинарного гидрида стронция, в соответствии со схемой (3.6.) Результаты данных опытов приводятся в виде графика на рисунке 3.11 и в таблице 3.11.

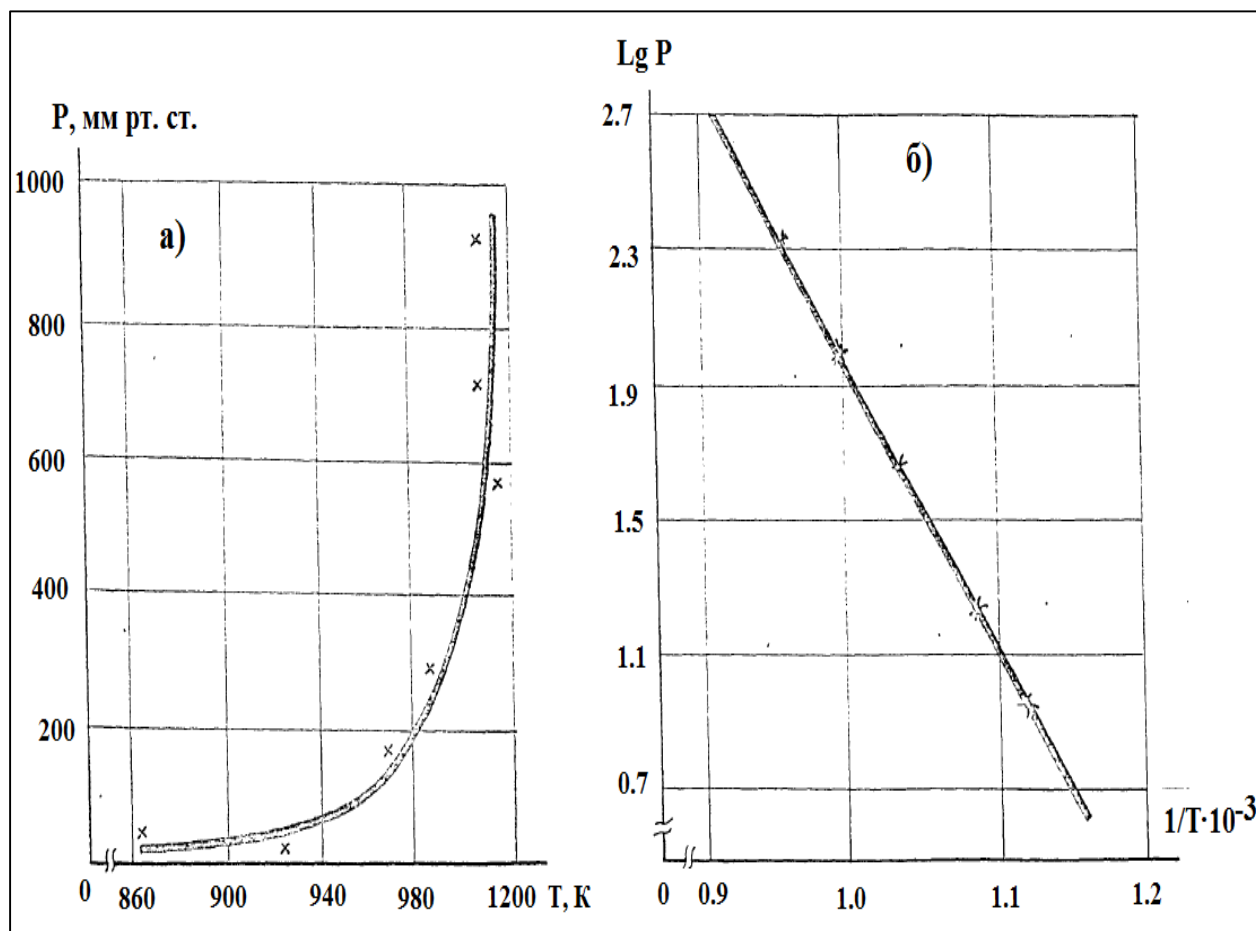


Рисунок 3.11 –Изменение давления водорода в зависимости от t (а) и $\lg P = f(1/T)$ (б) при термолизе SrH_2 .

Для полученных экспериментальных данных $\lg P_{H_2} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в температурном диапазоне от 860 до 1150 К (рисунок 3.11б) применимо следующее выражение:

$$\lg P_{H_2, \text{атм.}} = (8.12 \pm 0.09) - \frac{6.91 \pm 0.04}{T} \cdot 10^3,$$

в соответствии с которым для процесса термоллиза SrH_2 вычислены величины термодинамических характеристик:

$$\Delta H_T^0 = 170.8 \pm 4.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^0 = 155.0 \pm 7.0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Таблица 3.11 - Изменение давления водорода в зависимости от t при термическом разложении соединения SrH_2

Т, К	Р, мм рт. ст.	Т, К	Р, мм рт. ст.	Т, К	Р, мм рт. ст.	Т, К	Р, мм рт. ст.
863	5	995	178	1023	283	1116	893
923	25	-	-	-	-	-	-

3.3.4. Термическое разложение борогидрида натрия

Исследование разложения борогидрида натрия ($NaBH_4$) было проведено при варьировании объёмов мембранной камеры и навесок исходного вещества. Термическое разложение $NaBH_4$ начинается при $t=530$ К и продолжается до $t=680-690$ К, при этом в процессе происходит медленное выделение водорода. С повышением температуры процесса выше указанной давление в системе резко увеличивается. Равновесие в системе достигалось выдерживанием на кривой барограммы каждой фигуративной точки в промежутке времени от 150 до 180 часов, и было показано, что полная воспроизводимость прямой и обратной барограммы свидетельствует об обратимости данного термического разложения. Результаты термического разложения $NaBH_4$ приводятся в виде графика на рисунке 3.12а и в таблице 3.12.

Таблица 3.12 - Изменение давления водорода в процессе терморазложения NaBH_4 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							
575	13	631	161	670	308	705	752
611	60	655	181	-	-	-	-
II опыт							
679	210	701	723	714	893	738	1417
III опыт							
592	24	685	310	718	930	745	1495
650	111	697	610	-	-	-	-

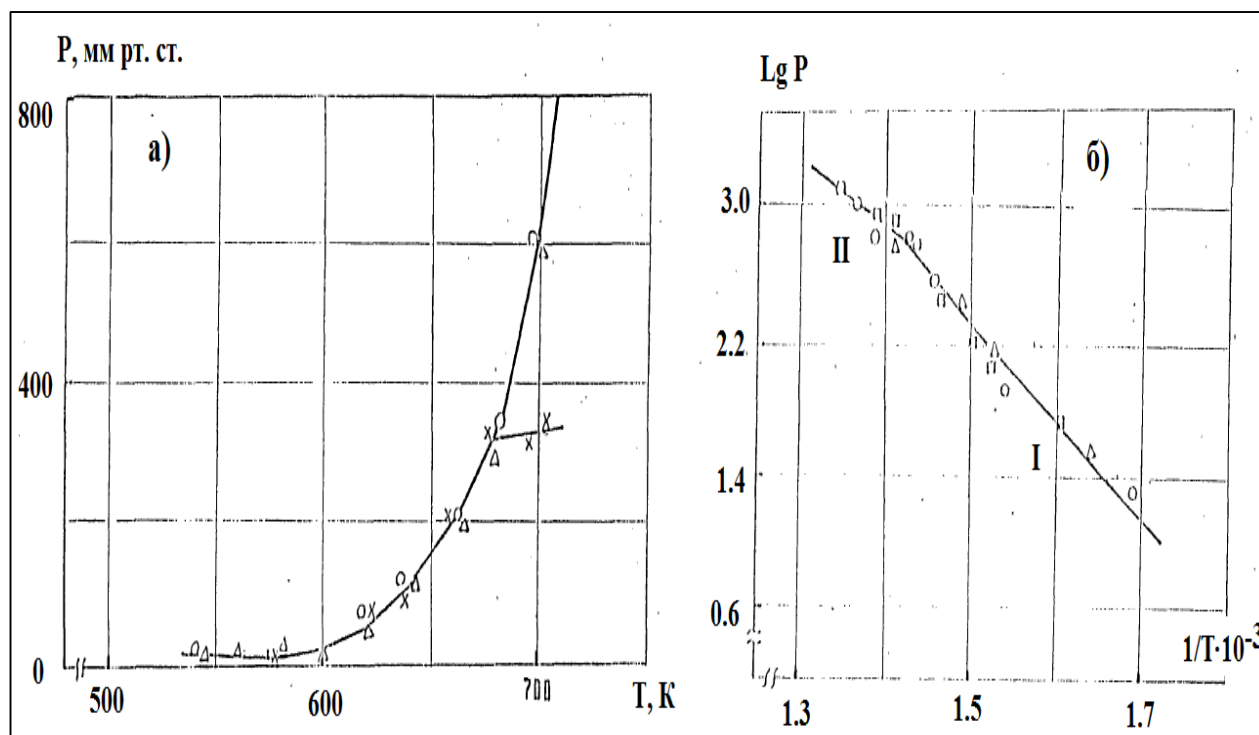


Рисунок 3.12 – – Зависимость давления водорода от t (а) и $\lg P = f(1/T)$ (б) при термоллизе NaBH_4 (I - $[\text{NaBH}_4]$, II – $\{\text{NaBH}_4\}$).

Для получения экспериментальных данных $\lg P_{\text{атм.}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в температурном диапазоне от 680 до 690 К (рисунок 3.12б) применялось выражение (3.7), и

показано плавление борогидрида натрия в указанном температурном интервале, о чем также свидетельствуют две взаимопересекающиеся прямые линии на рисунке 3.12б, прямая линия I – это разложение твёрдого NaBH_4 , согласно схеме (3.7).

Термолиз борогидрида натрия в жидком и твёрдом состояниях включает два параллельных процесса терморазложения этого борогидрида согласно выражению (3.7), кроме того, сюда входит и разложение продукта после его пиролиза

Как отмечено выше, разложение твёрдого и жидкого борогидрида натрия состоит из двух параллельно протекающих процессов разложения самого борогидрида по схеме (3.7) и разложения бинарного гидрида натрия (NaNH_2) - продукта его пиролиза согласно схеме (3.8). Прямая линия II – это разложение расплавленного NaBH_4 согласно схеме (3.7). Для каждой прямой линии (линии I и II) экспериментальные данные обрабатывались отдельно.

Для терморазложения NaBH_4 термодинамические характеристики рассчитывались с учётом суммы обоих процессов по схемам (3.7) и (3.8), согласно выражению:



На основании аддитивности термодинамических характеристик двух процессов, происходящих параллельно, верным будет выражение:

$$K_{\text{р.общ.}} = K_{\text{р.}'} + K_{\text{р.}''},$$

в котором: $K_{\text{р.общ.}}$ – const равновесия в схеме (3.9);

$K_{\text{р.}'}$ – const равновесия в схеме (3.7);

$K_{\text{р.}''}$ – const равновесия в схеме (3.8);

исходя из этого, общая энергия Гиббса данного процесса вычислена, согласно выражению:

$$\Delta G_{\text{общ.}}^0 = \Delta G^{0'} + \Delta G^{0''}.$$

Экспериментальные данные $\lg P_{\text{атм.}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в температурном диапазоне от 530 до 750 К были получены для обоих процессов (разложения твёрдого NaBH_4 и его расплава).

В частности, процесс термического разложения борогидрида натрия в твёрдом состоянии в температурном диапазоне от 530 до 702 К описывается выражением:

$$\lg P_{\text{H}_2, \text{атм.}} = (9.03 \pm 0.05) - \frac{6.34 \pm 0.03}{T} \cdot 10^3,$$

в соответствии с которым для процесса термолиза твёрдого NaBH_4 вычислены величины термодинамических характеристик:

$$\Delta H_T^0 = 242.7 \pm 5.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^0 = 345.0 \pm 8.0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Процесс термолиза борогидрида натрия в расплавленном состоянии в температурном диапазоне от 702 до 750 К описывается выражением:

$$\lg P_{\text{H}_2, \text{атм.}} = (5.55 \pm 0.08) - \frac{3.92 \pm 0.05}{T} \cdot 10^3,$$

в соответствии с которым для процесса термолиза расплавленного NaBH_4 вычислены величины термодинамических характеристик:

$$\Delta H_T^0 = 169.4 \pm 5.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^0 = 239.2 \pm 10.0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

3.3.5. Термическое разложение борогидрида стронция

Десольватация борогидрида стронция - $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{ТГФ}$ протекала при $t=430$ К с удалением из системы тетрагидрофурана. Несольватированный $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$ был получен в мембранной камере, затем мембрану повторно нагревали при $t>520$ К с целью инициации процесса терморазложения $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$. Исследование этого процесса проводили в условиях равновесия, полученные результаты оформлены в таблице 3.13 и на рисунке 3.13а.

Экспериментальные данные $\lg P_{\text{атм.}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ в температурном диапазоне от 520 до 620 К приводятся на рисунке 3.13б и описываются выражением:

$$\lg P_{\text{H}_2, \text{атм.}} = (5.84 \pm 0.09) - \frac{3.46 \pm 0.05}{T} \cdot 10^3,$$

в соответствии с которым для процесса термолиза $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$ вычислены величины термодинамических характеристик:

$$\Delta H_T^0 = 202.5 \pm 4.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ и } \Delta S_T^0 = 342.0 \pm 6.0 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Таблица 3.13 - Изменение давления водорода в процессе терморазложения $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$ в зависимости от t процесса

T, К	P, мм рт. ст.	T, К	P, мм рт. ст.	T, К	P, мм рт. ст.	T, К	P, 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	-	-	-	-

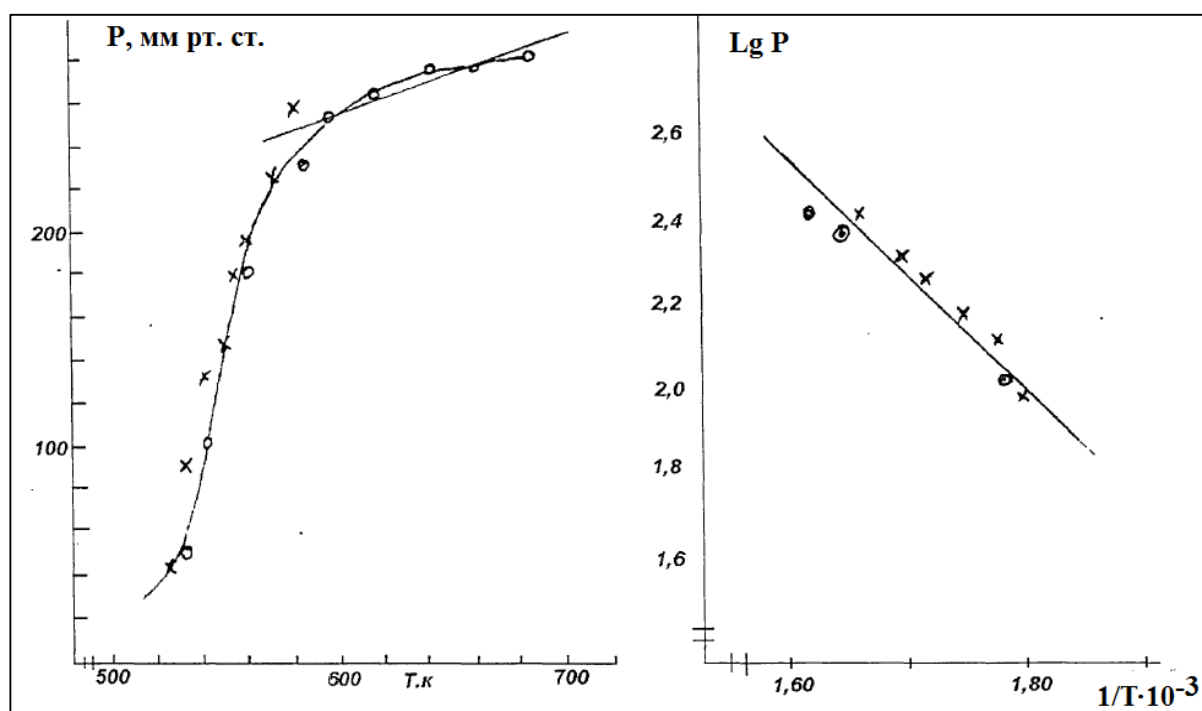


Рисунок 3.13 – Зависимость давления водорода от t (а) и $\lg P = f(1/T)$ (б) при термоллизе $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$.

3.4. Определение энтальпии образования алюмогидрида калия и борогидрида стронция методом калориметрии

При сравнении величин термодинамических характеристик для комплексных гидридов, которые получены методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром, необходимо провести также исследование методом калориметрии.

Этим методом исследованы алюмогидриды калия (KAlH_4 , K_3AlH_6), а также борогидрид стронция ($\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$).

3.4.1. Определение теплоты растворения методом калориметрии

Для исследования были взяты - тетрагидроалюминат калия, стехиометрическая смесь $\text{K}_3\text{AlH}_6 + 2\text{Al}$ и борогидрид стронция ($\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$), растворение которых было изучено в некоторых органических и неорганических растворителях, а именно, в водных растворах KOH , HCl , 0.5М растворе Br_2 в HCl , растворе йода в безводном пиридине. Как было показано в опытах, алюмогидриды калия лучше растворялись в 1.0М растворе KOH , а борогидрид стронция ($\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$) – в 0,05М растворе соляной кислоты. Для исследуемых соединений были взяты очень малые навески (около $1-6 \cdot 10^{-4}$ моль), которые растворяли в значительных количествах растворителя (120 миллилитров). Исходя из этого, состав растворителя после растворения в нём навески вещества почти не менялся, а растворение происходило при бесконечно большом разведении.

В таблице 3.14 приводятся полученные в экспериментах данные при изучении гидролиза алюмогидридов калия - KAlH_4 и K_3AlH_6 в 1М растворе гидроксида калия. Для этих соединений были получены величины энтальпии растворения (ΔH_s), составившие, соответственно, $436,3 \pm 4,1$ и $689,9 \pm 6,2$ кДж·моль⁻¹.

Значения масс, которые приводятся в таблице 3.14 (графа 4) вычислялись на основании того, что содержание этих соединений в смеси $\text{K}_3\text{AlH}_6 + 2\text{Al}$ стехиометрического состава, согласно результатам химического анализа, равно 73.7%.

В соответствии со схемой (3.4), терморазложение соединения MAlH_4 протекает с образованием соединения M_3AlH_6 и металлического алюминия, последний также вступает в реакцию с растворителем. Поэтому в наших опытах также были определены величины энтальпии образования $[\text{Al}(\text{OH})_4]$ - алюминатных ионов и металлический алюминий растворяли дополнительной реакцией в 2,38М растворе гидроксида натрия. Чистота металлического алюминия была очень высокой (99.999%). Результаты опытов по изучению растворения металлического Al

обобщаются в таблице 3.15. Также определено среднее значение энтальпии растворения (ΔH_s) для металлического Al, которое составило $397,9 \pm 7,1$ кДж·моль⁻¹.

Таблица 3.14 – Изучение растворения алюмогидридов калия в 1.0М растворе гидроксида калия при $t=298$ К

Соединение	№ опыта	Навеска, г	Энтальпия растворения, Дж	Энтальпия растворения, кДж·моль ⁻¹
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 ₃ AlH 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: $689,9 \pm 6,2$	

В таблице 3.15 приводятся полученные в экспериментах данные гидролиза Sr(BH₄)₂ при растворении его в растворе борной кислоты и хлорида стронция, кроме того, параллельно проводили дополнительный гидролиз Sr(BH₄)₂ в 0,05М растворе соляной кислоты.

Таблица 3.15 - Изучение растворения металлического Al в 2,38М растворе гидроксида натрия при $t=298\text{ K}$

№ опыта	Навеска, г	Энтальпия растворения навески, Дж	Энтальпия растворения, кДж·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: $397,9 \pm 7,1$			

3.4.2. Результаты калориметрических измерений и их статистическая обработка

В химических процессах изменение теплоты фиксировали с помощью калориметрического метода. Изменение теплоты регистрировали в виде кривых линий на ленточную диаграмму самопишущим наноамперметром марки “EZ-2”. При обработке полученных кривых линий необходимо учитывать поправки на теплоотдачу. Если основной период в калориметрическом эксперименте имеет значительную продолжительность (свыше 7 мин), то в этом случае поправки на теплоотдачу (δ) рассчитываются аналитическим методом, разработанным в [250, 251], по выражению:

$$\Delta = K \cdot S,$$

в котором: K - const охлаждения калориметра,

S - площадь под кривой главного периода.

Для прямых линий начального ($\text{tg}\alpha_1$) и конечного ($\text{tg}\alpha_2$) периодов были вычислены тангенсы углов их наклона, по которым далее рассчитывали для всей системы скорости изменения t (температурный ход) для начального периода v_0 и конечного - v_n , согласно выражению:

$$\text{tg}\alpha_1 = v_0, \text{tg}\alpha_2 = v_n.$$

По полученным значениям далее вычисляли конвергационную температуру (v_K) и константы охлаждения калориметра (K), согласно выражениям:

$$-K = \frac{v_n - v_0}{Q_n - Q_0}, v_K = \frac{v_0 - v_n}{2K} + \frac{Q_0 - Q_n}{2},$$

в которых величины Q_0 и Q_n – являлись средними температурами системы в периодах (начальный и конечный).

При растворении в стехиометрической смеси $K_3AlH_6 + 2Al$ в щелочной среде кривая линия, полученная в калориметрическом опыте, имеет два чётко разделённых участка, что видно из рисунка 3.14. На первом участке, представляющем почти вертикальную линию, происходит гидролиз соединения M_3AlH_6 , а на втором участке, который представляет собой пологую линию, происходит растворение Al в щелочном растворе. После построения графика (рисунок 3.14) для соединения K_3AlH_6 была оценена энтальпия его образования ($\Delta_f H^0$), оценка проводилась термохимическим методом исследования смеси стехиометрического состава.

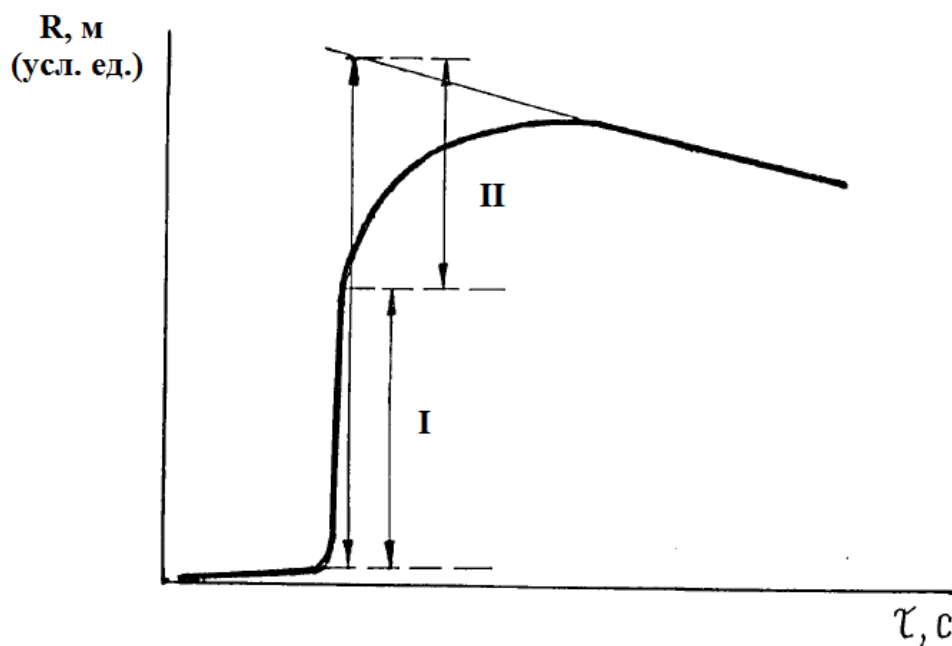


Рисунок 3.14 – Кривая линия, полученная в калориметрическом опыте при растворении смеси $K_3AlH_6 + 2Al$, взятой в стехиометрическом количестве.

Для малой продолжительности основного периода, в котором протекают процессы, характеризующие растворение алюмо- и борогидридов, рассчитывалась поправка на теплообмен, расчёт проводился графическим методом согласно методике, описание которой даётся авторами в [252]. На рисунке 3.15 в виде гра-

фика показан метод определения поправки на теплообмен, согласно которому проводились данные измерения.

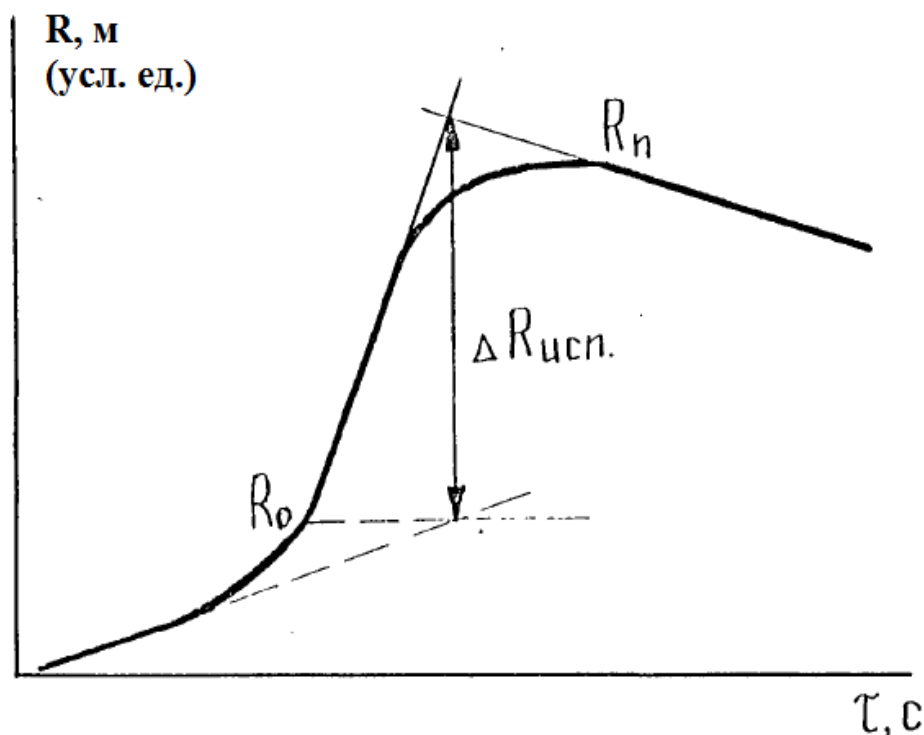


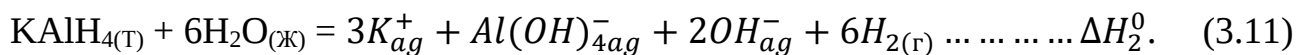
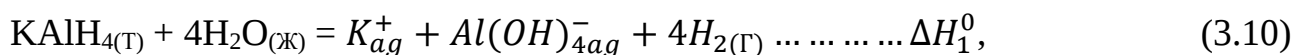
Рисунок 3.15 – Графический метод определения поправок на теплообмен.

При применении данного графического метода нет необходимости рассчитывать постоянные величины константы конвергационной температуры и константы охлаждения калориметра, поэтому в калориметрических экспериментах обработка получаемых кривых линий значительно упрощается.

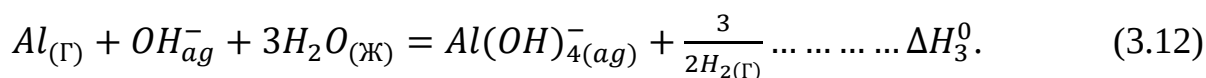
3.4.3. Вычисление значений энтальпии образования алюмогидридов калия и борогидрида стронция согласно результатам калориметрических опытов

Полученные значения теплоты растворения для исследуемых соединений позволяют вычислять энтальпии образования целевых соединений по их термохимическим циклам. Погрешности расчётных значений энтальпии образования оценивались, учитывая возможные погрешности наших измерений, а также погрешности, приведённые в литературных источниках.

В частности, процесс растворения для алюмогидридов калия характеризуется следующим выражением:



Растворение металлического алюминия протекает согласно выражению:



Для алюмогидридов калия вычисления значений стандартных энтальпий проводили с учётом следующих факторов:

а) конечное состояние растворов, образование которых происходит согласно выражениям (3.10)-(3.12), принимается аналогичным состоянию бесконечного разбавления. С точки зрения точности наших экспериментов это является допустимым, поскольку разбавление было равным около 1:70000;

б) исходными значениями в наших вычислениях принимались следующие:

$$\Delta_f H_{298}^0, \text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = -285.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta_f H_{298}^0, \text{OH}_{\text{ag}}^- = -230.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Опорной величиной в дальнейших вычислениях нами была выбрана рассчитанная энтальпия образования ($\Delta_f H_{298}^0$) иона $\text{Al}(\text{OH})_{4,\text{ag}}^-$, которая составила величину $-1485.7 \pm 10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, данная величина была получена на основании экспериментально вычисленной энтальпии растворения для металлического Al (таблица 3.15) и исходных величин стандартной энтальпии образования иона OH_{ag}^- и $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$. Полученное нами экспериментальное значение энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}^0$) достаточно близко к литературному значению, которое было вычислено в [253] и составляет $1490.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

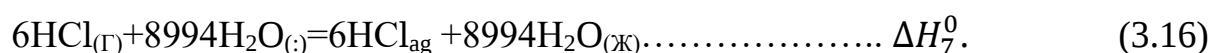
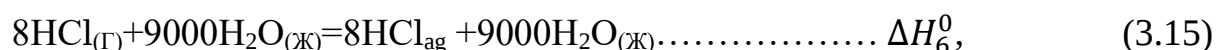
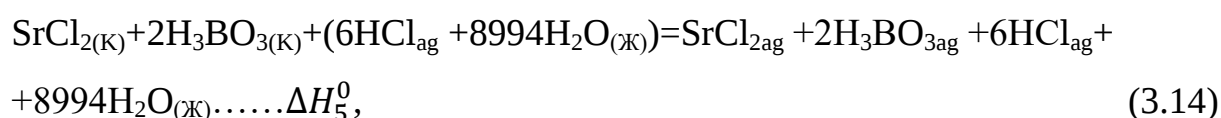
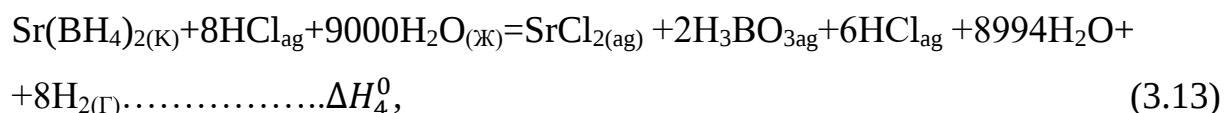
Таким образом, была вычислена стандартная энтальпия ($\Delta_f H_{298}^0$) образования KAlH_4 , составившая величину $-162.7 \pm 7.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, которая была получена с использованием значения $\Delta_f H_{\text{Kag}}^0$, составившего $-254.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, а также с учётом опорных величин.

Была вычислена величина стандартной энтальпии ($\Delta_f H_{298}^0$) образования соединения K_3AlH_6 , которая составила $-310.0 \pm 9.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Данную величину

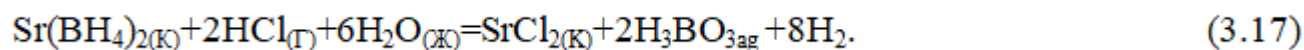
получили с использованием энтальпии образования иона калия [253], величину теплоты гидролиза (ΔH^0) соединения K_3AlH_6 , которая составляла $-689,9 \pm 6.2$ кДж·моль⁻¹ и опорные величины.

Погрешность дисперсии экспериментальных данных в опытах вычислялась согласно методике, предложенной в [254].

Растворение борогидрида стронция, протекающее в растворе HCl (с концентрацией 0,05M) протекает согласно следующему выражению:



Соответственно, суммарный процесс можно описать следующим выражением:



Как видно из выражений (3.13) и (3.14), величины энтальпий растворения, соответственно, составляют: $\Delta H_4^0 = -615.84 \pm 3.3$ и $\Delta H_5^0 = -20.79 \pm 0.9$ кДж·моль⁻¹. Величины энтальпий растворения для выражений (3.15) и (3.16) были вычислены графическим методом согласно рекомендациям [255] и составили, соответственно, $\Delta H_6^0 = -597.58$ и $\Delta H_7^0 = -448.50$ кДж·моль⁻¹.

На основании полученных величин с использованием термохимического цикла было вычислено значение энтальпии образования борогидрида стронция, согласно выражению:

$$\Delta_f H_{2Sr(BH_4)_2(K), 298}^0 = -\Delta H_{4, 298}^0 + \Delta H_{5, 298}^0 - \Delta H_{6, 298}^0 + \Delta H_{7, 298}^0 + \Delta_f H_{2SrCl_2(K), 298}^0 - 2\Delta_f H_{HCl(Г), 298}^0 + 6\Delta_f H_{H_2O(ж), 298}^0 + 2\Delta_f H_{H_3BO_3(K), 298}^0.$$

Величины стандартных энтальпий образования $SrCl_{2(K)}$ и $HCl_{(Г)}$ были взяты из литературных источников [255], энтальпия образования H_3BO_3 была вычислена

в [256]. Соответственно, для борогидрида стронция стандартная энтальпия образования составляла $\Delta_f H_{2\text{Sr}(\text{BH}_4)_2(\text{K})}^0 = -380.70 \pm 2.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Нами в таблице 3.16 обобщены полученные экспериментальные данные, характеризующие процесс растворения борогидрида стронция, а также химической реакции растворения смеси $\text{SrCl}_{2(\text{K})}$ в борной кислоте ($\text{H}_3\text{BO}_{3(\text{K})}$) и, дополнительно результаты дополнительной реакции растворения борогидрида стронция в растворе HCl (с концентрацией 0,05М).

Таблица 3.16 – Величины теплоты растворения борогидрида стронция и смеси $\text{SrCl}_{2(\text{K})}$ с $\text{H}_3\text{BO}_{3(\text{K})}$ в растворе HCl

$\text{Sr}(\text{BH}_4)_{2(\text{K})}$, г	$-\Delta H_{4,298}^0$, кДж·моль ⁻¹	$\text{SrCl}_{2(\text{K})}$, г	$\text{H}_3\text{BO}_{3(\text{K})}$, г	Масса 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
	Ср= 615,81±3,28				Ср= 20,79±0,911

3.4.4. Изменения энтальпий образований и энергий кристаллических решёток борогидридов I А и II А групп ТХЭ от порядкового номера

Изучению термодинамических характеристик и энергии кристаллических борогидридов с элементами ТХЭ I А и II А групп посвящено достаточное количество научных работ [204, 281, 282], в которых показано, что изменение термо-

динамических характеристик и энергии кристаллических борогидридов с элементами ТХЭ I A и II A групп происходит от ковалентных до ионных их состояний.

Однако нами обнаружены значительные отличия по термодинамическим характеристикам борогидридов с элементами ТХЭ I A и II A групп в указанных выше работах с данными, которые приводятся авторами в [311]. Исходя из этого, интересным было провести определение $U_{кр.}$ борогидридов с элементами ТХЭ I A и II A групп по величинам их термохимических радиусов и значениям их энтальпий образования.

Нами для вычисления энергии кристаллической решётки ($U_{кр.}$) борогидридов с элементами ТХЭ I A и II A групп по термохимическому циклу были взяты термодинамические характеристики соединений из работы [245], которые обобщены в таблице 3.17.

Показано, что в отличие от всех других борогидридов элементов ТХЭ I A и II A групп, имеющих ионные состояния, борогидриды магния и бериллия проявляют несколько другие свойства. В частности, борогидрид бериллия - $Be(BH_4)_2$, - является кристаллическим белым веществом с $t_{vaw.} = 123^\circ C$ и параметром кристаллической решётки $\alpha_{бл.}$, равным 91,3 Си [11], кроме того, в работе [313] Т.Н. дымовой с использованием уравнения А.Ф. Капустинского вычислены величины $A_f H^0_{298}$, равное (-107.8) и $ДН_{исп.}$, равное 61.9 кДж/моль и на их основании вычислена энергия кристаллической решётки ($U_{кр.}$) этого соединения, составившая 2598 кДж/моль.

Твёрдофазные борогидриды бериллия, которые получены различными экспериментальными методами – рентгенографией, ИК- и КР-спектроскопией, методом дифракции электронов [312], представлены линейной конфигурацией.

Также показано, что для борогидрида магния существует две кристаллические модификации: первая - с г.ц.к. структурой кристаллической решётки (кубической гранецентрированной) с параметром (a), равным 1.55 нм; и вторая – с тетрагональной кристаллической решёткой с параметрами: (a), равным 1.359 и (c), равным 1.651 нм.

В работах [249, 284, 328] для газообразного иона борогидрида тензиметрическим методом определена его энтальпия образования ($\Delta_f H_{298, \text{BH}_4}^\circ$), составившая (-96.2 ± 20) кДж/моль⁻¹.

Таблица 3.17 - Термодинамические величины борогидридов элементов I A группы

Соединение	Начало разложения, °C	Устойчивость до T, °C	$-\Delta_f H_{298}$, кДж/моль [245]	$-\Delta_f G_{298}$, кДж/моль [245]
LiBH ₄	275 [89]	275 [89]	193,8	124,8
	269 [88]	380 [88]		
	240 [95]	-		
NaBH ₄	505 [90]	565 [90]	189,0	119,7
	498 [91]	615 [92]		
	429 [95]	-		
KBH ₄	590 [93]	640 [93]	238,6	140,0
	595 [94]	675 [94]		
	484 [95]	-		
RbBH ₄	-	600 [84, 70]	243,0	144,0
CsBH ₄	-	600 [84, 70]	241,0	140,0
FrBH ₄	-	-	245,0	142,0
LiBH ₄	-	-	210,6	126,9
NaBH ₄	-	-	169,3	98,1
KBH ₄	-	-	212,9	131,5
RbBH ₄	-	-	208,0	157,0
CsBH ₄	-	-	211,0	162,0
FrBH ₄	-	-	214,0	170,0

Для борогидридов с элементами I A группы ТХЭ исследовано и описано термическое разложение, которое характеризуется следующим выражением [245, 280]:

$$M(BH_4)_{n(T)} = MH_{n(T)} + nB_{(T)} + \frac{3}{2}nH_{2(\varepsilon)}. \quad (3.18)$$

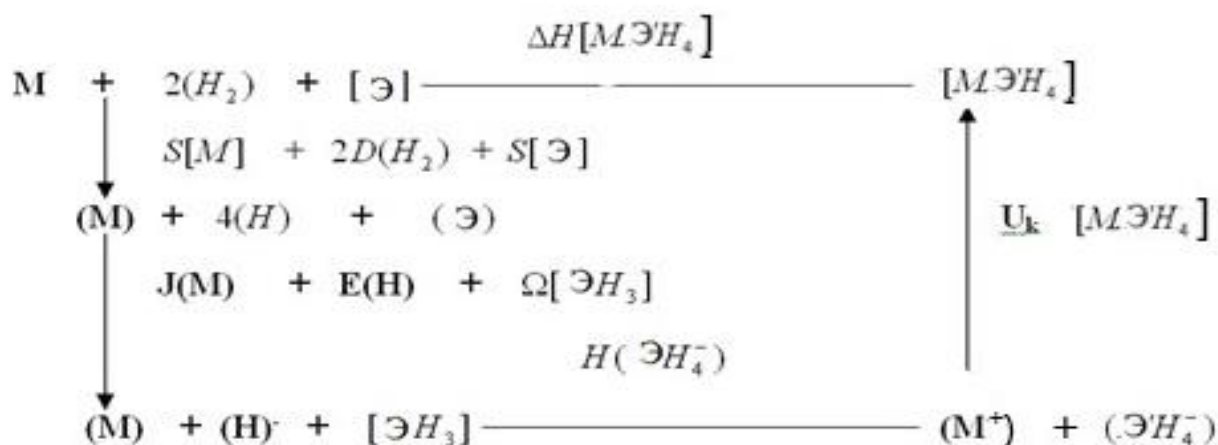
Термолиз бинарных гидридов, в соответствии со схемой (3.18) зависит от температуры процесса и его можно представить выражением:

$$MH_{(T)} = M_{(ж)} + \frac{1}{2}H_{2(\varepsilon)}. \quad (3.19)$$

В рамках исследования также нами для борогидридов с элементами ТХЭ I A и II A групп вычислены величины энергии кристаллических решёток согласно уравнению А.Ф. Капустинского [311]:

$$U_k = 11200.5 \frac{\sum n Z_k * Z_A}{r_k * r_A} \left[1 - \frac{0.345}{r_k * r_A} + 0.00435 (r_k * r_A) \right]. \quad (3.20)$$

В качестве сравнения в таблице 3.18 приводятся данные, взятые из литературных источников. Величины энергии кристаллических решёток ($U_{кр.}$) для борогидридов с элементами ТХЭ I A и II A групп (таблицы 3.18 и 3.19) также были вычислены согласно величине $(\Delta_f H_{298, BH_4}^0)$, равной (-96.2 ± 20) кДж/моль⁻¹ по термохимическому циклу Борна-Габера:



в котором: М – являются элементами I A группы,

$$\begin{aligned}
 \text{следовательно: } \Delta H[MЭH_4] &= -\Delta_f H[MЭH_4] + S[M] + 2D(H_2) + S[Э] + I_{(M)} + E_{(H)} - Q_{pH_3} = \\
 &= -\Delta_f H[MЭH_4] + \{S[M] + I(M)\} + 2D(H_2) + E(H) + S_p - Q_{pH_3} = \\
 &= -\Delta_f H[MЭH_4] + \Delta H(M^+) + \Delta H(H^-) - \Delta H[ЭH_3] = -\Delta_f H[MЭH_4] + \Delta H(M^+) + \Delta H(pH_4).
 \end{aligned}$$

Таблица 3.18 – Значения энергии кристаллической решётки и энтальпия образования для борогидридов с элементами ТХЭ I А группы, согласно [311]

MBH ₄	Радиус иона [Me ⁺], Å	Термо-химический радиус [BH ₄]-, Å	-Д(H ₂₉₈ ⁰), кДж/моль ⁻¹				Энергия кристаллической решётки, кДж/моль ⁻¹				
			[Me ⁺]	MBH ₄			по Альтшулеру [271]	по Дымовой [328]		наши данные	
				литературные [73, 216]	наши данные	(ВЦ)		по циклу	по уравнению Капустинского	по уравнению Капустинского	по циклу
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

Таблица 3.19 – Значения энергии кристаллической решётки и энтальпия образования для борогидридов с элементами ТХЭ II А группы

$M(BH_4)_2$	Радиус иона, $\text{\AA}$	Термохимический радиус [ВЦ], $r_f = \text{\AA}$	Энергия кристаллической решётки, кДж/моль^{-1}			
			по Дымовой [313]		наши данные	
			по уравнению Капустинского	по циклу	по уравнению Капустинского	по циклу
$Li(BH_4)_2$	0,314	2,3	2598,3	2895,3	2394,1	-
$Mg(BH_4)_2$	0,780	-	2322,1	2351,4	2087,7	2366,5
$Ca(BH_4)_2$	1,051	-	2125,5	2071,1	1930,1	2056,1
$Sr(BH_4)_2$	1,175	-	1995,8	1945,6	1868,8	2056,2
$Ba(BH_4)_2$	1,395	-	1886,9	1937,2	1769,1	1844,2

Графически изменения значений энергии кристаллической решётки ($U_{кр.}$) и энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}^0$) для борогидридов с элементами ТХЭ I А и II А групп приводятся на рисунках 3.16 и 3.17.

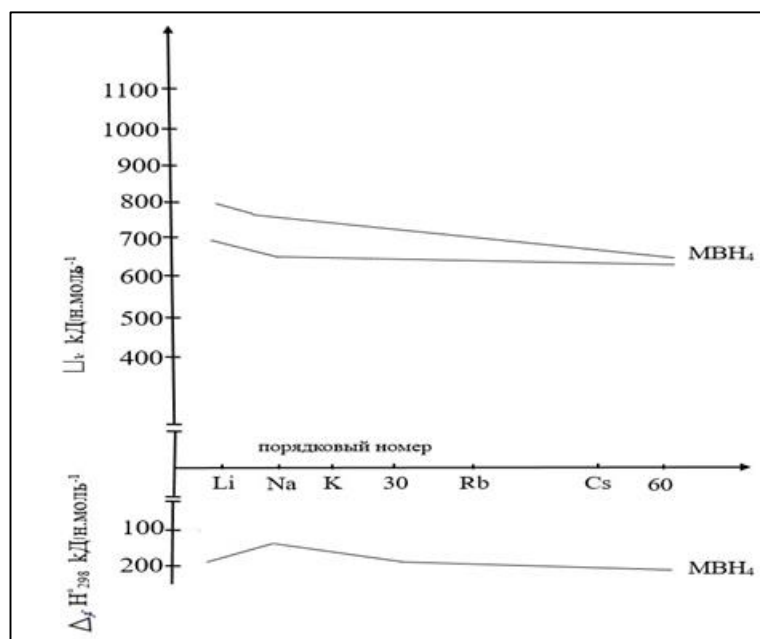


Рисунок. 3.16 - Изменения значений энергии кристаллической решётки ($U_{кр.}$) и энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}^0$) для борогидридов с элементами ТХЭ I А группы в зависимости от порядкового номера металла [280].

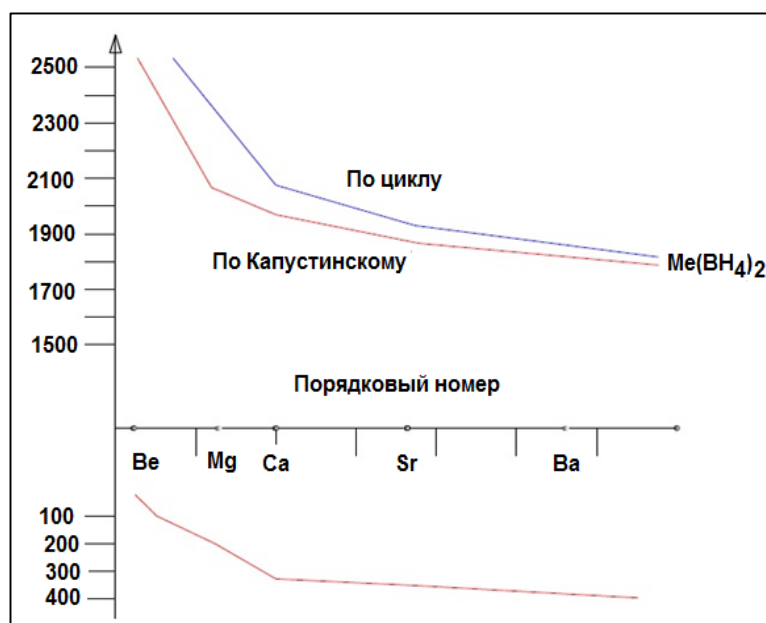


Рисунок. 3.17 - Изменения значений энергии кристаллической решётки ($U_{кр.}$) и энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}^0$) для борогидридов с элементами ТХЭ II А группы в зависимости от порядкового номера металла [280].

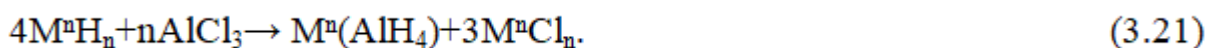
На основании диаграмм, построенных для величин энергии кристаллических решёток ($U_{кр.}$), можно констатировать, что величина $U_{кр.}$ при увеличении порядкового номера элементов ТХЭ I А и II А групп снижается.

Незначительные расхождения величин $U_{кр.}$, рассчитанных по термохимическому циклу Борна-Габера и по уравнению Капустинского, можно объяснить присутствием в этих соединениях определённой доли ковалентных связей, которая при увеличении порядкового номера элементов имеет тенденцию к снижению. Данный фактор можно объяснить тем, что на анион BH_4^- оказывает поляризующее и акцепторное действие малый катион металла.

3.4.5. Изменения энергии кристаллической решётки комплексных соединений алюмогидридов элементов I А и II А групп ТХЭ от радиуса катиона

Комплексные алюмогидридные соединения s-элементов по характеру связи относятся к типично ионным соединениям и состоят из катиона металла и гидрид-анионов AlH_4^- и AlH_6^{3-} типов.

При синтезе алюмогидридов металлов в среде сольватирующего растворителя происходит реакция, которую можно выразить следующим выражением:

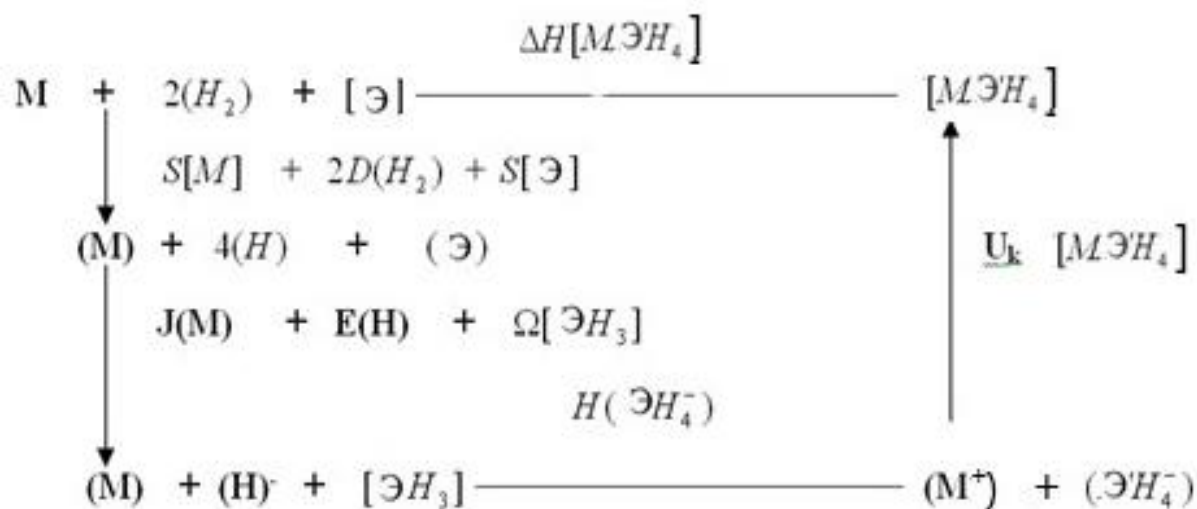


Так, в среде тетрагидрофурана (ТГФ) получены $NaAlH_4$ и $Ca(AlH_4)_2$ [114, 322].

Термодинамические свойства и ($U_{кр.}$) - энергия кристаллической решётки алюмогидридов I А и II А групп ТХЭ были исследованы в [204, 282, 313], в которых показано, что величины энергии кристаллической решётки ($U_{кр.}$) и значения термодинамических характеристик алюмогидридов с элементами ТХЭ I А и II А групп находятся в зависимости от типов химических связей в этих соединениях, которые изменяются от ковалентных до ионных.

Термодинамические величины алюмогидридов элементов ТХЭ I А и II А групп, которые получены авторами в [204, 282] имеют значительные различия, поэтому нами была поставлена задача – определить величины энергии кристалли-

ческой решётки ($U_{кр.}$) по величинам термохимического радиуса и величинам энтальпий их образования.



В рамках исследования нами для алюмогидридов с элементами ТХЭ I А и II А групп вычислены величины энергии кристаллических решёток ($U_{кр.}$) термохимическому циклу, которые обобщены в таблицах 3.20-3.22, параллельно с литературными данными рассматриваемых величин этих соединений.

Энергия решётки ($U_{кр.}$) алюмогидридов I А и II А групп ТХЭ (таблицы 3.21 и 3.22) были вычислены с использованием термохимического цикла Борна-Габера, где значение ($\Delta_f H_{298}^0$) для иона AlH_4^- составляло, согласно [280, 317] $(-165,0 \pm 15)$ кДж/моль⁻¹.

Соответственно, показано, что энергия кристаллической решётки ($U_{кр.}$) является равной энтальпии образования одного моля алюмогидридов металлов в твёрдом состоянии, а сама кристаллическая решётка представлена алюмогидридом и газообразными ионами металлов [320, 321].

Ранее в литературных источниках величина термохимического радиуса иона AlH_4^- не была определена, данное значение было найдено при проведении нами исследований согласно разности энергий похожих кристаллических решёток. Так, термохимический радиус иона AlH_4^- ($r_{AlH_4^-}$) составил 2.9 Å или 0.29 нм, что является близким к нужной величине, которая определяется по графическому методу К.Б. Яцимирского [315, 321, 326].

Таблица 3.20 – Величины энергетических и термодинамических характеристик соединений MAlH_4 I A группы, согласно [280, 317, 334]

MAlH_4	Радиус иона $[\text{Me}^+]$, Å	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль ⁻¹				Энергия кристаллической решётки, кДж/моль ⁻¹			
		$[\text{AlH}_4^-]$	(Me^+)	литературные данные	наши данные	по урав. Капустинского	по циклу	по урав. Капустинского	по циклу
LiAlH_4	0,78	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	179,2	469,8	460,2	472,5	455,2
$C_p=165,0\pm15$									

Таблица 3.21 - Величины энергетических и термодинамических характеристик соединений $\text{M}(\text{AlH}_4)_2$ II A группы, согласно [280, 317]

$\text{M}(\text{AlH}_4)_2$	Радиус иона $[\text{Me}^+]$, Å	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль ⁻¹			Энергия кристаллической решётки, кДж/моль ⁻¹			
					по Дымовой [280]		[315]	
		(Me^+)	литературные данные	наши данные	по урав. Капустинского	по циклу	по урав. Капустинского	по циклу
$\text{Be}(\text{AlH}_4)_2$	0,314	-	-	107,9	1995,8	-	2001,6	-
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$	0,780	2329,29	44,4	234,3	1828,4	2050,2	1775,3	2237,1
$\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$	1,051	1912,9	184,1	303,2	1715,4	1774	1664,8	1990,2
$\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$	1,175	1761,9	196,6	309,8	1635,9	1648,5	1619,5	1858
$\text{Ba}(\text{AlH}_4)_2$	1,395	1649,3	313,8	315,0	1560,6	1631,7	1543,6	1199,7

На основании литературных данных и проведённых нами исследований был рассчитан термохимический радиус аниона AlH_6^{3-} , равный 3,09Å. В дальнейшем на основе полученных новых значений, по уравнению Капустинского нами была рассчитана энергия решётки $\text{M}_3(\text{AlH}_6)_2$ II A группы ТХЭ (таблица 3.22).

Таблица 3.22 - - Величины энергетических и термодинамических характеристик соединений $\text{M}_3(\text{AlH}_6)_2$ II A группы, согласно [280, 317]

$\text{M}_3(\text{AlH}_6)_2$	Радиус иона $[\text{Me}^{2+}]$, Å	Термо-химический радиус, rт $[\text{AlH}_6^{3-}]$, Å	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль ⁻¹			Энергия кристаллической решётки, кДж/моль ⁻¹	
			$\text{Me}_3(\text{AlH}_6)_2$	(Me^{2+})	AlH_6^{3-}	по урав. Капустинского	по циклу
$\text{Be}_3(\text{AlH}_6)_2$	0,314	3,09	-	-	808,8	1906,4	-
$\text{Mg}_3(\text{AlH}_6)_2$	0,780		552,3	2329,1		1696,9	5922,3
$\text{Ca}_3(\text{AlH}_6)_2$	1,051		816	1912,9		1596,4	4937,1
$\text{Sr}_3(\text{AlH}_6)_2$	1,176		843	1774,4		1553,7	4548,6
$\text{Ba}_3(\text{AlH}_6)_2$	1,395		868	1649,3		1483,9	4198,3

Таким образом, уравнение Капустинского, по которому вычисляли величины кристаллических решёток ($U_{\text{кр.}}$) соединений $\text{M}_3(\text{AlH}_6)_2$ II A группы в кДж/моль⁻¹ представлено выражением:

$$U_k = 1200.5 \frac{V * Z_k * Z_A}{r_k * r_A} \left[1 - \frac{0.345}{r_k + r_A} + 0.00435 (r_k + r_A) \right], \quad (3.22)$$

в котором: r – радиусы аниона и катиона,

Z – заряд аниона и катиона;

V – количество ионов в каждой из формульных единиц.

Энергия решётки $\text{M}_3(\text{AlH}_6)_2$ I A и II A групп ТХЭ была рассчитана с помощью значения $\Delta_f H_{298}^0$ для иона (AlH_6^{3-}), равная $(-808,8 \pm 5)$ кДж/моль⁻¹ (таблица 3.22) [280, 317].

В ходе исследования выявлено, что энергия кристаллической решётки гидрид-анионов - AlH_4^- и AlH_6^{3-} оказывает решающее влияние на общий энергетический баланс термодинамических характеристик в изученных соединениях. Период

изменения соотношения исследуемых величин и контрполяризационных способностей внешнесферных катионов заключается в термодинамической устойчивости каждого из исходных гидридных соединений в составе естественных групп. Это хорошо видно из рисунков 3.18 и 3.19.

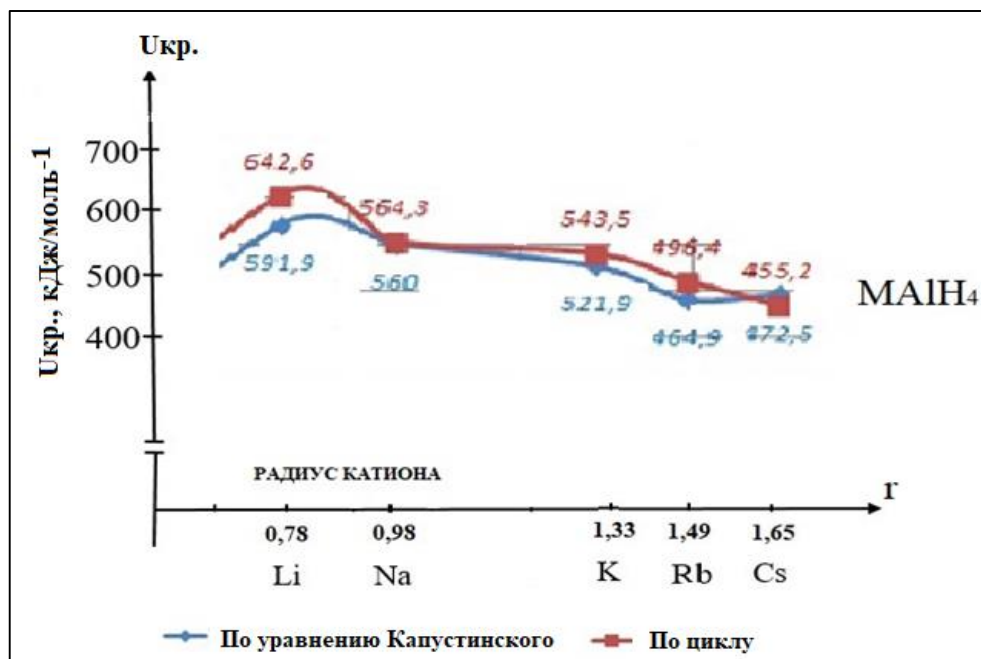


Рисунок 3.18 – Изменение $U_{кр.}$ комплексных алюмогидридов элементов I А группы от радиусов катиона.

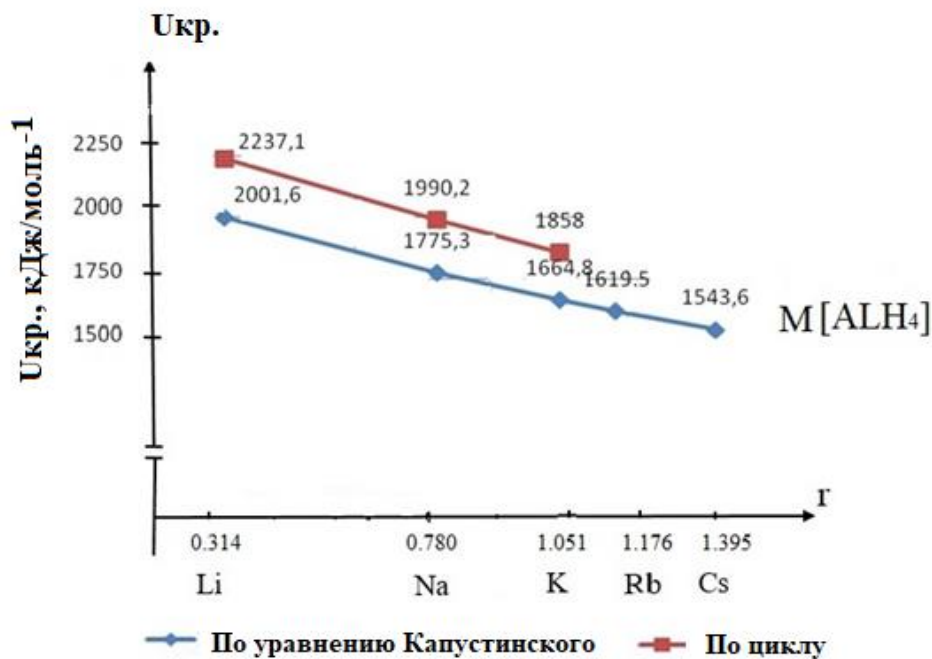


Рисунок 3.19 – Изменение $U_{кр.}$ комплексных алюмогидридов II А группы ТХЭ от радиусов катиона.

Для алюмогидридов с элементами I A и II A групп ТХЭ с возрастанием радиуса катионов уменьшаются величины энергии их кристаллических решёток. Разница между величинами ($U_{кр.}$), рассчитанными по термохимическому циклу и согласно формулы Капустинского, свидетельствует о том, что наряду с доминирующим характером ионной связи, в этих соединениях присутствует определённая доля ковалентных химических связей.

3.5. Термолиз и термодинамические характеристики термического разложения борогидридов лантаноидов

Авторами многих работ [110-115, 119-135, 145-150] и наших [246, 279, 282, 283, 295, 298, 300] проведены исследования по разработке оптимальных методов синтеза, по исследованию химического строения молекул борогидридов лантаноидов, получены уникальные сведения по их термодинамическим и термическим характеристикам. Точность этих сведений основана на использовании различных методов - ДТА, тензиметрии с мембранным нуль-манометром, РФА и химических анализов. Для термолиза борогидридов лантаноидов установлены температурный интервал протекания, химическая схема и термодинамические характеристики данного процесса.

Описанные в литературных источниках методы получения борогидридов лантаноидов [110-130] позволили синтезировать ряд борогидридов, как в несольватированной форме, так и в сольватированной форме [279, 282, 301]. Полученные таким образом борогидриды лантаноидов имеют высокую степень чистоты, позволяющую изучить физические и химические характеристики этих соединений и получить по борогидридам лантаноидов более точную информацию.

Методами ИК-, ЯМР-спектроскопии [302, 303], РФА установлено строение борогидридов и показано, что между BH_4^- -группой и атомом металла-комплексообразователя связь является ди- и тридентатной.

Авторами работ [246, 279, 282, 283, 295, 298, 300] использован метод тензиметрии с мембранным нуль-манометром, исследования проводили путём измерения давления насыщенных паров, образующихся при термическом разложении

сольватированных и десольватированных борогидридов ряда лантаноидов $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ (где Ln – La, Sm, Gd, Nd), в равновесных условиях, соответственно, методами РФА и газовольюмометрии для процесса термолиза $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ установлено следующее выражение:

$$[\text{Ln}(\text{BH}_4)_3] = \frac{1}{2}[\text{LnB}_6] + \frac{1}{2}[\text{LnH}_2] + 5,5(\text{H}_2). \quad (3.23)$$

Образование гексаборидов доказано по результатам РФА конденсированных продуктов пиролиза (таблица 3.23).

Объём газообразного продукта (H_2) определён количественными тензиметрическими опытами и методом газовольюмометрии (таблица 3.24)

Таблица 3.23 – Величины элементарных ячеек, вычисленные для некоторых гексаборидов лантаноидов, Å

Соединения	A	V, Å ³	Источник
<i>LaB₆</i>	4,158	71,89	[250-256]
<i>SmB₆</i>	4,150	71,89	Эксперимент
<i>GdB₆</i>	4,146	71,27	Эксперимент
<i>ErB₆</i>	4,135	70,70	Эксперимент
<i>YbB₆</i>	4,123	70,09	Эксперимент
<i>LuB₆</i>	4,120	69,93	[250-256]

Полуэмпирическими и расчётными методами [263, 264] авторами работ [281, 282, 294, 295, 300] оценены неизвестные термодинамические характеристики продуктов реакции (3.23) гексаборидов лантаноидов (таблица 3.25) и установлены закономерности их изменения от природы лантаноидов. Такими же методами нами получены наиболее полные сведения по термодинамическим характеристикам дигидридов [305, 306]. На их основе и используя справочные данные для H_2 и других соединений [208, 277, 280, 288] вычислены величины термодинамических характеристик термического разложения борогидридов лантаноидов (таблица 3.26) и каждого индивидуального борогидрида лантаноидов (таблица 3.27).

Таблица 3.24 - Количественные измерения объёмов газа, образующихся при термическом разложении $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$

Соединение	Условия опыта		P_{H_2} в нормальных условиях, мм рт. ст.	Число молей	
	объём мембранной камеры, см^3	масса образца, г		эксперимент	теория
$\text{Nd}(\text{BH}_4)_3$	11,6	0,021	400	5,5	5,5
$\text{Sm}(\text{BH}_4)_3$	11,6	0,026	453	4,7	5,5
$\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$	11,5	0,010	320	5,2	5,5

Таблица 3.25 – Величины термодинамических характеристик, вычисленные для гексаборидов лантаноидов (LnB_6)

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

Таблица 3.26 – Величины стандартных термодинамических характеристик разложения $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$

$\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	ΔC_p , Дж/моль·К
$\text{La}(\text{BH}_4)_3$	441,1±25	806,0±40	200,9	-134,0
$\text{Nd}(\text{BH}_4)_3$	518,8±35	823,0±50	269,7	-134,9
$\text{Sm}(\text{BH}_4)_3$	549,7±35	794,0±50	313,1	-134,9
$\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$	462,7±25	786,0±40	228,5	-131,0
$\text{Er}(\text{BH}_4)_3$	489,6±35	810,0±50	248,2	-137,4
$\text{Yb}(\text{BH}_4)_3$	434,8±35	807,0±40	194,3	-139,0
$\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$	530,3±35	804,0±50	290,7	-139,0

Таблица 3.27 – Величины стандартных термодинамических характеристик индивидуальных борогидридов лантаноидов

$\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	C_p^0 , Дж/моль·К
$\text{La}(\text{BH}_4)_3$	505,9±30	47±30	264,5±30	369±4
$\text{Nd}(\text{BH}_4)_3$	604,6±40	34±20	365,3±40	370±4
$\text{Sm}(\text{BH}_4)_3$	641,1±40	74±30	403,9±40	371±4
$\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$	552,6±30	73±30	316,6±30	371±4
$\text{Er}(\text{BH}_4)_3$	595,4±40	63±30	365,7±40	373±5
$\text{Yb}(\text{BH}_4)_3$	532,9±40	54±40	292,7±40	374±5
$\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$	621,5±30	50±30	382,5±30	374±5

В работах [307, 308] показано, что при изменении условий (скорость нагрева образца до 50 градусов в минуту в интервале $\Delta T = 200\text{--}700^\circ\text{C}$) терморазложение для борогидридов лантаноидов протекает по следующей схеме:



Конденсированная фаза, состоящая из триборидов лантаноидов, представлена в виде порошка тёмно-коричневого цвета. Порошок триборидов лантаноидов

дов трудно растворим, его растворение возможно только при кипячении в растворах минеральных кислот, в различных органических растворителях и воде порошок LnB_3 не растворяется.

При термическом разложении выход триборидов, гексаборидов и борогидридов лантаноидов составляет от 96 до 98%, в зависимости от содержания основных веществ процесса.

ГЛАВА 4. СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БИНАРНЫХ, КОМПЛЕКСНЫХ БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ С ЭЛЕМЕНТАМИ ЛАНТАНОИДНЫХ, I A, II A ГРУПП ТХЭ

Гидриды – соединения водорода с металлами (М), которых по следующим признакам – по природе химической связи, составу и строению можно разделить на следующие классы: бинарные (MH_x), смешанные (GeH_3 , AsH_3 и т.д.) и комплексные – $M(ЭH_4)_x$ (Э - В, Al, Ga; М – I A, II A групп ТХЭ и редкоземельные металлы) и $M_x(ЭH_6)_y$ (Э - Al; М – элементы I A, II A групп ТХЭ) [52, 74, 179].

Анионы гидридов, такие, как AlH_6^{3-} , $ЭH_4^-$, H^- (где Э – химические элементы В, Al, Ga) представляют собой очень чувствительные индикаторы, которые реагируют даже на незначительные изменения в свойствах и структуре атомов-партнёров. Это связано с лёгкой поляризуемостью и значительной разрыхлённостью электронного облака в анионах гидридов. Так, гидрид-ион H^- можно легко поляризовать, так как у него в поле одного протона находится два электрона. В гидридах более сильно видно проявление индивидуальных особенностей характеристик атомов-партнёров и их электронного строения [279, 280].

Поэтому с учётом целей и задач данного диссертационного исследования мы провели системный анализ термодинамических характеристик бинарных и комплексных боро- и алюмогидридов с элементами лантаноидных, I A и II A групп ТХЭ. Объекты исследования были выбраны с учётом высокой химической активности катионов и ионной природы гидридов. Лантаноиды сравнимы с элементами ТХЭ II A группы по химической активности, особенно чётко это проявляется для ТХЭ подгруппы Са. Доказательством данного факта является близость величин их второго ионизационного потенциала (I_2), которые находятся в диапазоне, равном $I_2=11\pm1.0$ В, а также электроотрицательности (ЭО), составляющей $1.0\pm0,2$ [287, 288,].

Проведение системного анализа характеристик сходных по составу гидридных соединений позволяет определить и/или уточнить их термодинамические характеристики. Достоверные сведения по термическим и термодинамическим

свойствам гидридов [204, 259, 281] позволяют установить закономерности их изменения в зависимости от природы катионов в пределах групп ТХЭ, между группами и в комплексных гидридах в зависимости от природы комплексообразователя.

Интересной научной задачей является проведение системного анализ термодинамических характеристик для соединений бинарных гидридов, а также выявление закономерности их изменения в пределах I А, II А групп и между гидридами элементов с внешней электронной конфигурацией (I А) $ns^1 \rightarrow$ (II А) $ns^2 \rightarrow$ (La) $6s^2 2d^1 \rightarrow$ (Ce) $6s^2 4f^2$.

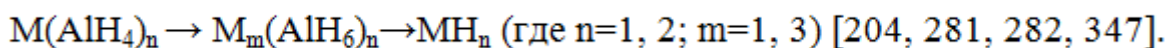
4.1. Проведение системного анализа термодинамических характеристик бинарных гидридов с элементами ТХЭ I А, II А и лантаноидных групп

Исходя из простоты состава и природы химической связи нами с помощью полуэмпирических [292, 293] и расчётных [263, 264] методов определены и/или уточнены величины термодинамических характеристик бинарных гидридов с элементами I А, II А групп и лантаноидами (Ln) (II) и (III). После получения искоемых величин был проведён системный анализ термодинамических характеристик бинарных гидридов с элементами ТХЭ I А, II А групп и лантаноидами.

4.1.1. Проведение системного анализа термодинамических характеристик бинарных гидридов с элементами ТХЭ I А группы

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 I А группы (Li, Na и K) и II А группы ТХЭ (Mg и Ca) получены нами в результате термического разложения $M(AlH_4)_n$ соответствующих металлов. Методами газовойolumетрии, количественных тензиметрических опытов и химического анализа установлено, что для комплексных алюмогидридов указанных групп терморазложение происходит согласно выражению:



Нами в рамках данной работы проведено обобщение имеющихся в литературных источниках и полученных нами в экспериментах сведений по термодинамическим характеристикам бинарных гидридов с элементами I А группы [204, 279, 280, 351], которые приводятся в таблице 4.1. Данные по бинарным гидридам, отсутствующие в литературе, были получены сравнительными расчётными методами. Фториды бинарных гидридов с элементами I А группы использовали в качестве сравнительных рядов подобных соединений, данный выбор обосновывался кристаллографической похожестью этих анионов. Что касается ионных гидридов, то в них гидрид-ион водорода по размеру ионного радиуса (r_H), который составляет 0.13-0.15 нм, примерно равен фтор-иону (F^-), ионный радиус (r_F) которого равен 0.133 нм. Однако поляризуемость гидрид-иона близка к иону йода.

Таблица 4.1 – Значения стандартных термодинамических характеристик для бинарных гидридов с элементами ТХЭ I 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
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	50.80±2	26.5	75.3	43.10±2

На рисунке 4.1 приводятся графики изменения термодинамических характеристик для бинарных гидридов, которые зависят от природы элементов I А группы ТХЭ, что подтверждает тезис о высокой чувствительности гидрид-анионов к малейшим изменениям в электронном строении атомов-партнёров. 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 $\text{LiH} \rightarrow \text{NaH}$ (первый участок) наблюдается значительное уменьшение энтальпии ($\Delta(\Delta H = 90,5 - 56,4 = 34,1)$ кДж) и энергии Гиббса образования ($\Delta(\Delta G = 68,7 - 33,6 = 35,1)$ кДж). В ряду $\text{NaH} \rightarrow \text{KH} \rightarrow \text{RbH} \rightarrow \text{CsH} \rightarrow \text{FrH}$ (второй участок) уменьшение термодинамических характеристик составляет в среднем $\pm 2,3$ кДж.

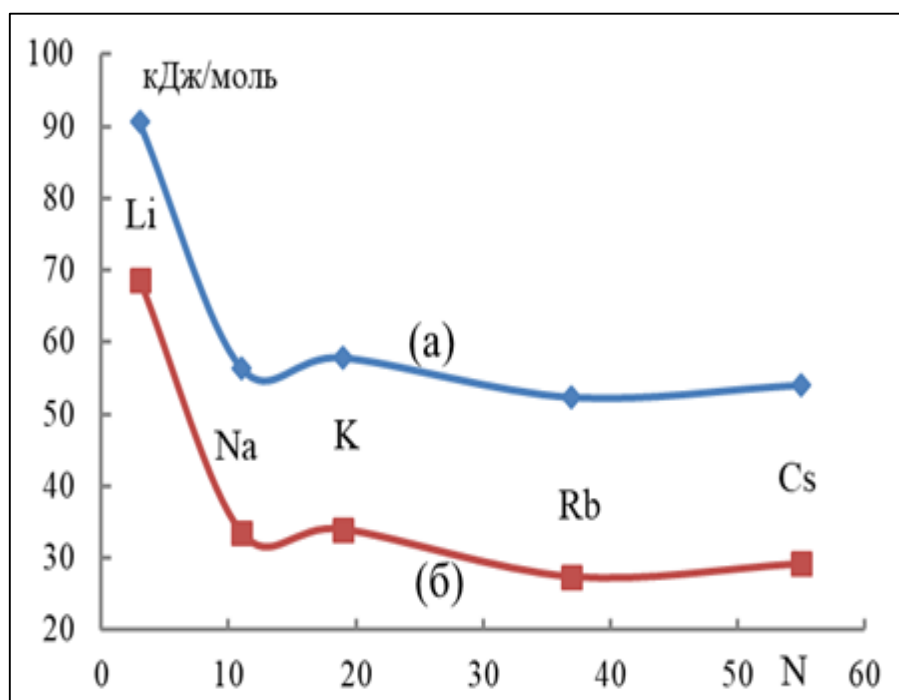


Рисунок 4.1 - Закономерности изменения энтальпии ($-\Delta_f H^0$) (а) и энергии Гиббса ($-\Delta_f G^0$) (б) образования бинарных гидридов от порядкового номера (N) элементов I A группы ТХЭ.

Во многих источниках принято, что изменение свойств металлов подгруппы калия и их соединений с ростом их порядкового номера имеет прямолинейный характер. Однако в данном случае при изменении свойств бинарных гидридов подгруппы калия ($\text{KH} \rightarrow \text{RbH} \rightarrow \text{CsH}$) наблюдается заметное отклонение от линейности для гидроксида RbH (рисунок 4.2), которое составляет ($\Delta(\Delta H = 57,8 - 53,3 = 4,5)$ кДж) и превосходит усреднённое значение отклонения, равное 2.4.

Рисунок 4.3 показывает, что с ростом порядкового номера возрастают величины энтропии (S^0) (а) и удельной теплоёмкости (C_p^0) (б) бинарных гидридов элементов I A группы ТХЭ.

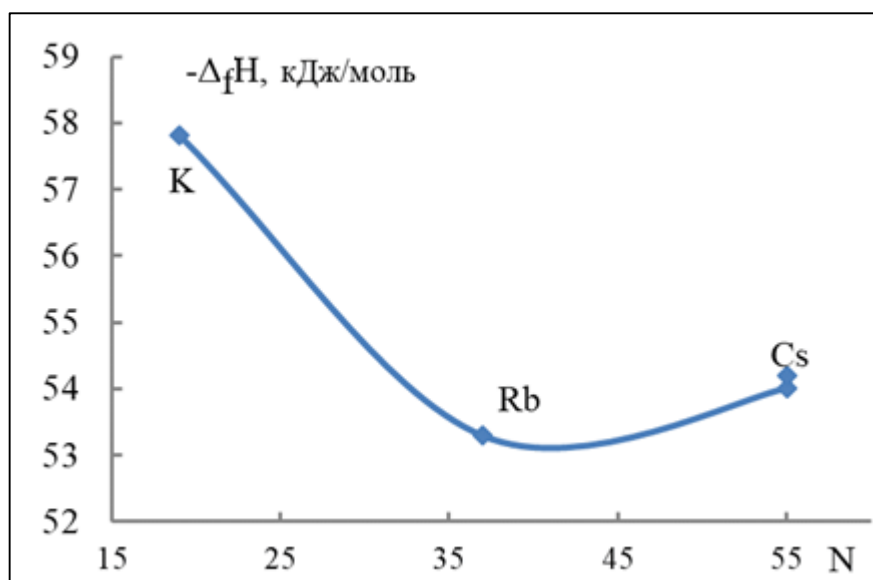


Рисунок 4.2 - Изменения энтальпии образования бинарных гидридов подгруппы калия от порядкового номера (N).

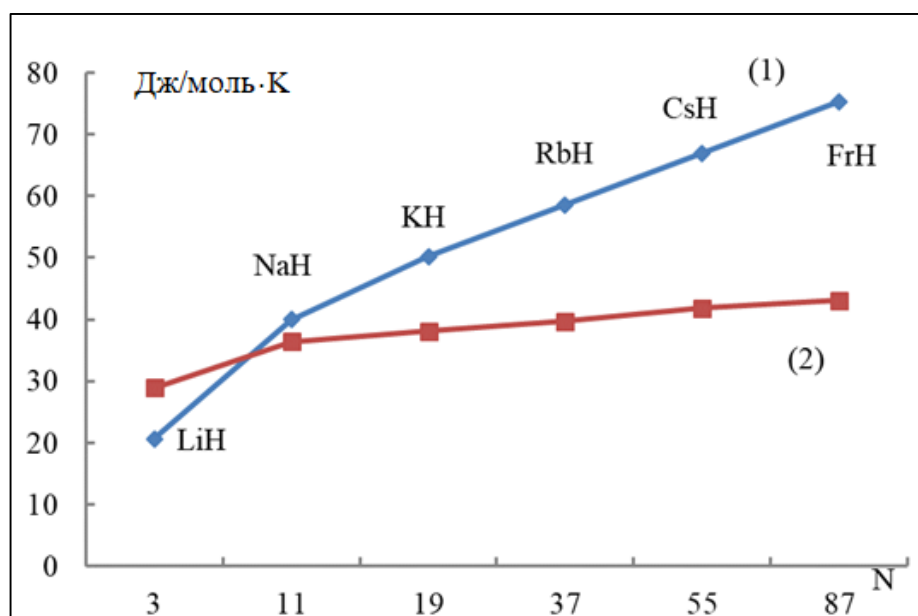
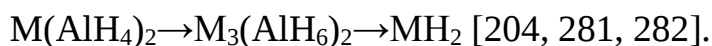


Рисунок 4.3 - Изменения энтропии (S^0) (1) и удельной теплоёмкости (C_p^0) (2) бинарных гидридов с элементами ТХЭ I A группы от порядкового номера (N).

4.1.2. Проведение системного анализа термодинамических характеристик бинарных гидридов с элементами ТХЭ II A группы

К бинарным гидридам с элементами ТХЭ II A группы относятся бинарные гидриды с Ca и Mg, которые были синтезированы нами через термическое разложение алюмогидридов кальция и магния. Методами газовойolumетрии, количественных тензиметрических опытов и химического анализа установлено, что про-

цессы термического разложения комплексных алюмогидридов указанных групп протекают по схеме:



Нами в рамках данной работы проведено обобщение имеющихся в литературных источниках и полученных нами в экспериментах сведений по термодинамическим характеристикам бинарных гидридов с элементами II А группы [259, 279, 280], которые приводятся в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - 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	176.00±3	154.40±3	73.8±4	48.10±4

Данные по бинарным гидридам, отсутствующие в литературе, были получены сравнительными расчётными методами. Фториды бинарных гидридов с элементами II А группы использовали в качестве сравнительных рядов подобных соединений, данный выбор обосновывался кристаллографической похожестью этих анионов. Что касается ионных гидридов, то в них гидридный ион водорода по размеру ионного радиуса (r_H), который составляет 0.13-0.15 нм, примерно равен фтор-иону (F^-), ионный радиус (r_F) которого равен 0.133 нм. Однако поляризуемость гидрид-иона близка к иону йода.

После получения более полных сведений по термодинамическим характеристикам бинарных гидридов с элементами ТХЭ II А группы был проведён их системный анализ, который отражён в [246, 283]. Определены закономерности,

согласно которым происходит изменение величин термодинамических характеристик гидридов в зависимости гидридных катионов, то есть от порядкового номера металлов, в пределах II А группы ТХЭ, которые приведены на рисунках 4.4-4.6.

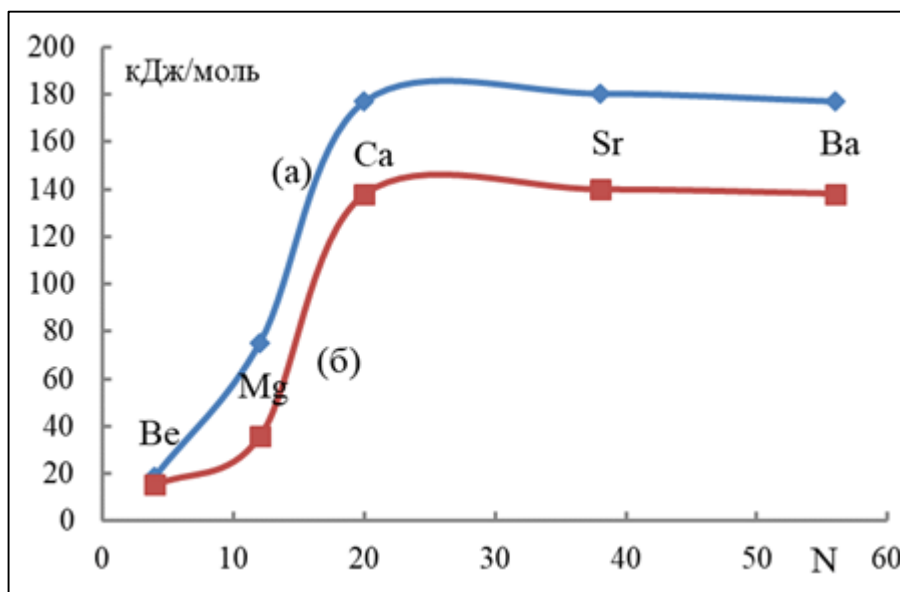


Рисунок 4.4. - Закономерности изменения энтальпии ($-\Delta_f H^0$) (а) и энергии Гиббса ($-\Delta_f G^0$) (б) образования бинарных гидридов от порядкового номера (N) элементов II А группы ТХЭ.

На основании данных таблицы 4.2 и рисунка 4.4 можно констатировать, что при увеличении 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 $\text{BeH}_2 \rightarrow \text{MgH}_2$ наблюдается значительное повышение энтальпии ($\Delta(\Delta H = 75,3 - 19,0 = 56,3)$ кДж) и энергии Гиббса образования ($\Delta(\Delta G = 35,9 - 15,4 = 20,5)$ кДж). При переходе $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{CaH}_2$ также наблюдается значительный рост термодинамических характеристик, составляющий ($\Delta(\Delta H = 177,0 - 75,3 = 101,7)$ кДж) и ($\Delta(\Delta G = 138,0 - 35,9 = 102,1)$ кДж). В ряду гидридов подгруппы кальция $\text{CaH}_2 \rightarrow \text{SrH}_2 \rightarrow \text{BaH}_2$ (второй участок) наблюдается незначительное уменьшение термодинамических характеристик, которое составляет в среднем не более ($\Delta(\Delta H = 178,1 \pm 2,1)$ кДж).

Среди бинарных гидридов подгруппы кальция ($\text{CaH}_2 \rightarrow \text{SrH}_2 \rightarrow \text{BaH}_2$) наблюдается заметное отклонение от линейности для гидроксида SrH_2 (рисунок 4.5), которое составляет ($\Delta(\Delta H = 180,3 - 177,0 = 3,3)$ кДж) и превосходит усреднённое значение отклонения, равное 2,1.

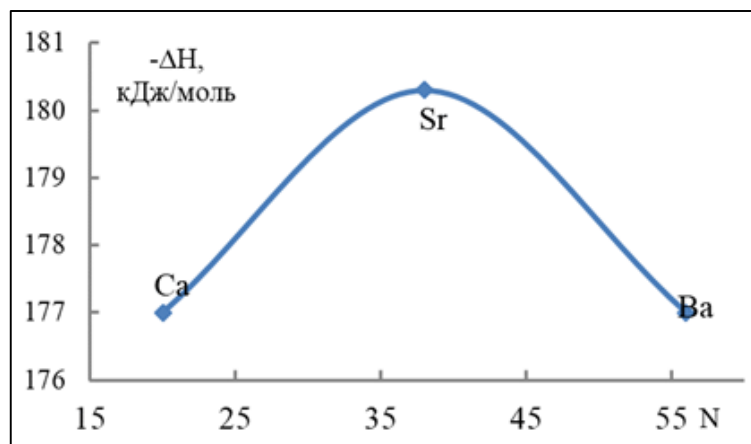


Рисунок 4.5 - Закономерности изменения энтальпии ($-\Delta_f H^0$) образования бинарных гидридов подгруппы кальция (Ca, Sr, Ba) от порядкового номера (N) металлов.

Рисунок 4.6 показывает, что с ростом порядкового номера возрастают величины энтропии (S^0) (а) и удельной теплоёмкости (C_p^0) (б) бинарных гидридов элементов II A группы ТХЭ.

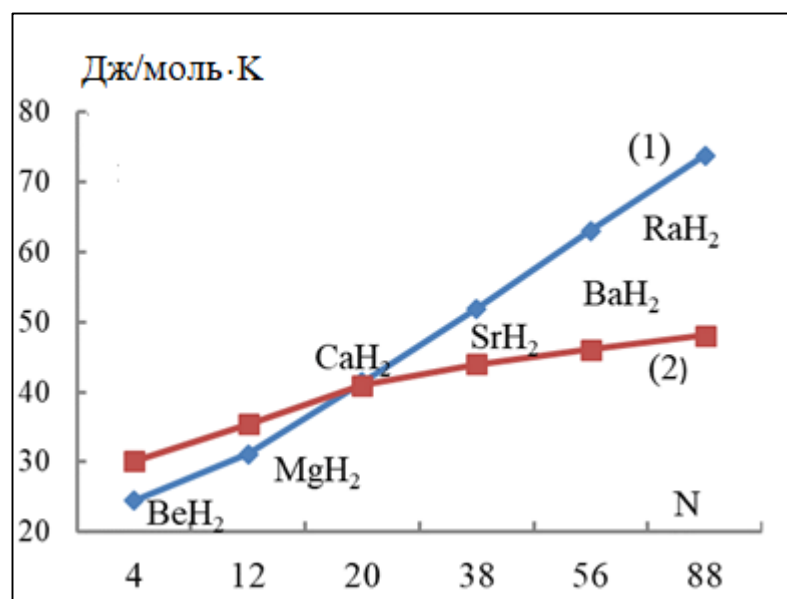


Рисунок 4.6 - Закономерности изменения энтропии (S^0) (1) и удельной теплоёмкости (C_p^0) (2) бинарных гидридов элементов II A группы ТХЭ.

4.1.3. Проведение системного анализа термодинамических характеристик бинарных гидридов с лантаноидами

Известно, что лантаноиды образуют бинарные гидриды типа LnH_2 и LnH_3 . Анализ литературных сведений показывает, что относительно полные сведения по энтальпии и энергии Гиббса образования имеются для гидридов LnH_2 . Значения 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.

4.1.3.1. Системный анализ термодинамических характеристик гидридов лантаноидов (II)

Данные по термодинамическим характеристикам гидридов лантаноидов с общей формулой LnH_2 приводятся из литературных источников [287-290] и обобщены нами в таблице 4.3. Данные по базисным бинарным гидридам La, Ga, Yb и Lu, отсутствующие в литературе, были получены методом разностей и сравнительными расчётными методами [263, 264]. Фториды бинарных гидридов с лантаноидами использовали в качестве сравнительных рядов подобных соединений, данный выбор обосновывался кристаллографической похожестью этих анионов.

Что касается ионных гидридов, то в них гидридный ион водорода по размеру ионного радиуса (r_{H}), который составляет 0.13-0.15 нм, примерно равен фтор-иону (F^-), ионный радиус (r_{F}) которого равен 0.133 нм. Однако поляризуемость гидрид-иона близка к йодид-иону [52, 291].

Для гидридов лантаноидов с общей формулой (LnH_2) их термодинамические характеристики уточнены и/или определены полуэмпирическим методом, который разработан и предложен авторами в работах [292, 293]. Вычисления проводили согласно следующему уравнению корреляции:

$$A_{(\text{LnH}_x)} = A_{(\text{LaH}_x)} + \alpha N_f + \beta S + \gamma' L_{(\text{Ce} - \text{Eu})} \gamma'' L_{(\text{Tb} - \text{Yb})}, \quad (4.1)$$

в котором x равен 2 или 3.

Таблица 4.3 – Значения термодинамических характеристик гидридов лантаноидов (II)

LnH ₂	-ΔH ⁰ ₂₉₈ , кДж/моль			S ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль·К			C _p ⁰ ₂₉₈ , Дж/моль·К		
	литера-тура	источник	расчет*	литера-тура	источник	расчет*	литера-тура	источник	расчет*
LaH ₂	201,3 207,5	[287] [289]	201,3	51,6 51,7	[289] [287]	51,6	43,7 43,8	[289] [287]	43,7
CeH ₂	202,1 229,7	[287] [291]	205,9	55,7 55,8	[291] [287]	55,5	40,9 40,92	[291] [287]	42,2
PrH ₂	209,2 208,8	[289] [291]	206,9	56,7 56,8	[291] [287]	57,8	41,1 41,1	[291] [287]	41,2
NdH ₂	187,4 210,9	[291] [289]	206,9	58,9 58,9	[291] [287]	59,6	43,0 43,1	[291] [287]	40,4
PmH ₂	-	-	205,0	-	-	61,0	-	-	39,8
SmH ₂	179,9 223,0	[287] [291]	201,7	-	-	61,9	-	-	39,3
EuH ₂	-	-	183,1	-	-	58,1	-	-	36,3
GdH ₂	189,1 204,4	[287] [291]	199,0	-	-	61,3	-	-	39,2
TbH ₂	209,0 216,7	[291] [287]	208,8	74,2	[287]	65,4	37,7	[287]	38,3
DyH ₂	209,0 231,8	[291] [287]	222,6	64,6 64,6	[289] [287]	67,7	37,3 37,4	[289] [287]	38,0
HoH ₂	220,3 220,5	[289] [287]	230,1	55,3 55,2	[289] [287]	69,1	39,3 39,5	[291] [287]	37,6
ErH ₂	226,8 219,9	[291] [289]	232,6	-	-	69,9	-	-	36,9
TmH ₂	225,1	[287]	229,3	-	-	69,8	-	-	36,5
YbH ₂	181,0 181,2	[289] [287]	213,8	-	-	66,7	-	-	34,8
LuH ₂	205,4 201,5	[287] [289]	205,4	-	-	66,2	-	-	35,6
Примечание: * - величины, полученные нами согласно уравнению (4.1).									

В уравнении (4.1) используется несколько коэффициентов, значения которых приводятся авторами в [294-299]. В частности, α – отвечает за учёт долевого воздействия 4f-электронов, β – спин- (S) и γ - орбитальных (L) движений, характерных для лантаноидных атомов, (γ' – для цериевой подгруппы лантаноидов и γ'' – для лантаноидов подгруппы иттрия), эти коэффициенты являются важными для определения термодинамических характеристик рассматриваемых соединений. Данный метод является широко распространённым и мы успешно применили его при определении термодинамических характеристик исследуемых гидридных соединений лантаноидов.

В таблице 4.4 обобщены величины рассчитанных коэффициентов из уравнения (4.1). В расчётах не учитывались данные по гидридам Eu и Yb, поскольку эти химические элементы отличаются по своим электронным характеристикам и по строению от общих закономерностей [294-296], которые характеризуют другие лантаноиды. Основное отличие гидридов Eu и Yb от гидридов с другими лантаноидами состоит в том, что в атомах Eu и Yb электроны полностью или частично заполняют их 4f-орбитали.

Таблица 4.4 – Значения коэффициентов из уравнения корреляции (4.1) для гидридов лантаноидов (II)

Гидрид	Свойство	α	β	γ^I	γ^{II}
LnH ₂	$-\Delta_f H^0$	-0.299	4.054	-1.757	-5.661
	$-\Delta_f G^0$	-0.157	0.743	-0.523	-2.173
	S^0	1.039	0.657	0.46	0.79
	C_p^0	-0.586	-0.143	-0.137	0.077

Определённые и/или уточнённые нами значения позволили установить закономерности изменения энтальпии образования бинарных гидридных лантаноидных соединений и влияние характеристик атомов лантаноидов на энтальпию. Установлено, что в зависимости от природы лантаноидов изменения термодинамических характеристик гидридов лантаноидов (LnH₂) являются довольно слож-

ными, что можно увидеть на рисунках 4.7 и 4.8, для этих соединений характерно проявление тетрад-эффекта. Кривые линии, показанные на графиках 4.7 и 4.8, характеризуют соответствующие гидриды с различными подгруппами лантаноидов, на этих линиях чётко видно, что для гидридов Eu и Yb на графиках происходят отклонения в термодинамических характеристиках.

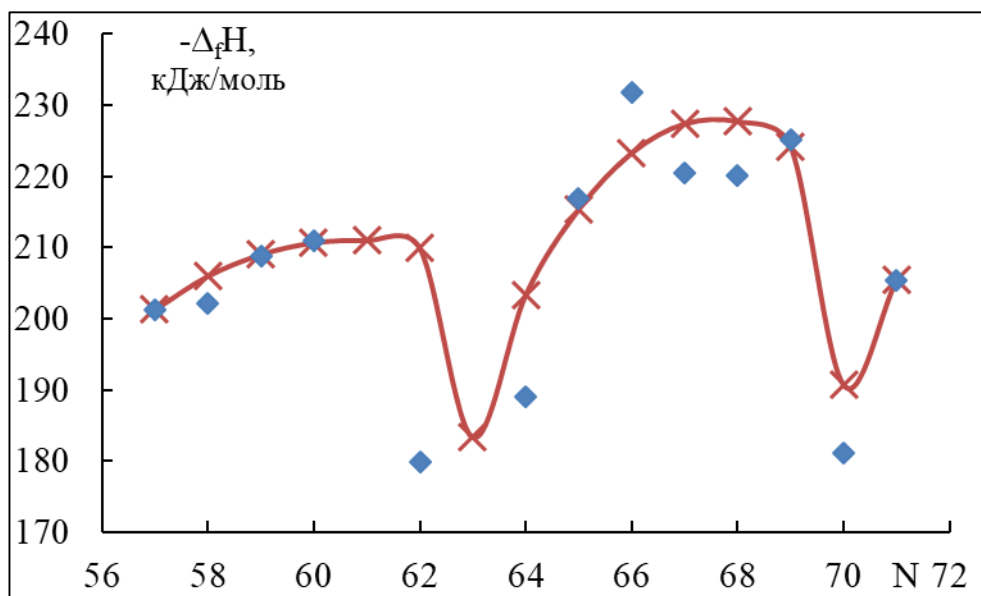


Рисунок 4.7 – Изменение величин энтальпии образования гидридов лантаноидов (II) в зависимости от порядковых номеров (N) лантаноидов: x – расчётные данные; ◇ - литературные значения.

Как видно из рисунка 4.7, кривая линия характеризует соответствующие гидриды с различными подгруппами лантаноидов, на этой линии чётко видно, что для гидридов Eu и Yb на графиках происходят отклонения в термодинамических характеристиках. Кроме того, из таблицы 4.4 и рисунка 4.7 видно хорошее совпадение справочных и рассчитанных нами значений энтальпии образования LnH_2 цериевой подгруппы, за исключением SmH_2 . Для бинарных гидридов иттриевой подгруппы наблюдается заметное различие между литературными и расчётными значениями энтальпии образования LnH_2 .

На рисунке 4.8 приведён график закономерности изменения энтропии гидрида LnH_2 в зависимости от природы лантаноидов, по мере возрастания их порядкового номера. Из графика видно хорошее совпадение литературных и расчёт-

ных величин энтропии для гидридов цериевой подгруппы, что свидетельствует об их достоверности. Для гидридов иттриевой подгруппы наблюдается большое расхождение между немногими литературными и расчётными величинами.

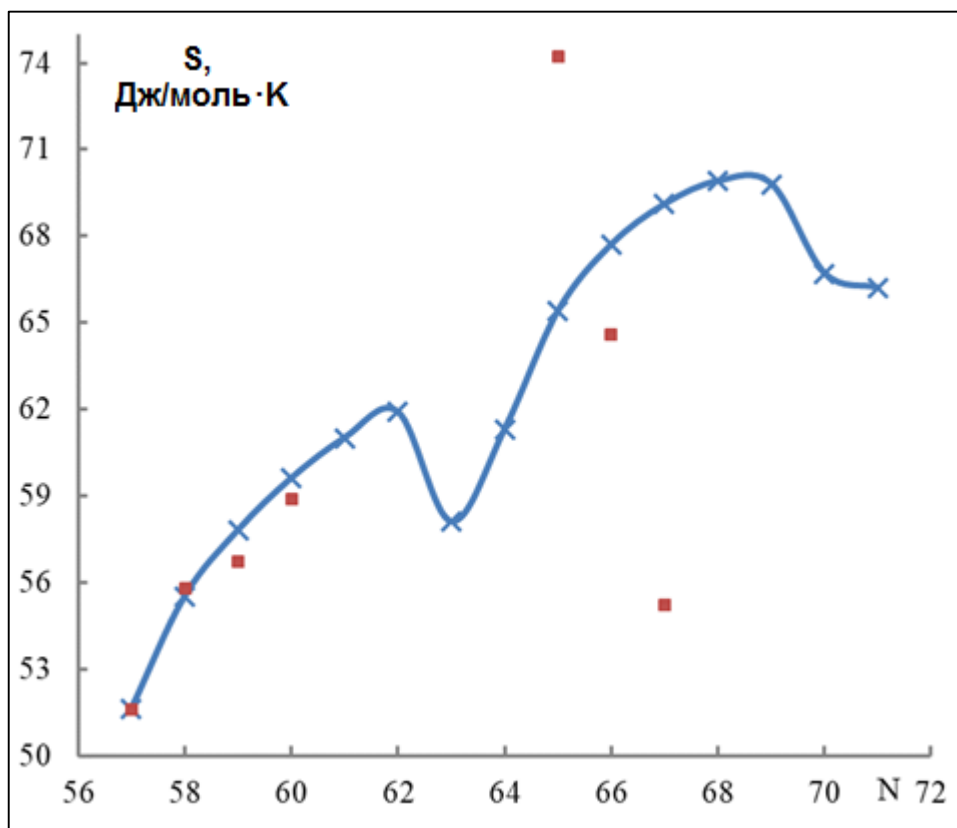


Рисунок 4.8 - График закономерности изменения энтропии LnH_2 от природы (N) лантаноидов: $\times$ — расчётные данные; $\square$ - литературные значения.

4.1.3.2. Системный анализ термодинамических характеристик гидридов лантаноидов (III)

Имеющиеся сведения по температуре и энтальпии разложения бинарных гидридов LnH_3 обобщены в таблице 4.5.

В таблице 4.6 обобщены величины рассчитанных коэффициентов из уравнения (4.1). В расчётах не учитывались данные по гидридам Eu и Yb , поскольку эти химические элементы отличаются по своим электронным характеристикам и по строению от общих закономерностей [294-296], которые характеризуют другие лантаноиды. Основное отличие гидридов Eu и Yb от гидридов с другими лантаноидами состоит в том, что в атомах Eu и Yb электроны полностью или частично заполняют их 4f-орбитали.

Таблица 4.5 – Температура и энтальпия разложения LnH_3

LnH ₃	ΔH ⁰ _{разл.} , кДж/моль H ₂			T _{разл.} , K, (P _{H2} =10 ⁵ Па)		LnH ₃	ΔH ⁰ _{разл.} , кДж/моль H ₂			T _{разл.} , K, (P _{H2} =10 ⁵ Па)	
	литература		Расчет	Литер.	расчёт		литература		Расчет	Литер.	Расчет
	метод						метод				
	ДТА	P-T-X					ДТА	P-T-X			
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 ₂	-	-	41,9	-	460	ErH ₃	84	82,8	82,6	669	657
SmH ₂	75	40,5	47,6	587	435	TmH ₃	109	-	86,6	671	665
EuH ₂	-	-	42,6	-	523	YbH ₃	-	27,6	80,1	570	609
						LuH ₃	105	-	91	689	689

Таблица 4.6 - Значения коэффициентов из уравнения корреляции (4.1) для гидридов лантаноидов (II)

Гидрид	Свойство	α	β	γ^I	γ^{II}
LnH_3	$T_{\text{разл.}}$	4,93	-0,55	-30,69	-3,63
	$\Delta H_{\text{разл.}}$	3,66	-0,94	-2,37	0,06

По данным таблицы 4.5 построены графики изменения термодинамических характеристик – температуры и энтальпии процесса разложения гидридов лантаноидов (III) в зависимости от природы лантаноидов, которые приведены на ри-

сунках 4.9 и 4.10. Из рисунка 4.9 видно хорошее совпадение значений расчётных и литературных величин энтальпии разложения LnH_3 в пределах ошибки эксперимента, за исключением GdH_3 . С ростом порядкового номера лантаноидов наблюдается симбатное повышение величины энтальпии разложения гидридов.

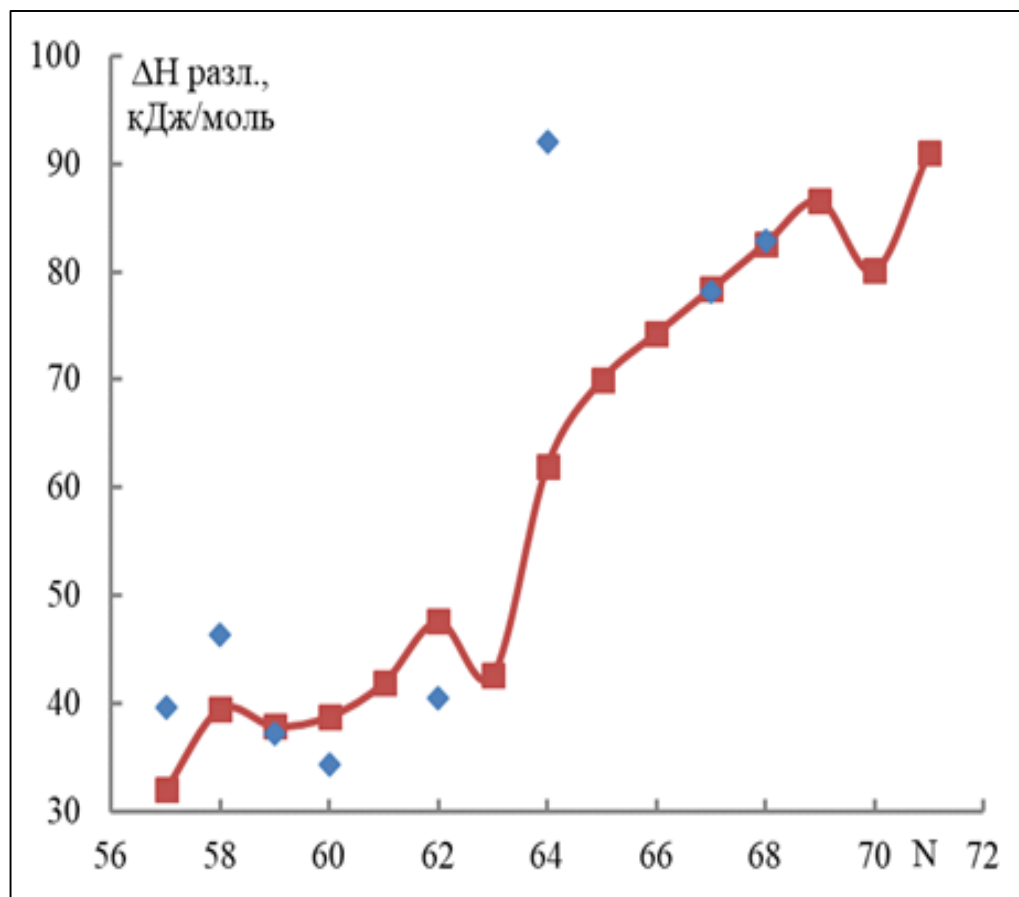


Рисунок 4.9 - Закономерности изменения энтальпии разложения LnH_3 от природы (N) лантаноидов: $\square$ – расчётные данные; $\diamond$ - литературные значения.

Из графика на рисунке 4.10 видно, что изменения $T_{\text{разл.}}$ для гидридов лантаноидов (III) в зависимости от порядкового номера (N) лантаноида представлены более сложным характером. Сильное расхождение литературных и рассчитанных нами результатов наблюдается для гидридов цериевой подгруппы лантаноидов (Ce, Nd и Sm). Возможно, это связано с недостаточной чистотой исходных веществ и неравновесностью условий эксперимента. Для гидридов иттриевой подгруппы наблюдается хорошее совпадение расчётных и литературных данных.

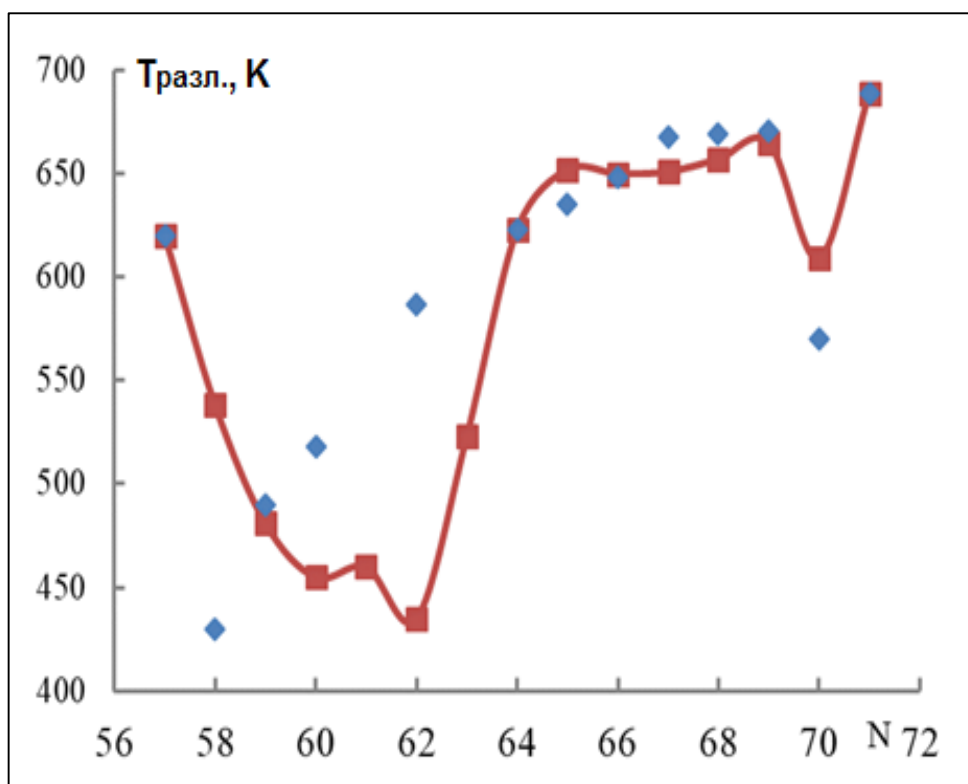


Рисунок 4.10 - Закономерности изменения температуры разложения LnH_3 от природы (N) лантаноидов: $\square$ – расчётные данные; $\diamond$ - литературные значения.

4.2. Сравнительный анализ термодинамических характеристик бинарных гидридов с элементами ТХЭ I А, II А групп и лантаноидами

Полученная нами информация позволила выявить некоторые закономерности, характеризующие изменения термодинамических характеристик для бинарных гидридов в группах ТХЭ от природы катионов (рисунок 4.11, 1 и 2 ряд), а также изменения в периодах - третьем ($\text{Na}^{+1} \rightarrow \text{Mg}^{+2} \rightarrow \text{Al}^{+3}$) и в шестом периоде ($\text{Cs}^{+1} \rightarrow \text{Ba}^{+2} \rightarrow \text{Ln}^{+2}$).

Как видно на рисунке 4.11, гидрид лития имеет самые значительные отклонения по характеристикам по сравнению с гидридами других типичных элементов с s-конфигурацией – Na, Mg и Be. Так, для гидрида натрия значение энтальпии образования находится практически на прямой линии увеличения этого параметра в ряду гидридов $\text{BeH}_2 \rightarrow \text{NaN} \rightarrow \text{MgH}_2 \rightarrow \text{CaH}_2$. Нами в рамках исследования выявлена следующая закономерность – разница величин энтальпии образования для гидридов типичных аналогов – кальциевой и калиевой подгрупп равна

124.5±2.5 кДж, и эта величина практически не изменяется при изменении s-конфигурации гидридов и порядкового номера элементов ТХЭ. В ряду гидридов с элементами третьего периода – $\text{NaH} \rightarrow \text{MgH}_2 \rightarrow \text{AlH}_3$ – максимальная термическая устойчивость отмечается для гидроксида магния, а минимальная термическая устойчивость – для AlH_3 . В ряду гидридов с элементами ТХЭ шестого периода – $\text{CsH} \rightarrow \text{BaH}_2 \rightarrow \text{LaH}_2$ отмечено увеличение термодинамической устойчивости гидридов от цезия к лантану.

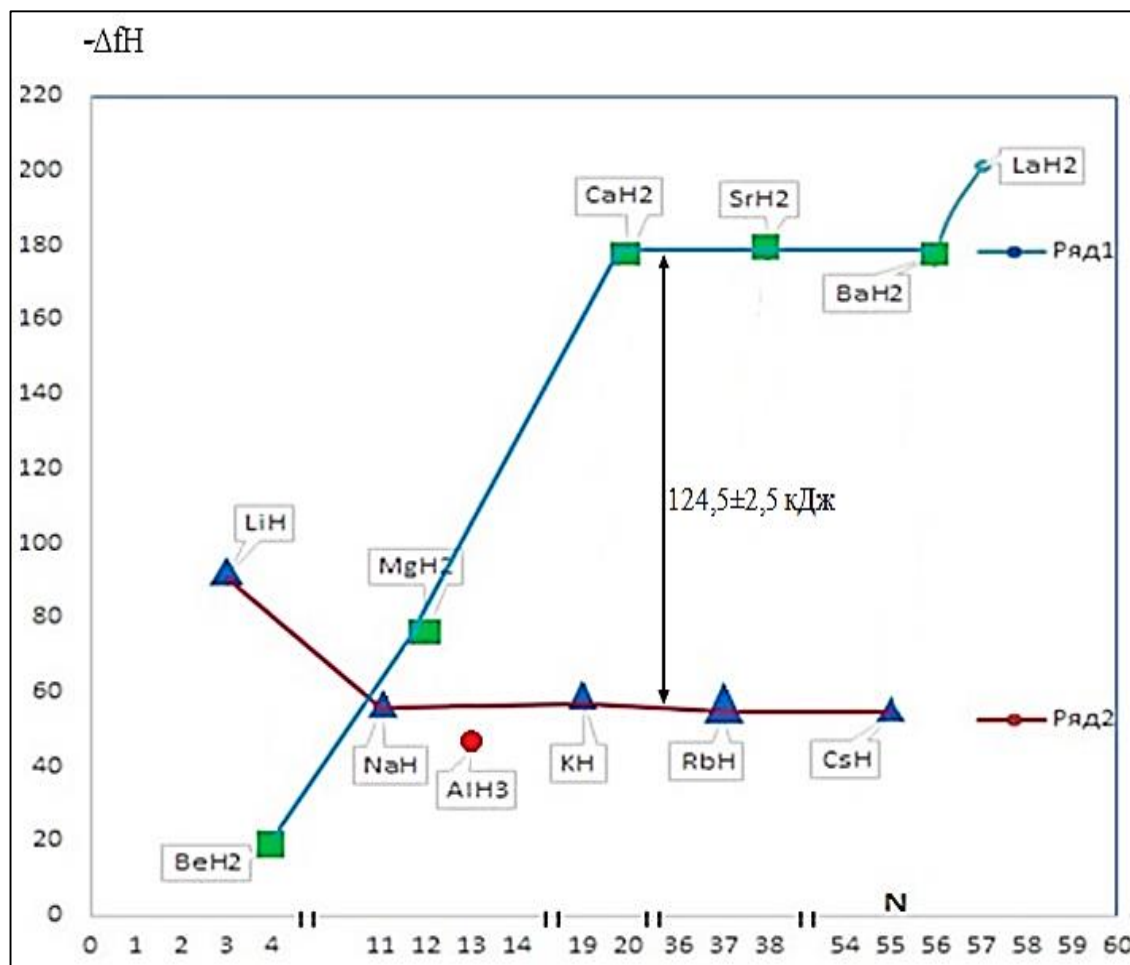


Рисунок 4.11 – Изменение величин энтальпии образования гидридов в зависимости от типов катионов в периодах ТХЭ и подгруппах (1 и 2 ряд).

Системный анализ термодинамических характеристик, проводимый для бинарных гидридов с элементами ТХЭ I A и II A групп, алюминием и лантаноидами, являющимися более простыми по химическому составу, представляет, как научный, так и практический интерес. Гидриды с элементами ТХЭ I A и II A групп в настоящее время незаменимы в технологиях синтеза гидридов других хи-

мических элементов ТХЭ, а также гидрида алюминия (AlH_3). С помощью лантаноидов, химическая активность которых сравнима с химической активностью ЩЗМ, возможен синтез гидридов – LnH_2 и LnH_3 , которые являются исходными соединениями во многих сложных синтезах.

Полученная наиболее полная информация по термодинамическим характеристикам бинарных гидридов с элементами ТХЭ I A и II A групп, алюминием и лантаноидами ТХЭ, алюминия и лантаноидов способствовала выявлению следующих закономерностей:

А) в зависимости от порядковых номеров элементов, входящих в состав I A группы ТХЭ:

- в общем, для определённых катионов элементов I A группы ТХЭ в составе всей группы при увеличении в элементах I A группы ТХЭ их порядковых номеров элементов термодинамическая устойчивость гидридов с этими элементами имеет тенденцию к снижению;

- гидриды Na и Li по сравнению с гидридами типичных аналогов калиевой подгруппы имеют различные характеристики. В ряду $\text{LiH} \rightarrow \text{NaH}$ выявлено значительное снижение термодинамической устойчивости (ΔH°) гидридов, составившее 34,2 кДж/моль;

- для гидридов калиевой подгруппы выявлено незначительное прямолинейное снижение величин термодинамической устойчивости при увеличении у элементов ТХЭ I A группы порядковых номеров, исключение составил гидрид рубидия, для которого данная зависимость не является прямолинейной.

Б) в зависимости от природы элементов ТХЭ II A группы:

- значения энтальпии образования гидридов в ряду металлов $\text{Be} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Ca}$ значительно (почти на целый порядок) увеличиваются при увеличении порядковых номеров металлов;

- гидриды кальциевой подгруппы характеризуются постепенным снижением энтальпии образования при увеличении порядковых номеров металлов.

В) в зависимости от подгрупп лантаноидов:

– в целом гидриды лантаноидов характеризуются тем, что закономерности изменения энтальпии разложения на лантаноидные подгруппы обусловлены электронным строением металлов подгрупп лантаноидов, при этом для гидридов Yb и Eu имеются отклонения от величин указанных характеристик;

- гидриды лантаноидов общего строения LnH_2 (Ln – металлы подгруппы церия) характеризует незначительное увеличение энтальпии образования гидридов, максимальное значение энтальпии отмечается для NdH_2 (гидрида неодима). Для гидридов с металлами подгруппы иттрия характерно значительное увеличение энтальпии образования гидридов, максимальное значение энтальпии в этой подгруппе отмечается для HoH_2 (гидрида гольмия);

- гидриды лантаноидов с общей формулой LnH_3 характеризует почти прямолинейное увеличение энтальпии их термического разложения при увеличении порядковых номеров лантаноидов, причём на графике зависимости энтальпии от N (порядкового номера) чётко видно разделение по подгруппам лантаноидов.

Г) в ряду гидридов с элементами третьего периода – $\text{NaH} \rightarrow \text{MgH}_2 \rightarrow \text{AlH}_3$ – максимальная термическая устойчивость отмечается для гидрида магния, а минимальная термическая устойчивость – для AlH_3 . В ряду гидридов с элементами ТХЭ шестого периода – $\text{CsH} \rightarrow \text{BaH}_2 \rightarrow \text{LnH}_2$ отмечено увеличение термодинамической устойчивости гидридов от цезия к лантану.

4.3. Сравнительный анализ термодинамических характеристик комплексных алюмо- и борогидридов элементов ТХЭ I А и II А групп

Растворение и термическое разложение комплексных алюмо- и борогидридов с некоторыми элементами ТХЭ I А и II А групп были исследованы с привлечением двух независимых методов – калориметрического метода растворения и тензиметрического метода с мембранным нуль-манометром, в которых были получены величины термодинамических характеристик исследованных процессов, аналогичные опыты были проведены с участием комплексных индивидуальных гидридов. В рамках исследования интересным представлялось проведение

сравнительного анализа полученных данных между указанными соединениями и сравнение этих данных с данными, приведёнными в литературных источниках.

Весь комплекс полученных экспериментальных данных позволяет судить о том, что рассматриваемые системы являются чрезвычайно сложными, за счёт широкого спектра фазовых и химических превращений в этих соединениях и их различных сочетаниях.

При изучении указанных соединений методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром установлено, что процесс термолиза этих соединений является ступенчатым, были также получены барограммы данного процесса, согласно которым установлены химические схемы протекания процесса и проведены расчёты термодинамических характеристик этих соединений. Соответственно, для процесса термолиза, учитывая изменение величин теплоёмкости, был проведён расчёт стандартных термодинамических характеристик протекающих процессов, а также аналогичные расчёты проведены для некоторых индивидуальных соединений: борогидридов стронция и натрия, также для алюмогидридов стронция и калия. В таблице 4.7 приведено обобщение экспериментально полученных нами и имеющихся в литературных источниках величин стандартных термодинамических характеристик по алюмогидридам с элементами ТХЭ I A группы.

На основании полученных данных, обобщённых в таблице 4.7, можно заключить, что полученные нами по двум независимым методам величины энтальпии образования ($\Delta_f H^0$) для соединения – алюмогидрида калия KAlH_4 достаточно близки друг к другу и к данным, вычисленным авторами в [257], поскольку в [257] для алюмогидридов с элементами I A группы энтальпии их образования вычислены наиболее точно. Нужно отметить, что данные исследования проводились тщательно, учитывались особенности, характерные при работе с этими соединениями, и полученные величины явились основой рекомендуемых термодинамических характеристик для алюмогидридов с элементами I A группы [258, 259]. График закономерности изменения $\Delta_f H^0$ соединений MAlH_4 от природы элементов I A группы ТХЭ (рисунок 4.12) показывает явное отличие свойств алюмогидридов лития и натрия (LiAlH_4 и NaAlH_4) от соединений подгруппы ка-

лия. При переходе $\text{Li} \rightarrow \text{Na}$ наблюдается незначительное уменьшение значения энтальпии образования алюмогидридов. При переходе $\text{Na} \rightarrow \text{K}$ наблюдается значительное повышение ($\Delta(\Delta H = 164 - 113 = 51 \text{ кДж})$) 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 .

Таблица 4.7 – Величины стандартных термодинамических характеристик для алюмогидридов с элементами ТХЭ I A 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	
	экспери- мент	литера- тура	экспери- мент	литера- тура	экспери- мент	литера- тура
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, полученные тензиметрическим методом; ** - данные, полученные калориметрическим методом.						

В таблице 4.8 обобщены величины стандартных термодинамических характеристик соединений M_3AlH_6 с элементами ТХЭ I A группы. На основании обобщения табличных данных можно сделать заключение, что полученные нами по двум независимым методам величины энтальпии образования ($\Delta_f H^0$) для соединения – алюмогидрида калия состава K_3AlH_6 достаточно хорошо согласованы

между собой с низкой погрешностью, но также эти величины от литературных значений [260]. Значение энтропии (S^0) для соединения K_3AlH_6 получено с использованием тензиметрического метода и удовлетворительно согласуется с данными [261, 262].

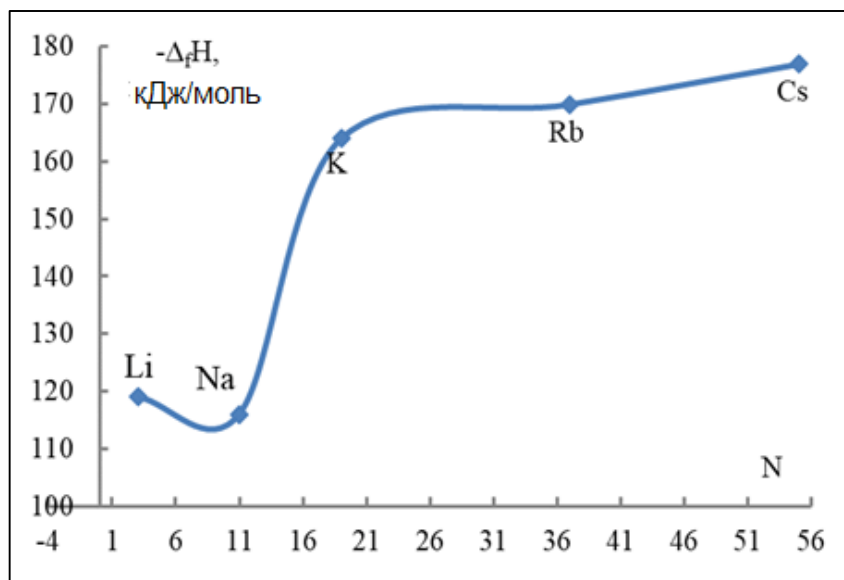


Рисунок 4.12 - Закономерности изменения энтальпии образования алюмогидридов от природы (N) элементов I А группы ТХЭ.

Таблица 4.8 - Стандартные термодинамические характеристики M_3AlH_6 элементов I А 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_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⁾	-
Примечание: * - данные, полученные тензиметрическим методом; ** - данные, полученные калориметрическим методом; (1) и (2) – данные, полученные нами, соответственно, сравнительным расчётным методом и методом инкрементных составляющих.						

Метод критического анализа полученных нами величин термодинамических характеристик и имеющихся литературных данных по соответствующим величинам позволил выделить среди наиболее достоверных данных средние значения для соединений M_3AlH_6 с более лёгкими элементами ТХЭ I А группы и оценить термодинамические характеристики аналогичных соединений с цезием и рубидием, не представленных в литературных источниках.

Термодинамические характеристики соединений M_3AlH_6 с Cs и Rb, а также при их сравнении с аналогичными параметрами для алюмогидридов с элементами калиевой подгруппы оценивались с использованием эмпирических методов: метода инкрементных составляющих Латимера [264, 265, 334] и сравнительного расчётного метода М.Х. Карапетьянца [263, 335]. Соединения состава $MAIH_4$ и M_3AlH_6 (в которых М – Cs, Rb и K) были использованы в качестве сравнения двух подобных рядов алюмогидридов этих элементов. Соответственно, было сделано предположение, что термодинамические характеристики указанных рядов изменяются идентично. Линейная зависимость между величинами энтальпии и энергии Гиббса при образовании сравнительного ряда рассматриваемых соединений может быть представлена следующим выражением:

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

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

График закономерности изменения $\Delta_f H^0$ M_3AlH_6 от природы элементов I А группы ТХЭ (рисунок 4.13) 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 значительное снижение величин энтальпии образования алюмогидридов. В ряду $Na \rightarrow Cs$ наблюдается почти линейное повышение значения $\Delta_f H^0$ для M_3AlH_6 .

В таблице 4.9 обобщены величины стандартных термодинамических характеристик для тетрагидроалюминатов с элементами ТХЭ II А группы. Как видно из табличных данных, величины термодинамических характеристик для соединения $Gr(AlH_4)_2$, которые получены нами тензиметрическим методом, близки к данным, полученным авторами аналогичным методом в [247], при этом эти вели-

ны имеют существенные различия с оценочными данными, которые получены в [266].

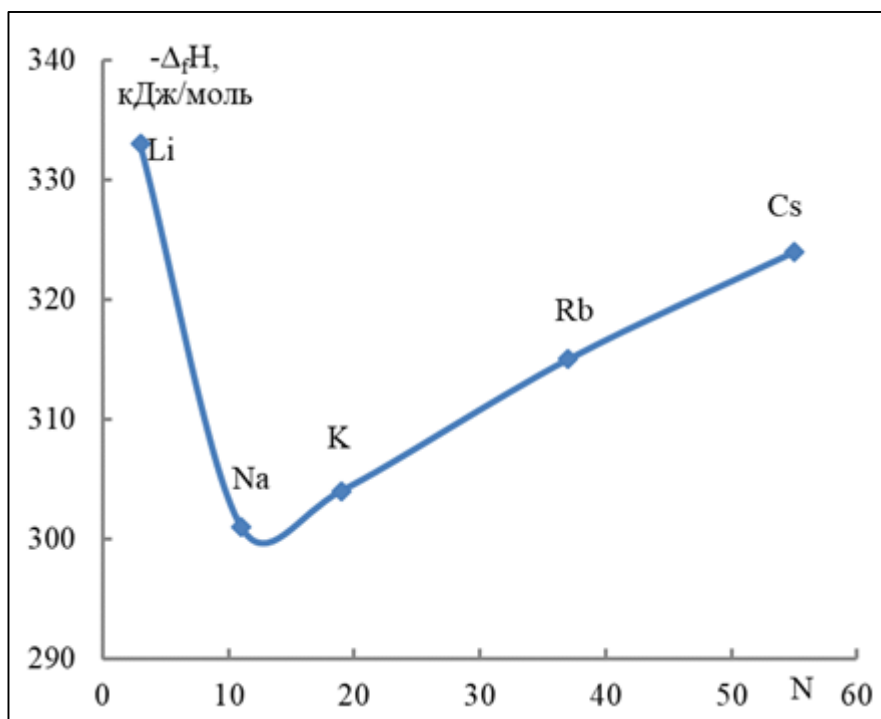


Рисунок 4.13 – Изменение величин энтальпии образования соединений M_3AlH_6 с элементами ТХЭ I А группы от порядковых номеров (N) элементов.

Таблица 4.10 характеризует величины стандартных термодинамических характеристик соединений $M_3(AlH_6)_2$ с элементами ТХЭ II А группы. При составлении таблицы 4.10 использованы литературные данные, которые получены в [244, 247].

График закономерности изменения $\Delta_f H^\circ M(AlH_4)_2$ от природы элементов II А группы ТХЭ (рисунок 4.14) показывает, что термодинамические характеристики алюмогидридов с типичными элементами (Mg и Be) значительно отличаются от аналогичных параметров для алюмогидридов кальциевой подгруппы. В частности, в ряду $Be \rightarrow Mg \rightarrow Ca$ наблюдается значительное повышение величины энтальпии образования алюмогидридов, которое составляет $\Delta(\Delta H) = 126 \rightarrow 69$, соответственно. Для алюмогидридов подгруппы Ca (Ca, Sr и Ba) наблюдается почти прямолинейное изменение энтальпии образования с ростом порядкового номера элементов.

Таблица 4.9 – Величины стандартных термодинамических характеристик $M(AlH_4)_2$ с элементами ТХЭ II А группы

Соединения	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹		S_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		Ср, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
	эксперимент	литература	эксперимент	литература	
$Be(AlH_4)_2$	-	107,9	-	273,0 [247]	134 [247]
$Mg(AlH_4)_2$	-	209,1 [247]	-	289,7 [128]	136,0 [247]
	-	234,3 [267]	-	-	-
	-	254,0 [244]	-	-	-
$Ca(AlH_4)_2$	-	184 [266]	-	126,8 [244]	142,0 [247]
	-	303,3 [247]		277,8 [247]	141,5 [244]
	-	415 [244]	-	-	-
$Sr(AlH_4)_2$	312,4	197 [266]	307,4	312,5 [247]	142,6 [244]
	-	441,0 [244]	-	-	-
	-	309,8 [244]	-	-	-
$Ba(AlH_4)_2$	-	315,0 [266]	-	370 [247]	143,8
	-	328,5 [247]	-	-	-

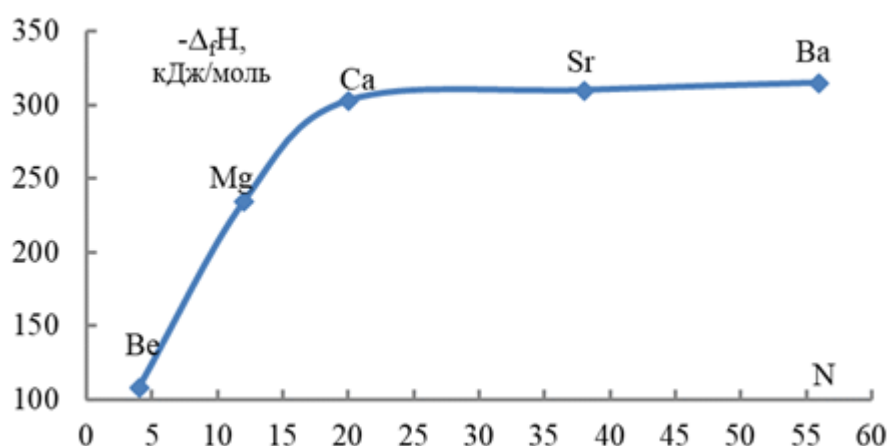


Рисунок 4.14 - Изменение энтальпии образования алюмогидридов с элементами ТХЭ II А группы в зависимости от порядкового номера (N) элемента.

Таблица 4.10 – Величины стандартных термодинамических характеристик
алюмогидридов с элементами ТХЭ II А группы

Соединения	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹		S_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		Ср, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
	экспери- мент	литера- тура	экспери- мент	литера- тура	
Be ₃ (AlH ₆) ₂	-	-	-	-	199 [247]
Mg ₃ (AlH ₆) ₂	-	552,3 [247]	-	110 [247]	201 [247]
Ca ₃ (AlH ₆) ₂	-	890,8 [244]	-	135 [247]	156,0 [244]
		816 [247]		122,5 [244]	207 [247]
Sr ₃ (AlH ₆) ₂	851,0	843,0 [247]	224,0	219,7 [247]	208,0 [247]
Ba ₃ (AlH ₆) ₂	-	868,0 [247]	-	283 [247]	210,0 [247]

По характеру кривых барограмм, полученных методами тензиметрии и ДТА, установлено, что процесс термического разложения твёрдых борогидридов элементов I А группы ТХЭ сопровождается их плавлением. В таблице 4.11 обобщены величины термодинамических характеристик всего ряда твёрдых и расплавленных борогидридов элементов I А группы ТХЭ, полученных тензиметрическим методом в [245], а также величины аналогичных параметров, полученных в нашем исследовании, с целью уточнения и сравнения результатов. На рисунке 4.15 приводится график изменения величин энтальпии образования для борогидридов с элементами ТХЭ I А группы в зависимости от их порядковых номеров.

Из рисунка 4.15 видно характерное отличие свойств борогидридов типичных элементов (Li, Na) от подгруппы калия.

В таблице 4.12 нами обобщены полученные нами двумя независимыми методами (тензиметрическим и калориметрическим) величины термодинамических характеристик для борогидридов с элементами ТХЭ II А группы, в качестве сравнения также приводятся аналогичные параметры, имеющиеся в литературных источниках [246, 266].

Таблица 4.11 – Величины термодинамических характеристик борогидридов с элементами ТХЭ I A группы

Me	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹				$\Delta_f G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹			
	MBH ₄ ((Т))		MBH ₄ ((Ж))		MBH ₄ ((Т))		MBH ₄ ((Ж))	
	экспе- римент	литера- тура [245]	экспе- римент	литера- тура [245]	экспе- римент	литера- тура [245]	экспе- римент	литера- тура [245]
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

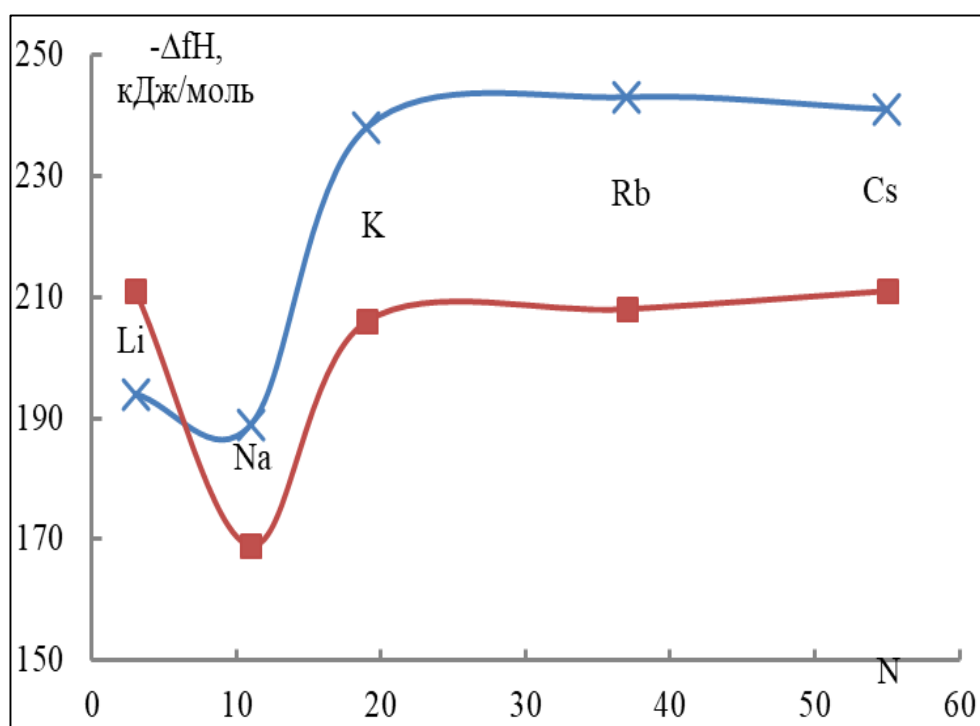


Рисунок 4.15 - Изменения энтальпии образования борогидридов с элементами ТХЭ I A группы от порядковых номеров (N) элементов: X - твёрдые, □ – жидкие.

Таблица 4.12 – Величины термодинамических характеристик борогидридов с элементами ТХЭ II А группы

Соединения	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹		$\Delta_f G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	
	эксперимент	литература	эксперимент	литература
Be(BH ₄) ₂	-	107,8 [52]	-	-12,0 [246]
Mg(BH ₄) ₂	-	211,7 [266]	-	86,2 [266]
	-	229,9 [246]	-	111,2 [246]
Ca(BH ₄) ₂	-	335,7 [246]	-	297,5 [246]
	-	351 [266]	-	296,0 [266]
Sr(BH ₄) ₂	374,3*	369,5 [246]	241,2*	236,1 [246]
	380,3**	364,0 [266]	248,0**	238 [266]
Ba(BH ₄) ₂	-	379,8 [246]	-	239,0 [246]
	-	481 [266]	-	356 [266]
Ra(BH ₄) ₂	-	414,1 [246]	-	254,0 [246]
Примечание: * - данные, полученные тензиметрическим методом; ** - данные, полученные калориметрическим методом.				

На рисунке 4.16 приводятся результаты изучения изменения энтальпии образования борогидридов с элементами ТХЭ II А группы в зависимости от порядковых номеров (N) элементов.

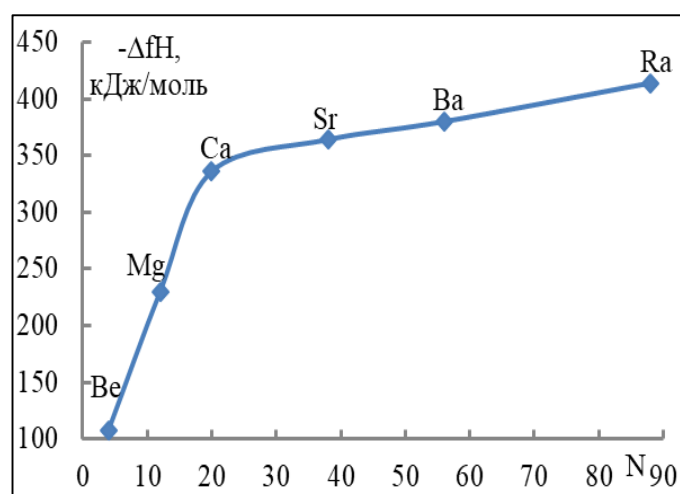


Рисунок 4.16 - Изменения энтальпии образования борогидридов с элементами ТХЭ II А группы от порядковых номеров (N) элементов.

Таким образом, в данном диссертационном исследовании нами объединена более полная информация по термодинамическим характеристикам комплексных боро- и алюмогидридов с элементами ТХЭ I A и II A групп.

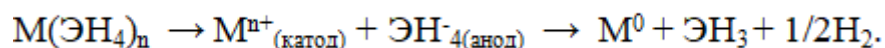
Анализ имеющихся данных, полученных с помощью нескольких независимых методов показал их хорошую согласованность данных, полученных независимыми методами, эти данные получены нами для тетрагидроалюминатов элементов I A группы ТХЭ (таблица 4.7), для M_3AlH_6 I A группы ТХЭ (таблица 4.8) и для борогидридов I A группы ТХЭ (таблица 4.11), что свидетельствует о степени изученности этих соединений и достоверности термодинамических значений, полученных нами в эксперименте. Полученные термодинамические характеристики являются важными, в частности, величины энтальпии образования этих соединений, так как на их основании и с использованием термохимического цикла Борна-Габера определяются энергии кристаллических решёток рассматриваемых гидридов.

4.4. Энергетические характеристики комплексных алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ I A и II A групп

Известно, что для исследуемых соединений определение термодинамических характеристик – энтальпии и энтропии (соответственно, $-\Delta_f H^0$ и $-\Delta_f G^0$) является суммарным результатом получения конечных заданных соединений, однако термодинамические характеристики рассматриваемых соединений не могут быть использованы в качестве критерия устойчивости к их распаду на простые исходные соединения, что достаточно чётко характеризует термохимический цикл Борна-Габера.

Одна из основных характеристик, которая характеризует кристаллическую решётку, как гидридных соединений, так и различных твёрдых кристаллических соединений, а также их энергетическую прочность – это энергия кристаллической решётки ($U_{кр.}$), характеризующая ионные соединения. Гомеополярные и атомные соединения с ковалентными связями характеризует величина – энергия атомизации ($U_{ат.}$).

Совокупность физических и химических характеристик исследуемых соединений - комплексных алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ I А и II А групп (исключением среди них являются только соединения Mg и Be) свидетельствует о преимущественно ионном характере связи в этих соединениях. Это подтверждается передачей в реакциях ионов M^{n+} и $ЭН_4^-$, характером спектрограмм, растворимостью этих соединений и др. а сама реакция протекает согласно выражению:



Таким образом, в исследуемых комплексных гидридных соединениях в целях обоснования их энергии кристаллической решётки ($U_{кр.}$) и энергии атомизации ($U_{ат}$) была использована ионная модель.

При имеющихся сведениях о типах решёток в комплексных гидридах, о параметрах кристаллических решёток и размерах радиусов, которые составляют кристаллические решётки в гидрид-ионах, можно вычислить величину энергии кристаллической решётки ($U_{кр.}$), используя уравнение Борна-Майера:

$$U = \frac{NAe_0^2}{R} + \beta_2 \cdot e^{-\frac{R}{\rho}} - \frac{C}{R^6} - \frac{D}{R^8} + \frac{9}{8}mh\nu_{max}, \quad (4.2)$$

в котором: ρ и β_2 – величины параметров отталкивания;

C – значения энергии, характеризующие диполь-дипольные взаимодействия;

D – значения энергии, характеризующие диполь-квадрупольные взаимодействия.

Последний член уравнения (4.2) $\frac{9}{8}mh\nu_{max} = \frac{9}{8}mk\theta$ – характеризует нулевую энергию в кристаллической решётке соединений.

Если для соединений известны величины термодинамических характеристик, то значения энергии кристаллической решётки ($U_{кр.}$) определяются согласно термохимическому циклу Борна-Габера полуэмпирическим путём. Кроме того, независимо от природы химических связей в соединениях и типов их кристаллических решёток, величины их энергии ($U_{кр.}$) вычисляются согласно уравнению А.Ф. Капустинского, которое приводится в работах [268-270]:

$$U_{\text{кр.}} = 1200.5 \frac{\sum n Z_K Z_A}{r_K + r_A} \left[1 - \frac{0.345}{r_K + r_A} + 0.00435(r_K + r_A) \right], \quad (4.3)$$

где $\sum n$ – число ионов в одной формульной единице.

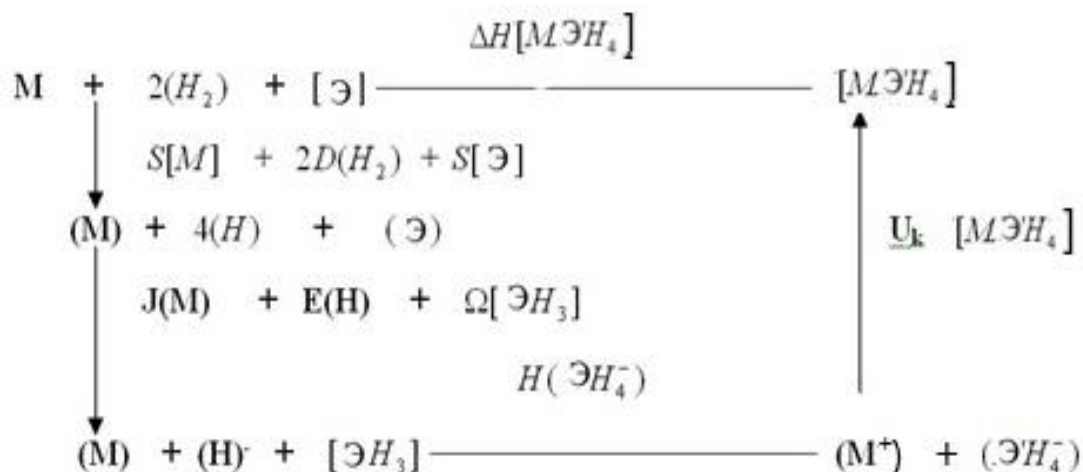
Уравнение (4.3) было получено А.Ф. Капустинским, исходя из уравнения Борна-Майера (4.2), кроме того, в (4.3) было учтено значительное количество параметров, оказывающих влияние на энергию кристаллической решётки ($U_{\text{кр.}}$), которые ранее учёными не принимались во внимание – межионное расстояние (R), коэффициент Маделунга (A) и его компенсационный эффект, влияние радиусов аниона и катиона на потенциал отталкивания (ρ) при наличии в соединении ионной химической связи.

Впервые в работе [271] Альтшуллер [271] с помощью известных кристаллохимических параметров, которые были определены в [272, 273], вычислил с использованием уравнения (4.2) для всего ряда борогидридов с элементами ТХЭ I A группы величины их энергий кристаллических решёток ТХЭ ($U_{\text{кр.}}$). Далее согласно полученным величинам $U_{\text{кр.}}$ была вычислена величина энтальпии ($-\Delta_f H_{298}^0$) образования газообразного иона борогидрида-иона (BH_4^-), которая составила 96.2 ± 20 кДж·моль⁻¹. Соответственно, имея эту величину и известное значение кристаллохимического радиуса гидрид-иона позволили вычислить энергии кристаллических решёток ($U_{\text{кр.}}$) для всех известных борогидридов с элементами ТХЭ I A и II A групп на основе уравнения (4.3) [266, 274, 338] и с использованием термохимического цикла Борна-Габера (таблица 4.13).

Расчёт величин энергий кристаллических решёток ($U_{\text{кр.}}$) для комплексных гидридов проводился нами на основании вычисленных термодинамических величин для алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ I A и II A групп, которые были обобщены в таблицах (4.7)-(4.12). Полученные величины ($U_{\text{кр.}}$) позволили пополнить банк данных термодинамических характеристик по алюмо- и борогидридам с элементами ТХЭ I A и II A групп и внести изменения в уже имеющиеся величины с более точными расчётами по соединениям M_3AlH_6 .

Также для процессов синтеза комплексных алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ I A и II A групп был составлен энергетический баланс на основании

цикла Борна-Габера, который может быть представлен следующим образом:



в котором: Э – алюминий и бор; М – элементы ТХЭ I А и II А групп.

Исходя из представленного цикла, получаем уравнение для вычисления $U_{\text{кр.}}$:

$$\begin{aligned}
 U_K[\text{MЭH}_4] &= -\Delta_f H_{[\text{MЭH}_4]} + S_{[\text{M}]} + 2D(\text{H}_2) + S_{[\text{Э}]} + I_{(\text{M})} + E_{(\text{H})} - \Omega_{[\text{ЭH}_3]} = \\
 &= -\Delta_f H_{[\text{MЭH}_4]} + \{S_{[\text{M}]} + I_{(\text{M})}\} + \left\{\frac{D}{2}(\text{H}_2) + E_{(\text{H})}\right\} + S_{[\text{Э}]} - \Omega_{[\text{ЭH}_3]} = \\
 &= -\Delta_f H_{[\text{MЭH}_4]} + \Delta H_{(\text{H}^-)} - \Omega_{[\text{ЭH}_3]} = -\Delta_f H_{[\text{MЭH}_4]}^0 + \Delta H_{(\text{M}^+)} + \Delta H_{[\text{ЭH}_4^-]}.
 \end{aligned}$$

Для иона AlH_6^{3-} нами был вычислен его термодимический радиус согласно [275, 345], в этих работах также определена зависимость – координационное число иона увеличивается с увеличением ионного радиуса соединения. Исходя из данной закономерности для иона AlH_6^{3-} была вычислена величина его термодимического радиуса $r_t[\text{AlH}_6^{3-}]$, которая для данного иона составила 3.09 Å.

Далее для соединений с общей формулой M_3AlH_6 с элементами ТХЭ I А и II А групп согласно уравнению Капустинского (4.3) были вычислены величины энергий кристаллических решёток ($U_{\text{кр.}}$) этих соединений, затем с использованием полученных величин ($U_{\text{кр.}}$) для газообразного иона (AlH_6^{3-}) вычислили среднюю величину энтальпии образования $\Delta_f H_{298[\text{AlH}_6^{3-}]}^0$ иона, которая составила (-808.8 ± 35) кДж/моль.

С использованием полученных величин энтальпии образования и величин, приводимых в литературных источниках, для соединений M_3AlH_6 с элементами ТХЭ I А и II А групп на основании термодимического цикла Борна-Габера вы-

числены соответствующие величины энергий кристаллических решёток ($U_{кр.}$) этих соединений.

Анализ информации по величинам $\Delta_f H_{298}^0$ и $U_{кр.}$, приведённым в литературных источниках и полученных нами для комплексных алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ I А и II А групп позволил сделать следующие заключения:

- величины энергий кристаллических решёток исследованных соединений являются высокими и близки соответствующим величинам для бинарных гидридов и галогенидов этих элементов, причём величины $\Delta_f H_{298}^0$ и $U_{кр.}$ для M_3AlH_6 значительно выше;
- в комплексных гидридах, фторидах и бинарных гидридах $U_{кр.}$ снижается при увеличении радиусов катионов и порядковых номеров элементов, что наглядно видно из рисунка 4.17;

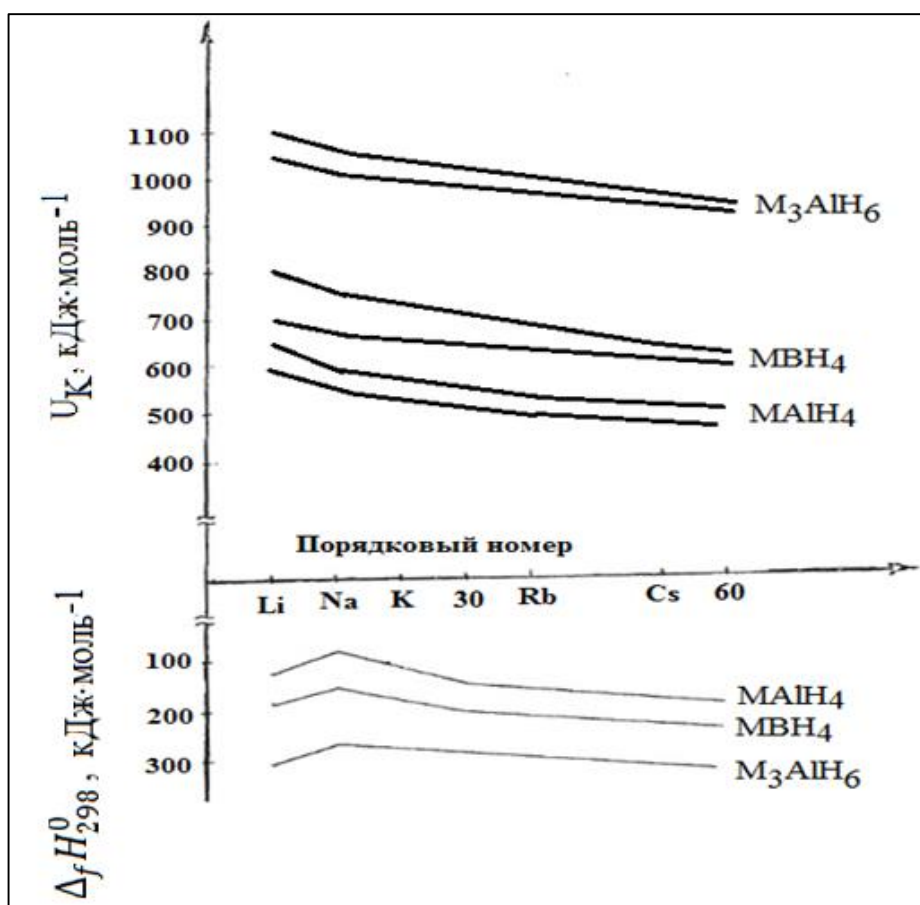


Рисунок 4.17 – Изменение энтальпии ($-\Delta_f H_{298}^0$) и энергии кристаллической решётки ($U_{кр.}$) для комплексных алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ I А группы от их порядкового номера.

- выявлена зависимость, согласно которой экспериментально полученные по термохимическому циклу величины $U_{кр.}$ систематически превышают аналогичные величины, полученные по уравнению Капустинского (4.3), разница в величинах составляет от 5 до 10%, данный фактор объясняется значительным содержанием в кристаллических решётках этих соединений ковалентных не ионных химических связей.

Выявленная разница в величинах $U_{кр.}$ с увеличением порядковых номеров катионов снижается, что можно объяснить ростом ионности химических связей в комплексных алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ в пределах I А и II А групп.

При анализе энергетического баланса исследуемых соединений показано, что изменение величин энергии кристаллической решётки в основном зависит от изменения величин $\Delta_f H_{298}^0$ гидрид-анионов или других анионов с элементами $Li \rightarrow Cs$ и $Be \rightarrow Ba$. Для бинарных гидридов и их фторидов величины изменения $U_{кр.}$ являются более высокими, при этом в общем энергетическом балансе вклад катиона $\Delta H_{S1(Mn+1)}$ является незначительным и носит эндотермический характер. Для комплексных гидридов и их йодидов изменения $U_{кр.}$ очень незначительны, для них энтальпия образования катионов является доминирующей, причём для соединений с Be и Li энтальпия значительно выше, чем для соединений с Ba и Cs .

Соответственно, энтальпия ($\Delta_f H^0$) для изученных соединений увеличивается в рядах $Li \rightarrow Cs$ и $Be \rightarrow Ba$, хотя радиусы их катионов также увеличиваются.

Борогидриды по сравнению с алюмогидридами имеют большую прочность, что связано, по нашему мнению, с различием величин в энергиях кристаллических решёток ($U_{кр.}$) этих соединений. Кроме того, в борогидридах анионный вклад является незначительным и почти не учитывается:

$$\Delta_f H^0[LiBH_4] - \Delta_f H^0[LiAlH_4] = U_K[LiBH_4] + U_K[LiAlH_4] + \Delta_f H^0[BH_4^-] - \Delta_f H^0[AlH_4^-] = -71.1 \text{ кДж.}$$

$$\Delta_f H^0[CsBH_4] - \Delta_f H^0[CsAlH_4] = -100.4 \text{ кДж.}$$

Изменение прочности в соединениях $M(ЭН_4)_n$ и $M_3(Al_6)_n$ (M – алюминий, бор) объясняется количественным подходом к этим соединениям, а также взаи-

модействием между М и Э, их относительной акцепторной способностью и поляризацией в атомах.

Заключение о том, что упрочнение химических связей в соединениях происходит только в результате поляризации взаимодействующих между собой анионов и катионов, является односторонним. Кроме этих факторов необходимо учитывать целый спектр различных факторов, среди которых основными являются следующие: при поляризации возможно возникновение нескольких энергетических состояний, минимум которых ответственен за максимальную прочность связи, далее идёт состояние с увеличением энергии до максимальных величин, что объясняется тем, что анионы теряют свои заряды и электронные оболочки при этом предельно деформируются.

В синтезе алюмо- и борогидридов энергия кристаллической решётки ($U_{кр.}$) является важным и доминирующим фактором. Для общего энергетического баланса характерно упрочнение связи через встречную поляризацию внешнесферного катиона, однако это проявляется в большей степени для соединений $M(BH_4)_n$, чем для соединений $M_3(AlH_6)_n$ и $M(AlH_4)_n$. Совпадение результатов в пределах ошибки эксперимента свидетельствует об ионном характере связи в этих соединениях.

В таблице 4.13 обобщены имеющиеся исходные данные и результаты расчёта энергии кристаллической решётки борогидридов I А группы ТХЭ, а в таблице 4.14 - исходные данные и результаты расчёта энергии кристаллической решётки борогидридов II А группы ТХЭ.

Присутствие определённого количества ковалентных связей в молекулах исследуемых соединений подтверждается также значительными различиями в величинах ($U_{кр.}$), которые вычислены согласно циклу Борна-Габера и согласно уравнению Капустинского (4.3).

Таблица 4.13 - Величины термодинамических и энергетических характеристик борогидридов с элементами ТХЭ I A группы

MBH ₄	r иона [Me ⁺], Å	r термохим. [BH ₄ ⁻], Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹				Энергия кристаллической решётки, кДж/моль ⁻¹				
			[Me ⁺]	MBH ₄			[271]	[274]		Расчёт	
				[257, 266]	расчёт	(BH ₄ ⁻)		по циклу	по уравнению Капустинского	по уравнению Капустинского	по циклу
LiBH ₄	0,78	2,3	167,26	194,02	193,80	96,25	778,2	778,2	743,5	692,9	791,7
NaBH ₄	0,98	-	610,53	190,90	188,91	-	703,0	703,0	700,8	655,6	703,3
KBH ₄	1,33	-	514,51	228,86	238,61	-	665,3	644,3	636,8	599,0	656,9
RbBH ₄	1,49	-	491,29	236,80	243,01	-	648,5	627,6	608,4	576,4	638,0
CsBH ₄	1,65	-	460,07	263,60	241,06	-	627,6	623,0	587,4	585,3	604,9

Таблица 4.14 – Величины термодинамических и энергетических характеристик борогидридов с элементами ТХЭ II A группы

M(BH ₄) ₂	r иона [Me ⁺], Å	r термохим. [BH ₄ ⁻], Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹				Энергия кристаллической решётки, кДж/моль ⁻¹			
			[BH ₄ ⁻]	(Me ⁺)	MBH ₄		[274]		Расчёт	
					[257, 266]	расчёт	по уравнению Капустинского	по циклу	по уравнению Капустинского	по циклу
Be(BH ₄) ₂	0,31	2,3	96,20	-	100,40	107,80	2598,3	2895,3	2394,1	-
Mg(BH ₄) ₂	0,78	-	-	2329,20	211,70	229,80	2322,1	2351,4	2087,7	2366,5
Ca(BH ₄) ₂	1,05	-	-	1919,90	351,50	335,70	2125,5	2071,1	1930,1	2056,1
Sr(BH ₄) ₂	1,18	-	-	17884,40	364,00	369,40	1995,8	1945,6	1868,8	2056,2
Ba(BH ₄) ₂	1,40	-	-	1649,30	481,90	387,30	1886,9	1937,2	1769,1	1844,2

В таблице 4.15 обобщены имеющиеся исходные данные и результаты вычислений энергии кристаллических решёток ($U_{кр.}$) для алюмогидридов с элементами ТХЭ I А группы. Совпадение результатов (таблица 4.15) в пределах ошибки эксперимента свидетельствует об ионном характере связи в алюмогидридах с элементами ТХЭ I А группы.

В таблице 4.16 обобщены имеющиеся исходные данные и результаты расчёта энергии кристаллических решёток $M(AlH_4)_2$ - алюмогидридов с элементами ТХЭ II А группы.

В таблице 4.17 обобщены исходные данные и результаты расчёта энергии кристаллических решёток соединений M_3AlH_6 с элементами ТХЭ I А группы.

В таблице 4.18 обобщены исходные данные и результаты расчёта энергии кристаллических решёток соединений $M_3(AlH_6)_2$ с элементами ТХЭ II А группы.

Таблица 4.15 – Величины термодинамических и энергетических характеристик алюмогидридов с элементами ТХЭ I А группы

MAIH ₄	Радиус ионный [Me ⁺], Å	Термохимический радиус [AlH ₄ ⁻], Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹				Энергия кристаллической решётки, кДж/моль ⁻¹			
			[AlH ₄ ⁻]	(Me ⁺) [276, 277]	MAIH ₄		[274]		Расчёт	
					[257, 266]	расчёт	по уравнению Капустинского	по циклу	по уравнению Капустинского	по циклу
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

Таблица 4.16 – Величины термодинамических и энергетических характеристик соединений $M(\text{AlH}_4)_2$ с элементами ТХЭ II А группы

$M(\text{AlH}_4)_2$	Радиус ионный $[\text{Me}^+]$, Å	Термохимический радиус $[\text{AlH}_4^-]$, Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹				Энергия кристаллической решётки, кДж/моль ⁻¹			
			[AlH ⁻]	(Me ⁺) [276, 278]	[257, 266]	расчёт	[274]		расчёт	
							по уравнению Капустинского	по циклу	по уравнению Капустинского	по циклу
Be	0,31	2,9	163,20	-	-	107,9	1995,8	-	2001,6	-
Mg	0,78	-	-	2329,3	44,4	234,3	1828,4	2050,2	1775,3	2237,1
Ca	1,05	-	-	1912,9	184,1	303,2	1715,4	1774,0	1664,8	1990,2
Sr	1,18	-	--	1761,9	196,6	309,8	1635,9	1648,5	1619,5	1858,0
Ba	1,40	-	-	1649,3	313,8	315,0	1560,6	1631,7	1543,6	1799,7

Таблица 4.17 – Величины термодинамических и энергетических характеристик соединений $M_3\text{AlH}_6$ с элементами ТХЭ I А группы

$M_3\text{AlH}_6$	Радиус ионный $[\text{Me}^+]$, Å	Термохимический радиус $[\text{AlH}_6^{3-}]$, Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹				Энергия кристаллической решётки, кДж/моль ⁻¹	
			[266]	Расчёт	(Me ⁺)	$[\text{AlH}_6^{3-}]$	по уравнению Капустинского	по циклу
Li_3AlH_6	0,78	3,09	665,3 310,9	333,0	-667,3	1261,4	1133,5	1167,6
Na_3AlH_6	0,98	-	146,4 260,2	301,2	-610,5	1046,4	1080,5	1318,1
K_3AlH_6	1,33	-	276,1	306,2	-514,5	847,5	1002,2	1041,3
Rb_3AlH_6	1,49	-	-	315,0	-491,3	814,6	970,1	975,9
Cs_3AlH_6	1,65	-	-	324	-460	764,4	939,9	895,5

Таблица 4.18 – 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	0,31	3,09	-	-	808,8	1906,4	-
Mg	0,78	-	552,3	2329,1	-	1696,9	5922,3
Ca	1,05	-	816,0	1912,9	-	1596,4	4937,1
Sr	1,18	-	843,0	1774,4	-	1553,7	4548,6
Ba	1,40	-	868,0	1649,3	-	1483,9	4198,3

Сильное различие в значениях $U_{кр.}$, рассчитанных по уравнению Капустинского и по циклу Б-Г свидетельствуют о доминирующей роли ковалентной связи в молекулах M_3AlH_6 с элементами ТХЭ II А группы.

4.5. Системный анализ термодинамических характеристик боро- и алюмогидридов лантаноидов

В многочисленных работах [204, 208, 244, 279, 282] приведены сведения о термодинамических свойствах борогидридов лантаноидов. Эти сведения позволили автору работы [300] установить 3D-закономерность изменения термодинамических функций $\Delta H^0 - \Delta G^0 - N_0$ борогидридов лантаноидов в зависимости от их природы.

На рисунке 4.18 чётко проявляется тетрад-эффект, а также изменение термодинамических характеристик в зависимости от порядковых номеров для борогидридов лантаноидов.

В диссертационных работах [300, 309] обобщены наиболее полные сведения, касающиеся величин энергии кристаллических решёток ($U_{кр.}$) и энтальпии

образования ($\Delta_f H_{298}^0$) борогидридов всего ряда лантаноидов, которые приведены в таблице 4.19. Сведения для некоторых соединений получены при их термическом разложении с использованием метода тензиметрии с мембранным нульманометром. Неизвестные в литературе сведения оценены полуэмпирическими [292, 293, 335] и расчётными методами [263, 264, 344, 348].

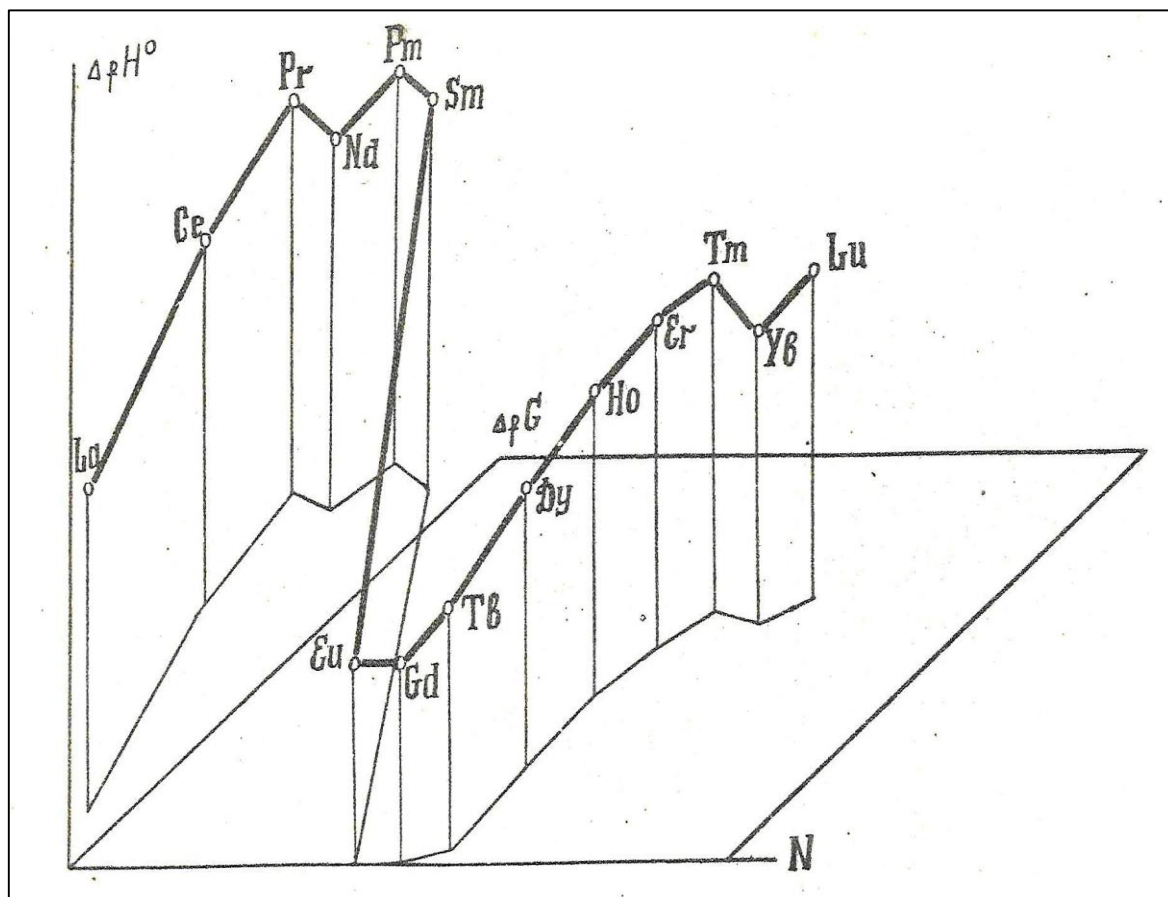


Рисунок 4.18 – Взаимозависимость $\Delta_f H^0 - \Delta_f G^0 - N$ для борогидридов лантаноидов.

Рисунок 4.19 подробно характеризует характерные изменения термохимических характеристик борогидридов лантаноидов, проявляющиеся внутри группы. Вычисленные согласно уравнению Капустинского значения энергии кристаллической решётки ($U_{кр.}$) и энтальпии образования ($\Delta_f H^0$) для изученных соединений свидетельствуют о том, что в них присутствуют только ионные связи, а в ионах лантаноидов учитывались только изменения размеров их катионов. Достаточно полное совпадение результатов (таблица 4.20) в пределах ошибки экспери-

мента указывает на доминирующий характере ионной связи в борогидридных соединениях лантаноидов.

Таблица 4.19 – Величины энергии кристаллических решёток ($U_{кр.}$) и энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}^0$) борогидридов лантаноидов (кДж/моль)

Me[BH ₄] ₃	r, Å	-Δ _f H°	U _{кр.}			
			Цикл	Уравнение Капуста-тинского	Δ, %	Уравнение Капуста-тинского
La[BH ₄] ₃	1,16	506	3664,1	3811,09	7,5	3664,1
Ce[BH ₄] ₃	1,14	567	3747,5	3788,56	3,7	3751,6
Pr[BH ₄] ₃	1,13	604	3794,4	3840,22	3,1	3814,3
Nd[BH ₄] ₃	1,12	615	3843,9	3850,02	1,5	3845,2
Pm[BH ₄] ₃	1,09	632	3840,0	3879,75	1,9	3866,5
Sm[BH ₄] ₃	1,08	632	3849,6	3889,76	2,0	3871,5
Eu[BH ₄] ₃	1,07	548	3905,1	3899,82	0,8	3901,5
Gd[BH ₄] ₃	1,05	553	3811,1	3920,10	3,6	3811,1
Tb[BH ₄] ₃	1,04	571	3875,0	3930,32	2,3	3883,0
Dy[BH ₄] ₃	1,03	578	3913,3	3940,59	1,8	3923,9
Ho[BH ₄] ₃	1,02	585	3947,5	3950,92	1,8	3957,7
Er[BH ₄] ₃	1,00	598	3971,4	3971,73	1,1	3984,5
Tm[BH ₄] ₃	0,99	606	3996,2	3982,22	0,7	4004,3
Yb[BH ₄] ₃	0,99	533	4047,8	3982,22	0,4	4057,0
Lu[BH ₄] ₃	0,97	622	3998,8	4003,37	0,7	3998,8

В литературе очень мало работ, посвящённых синтезу и изучению свойств алюмогидридов лантаноидов. Так, в единичных работах [223, 224] приведены сведения о способах получения алюмогидрида церия - Ce[AlH₄]₃, который устойчив при низких температурах ниже -40°C. Авторами работы [224] получен

алюмогидрид иттрия взаимодействием бромида иттрия с алюмогидридом лития в среде диэтилового эфира.

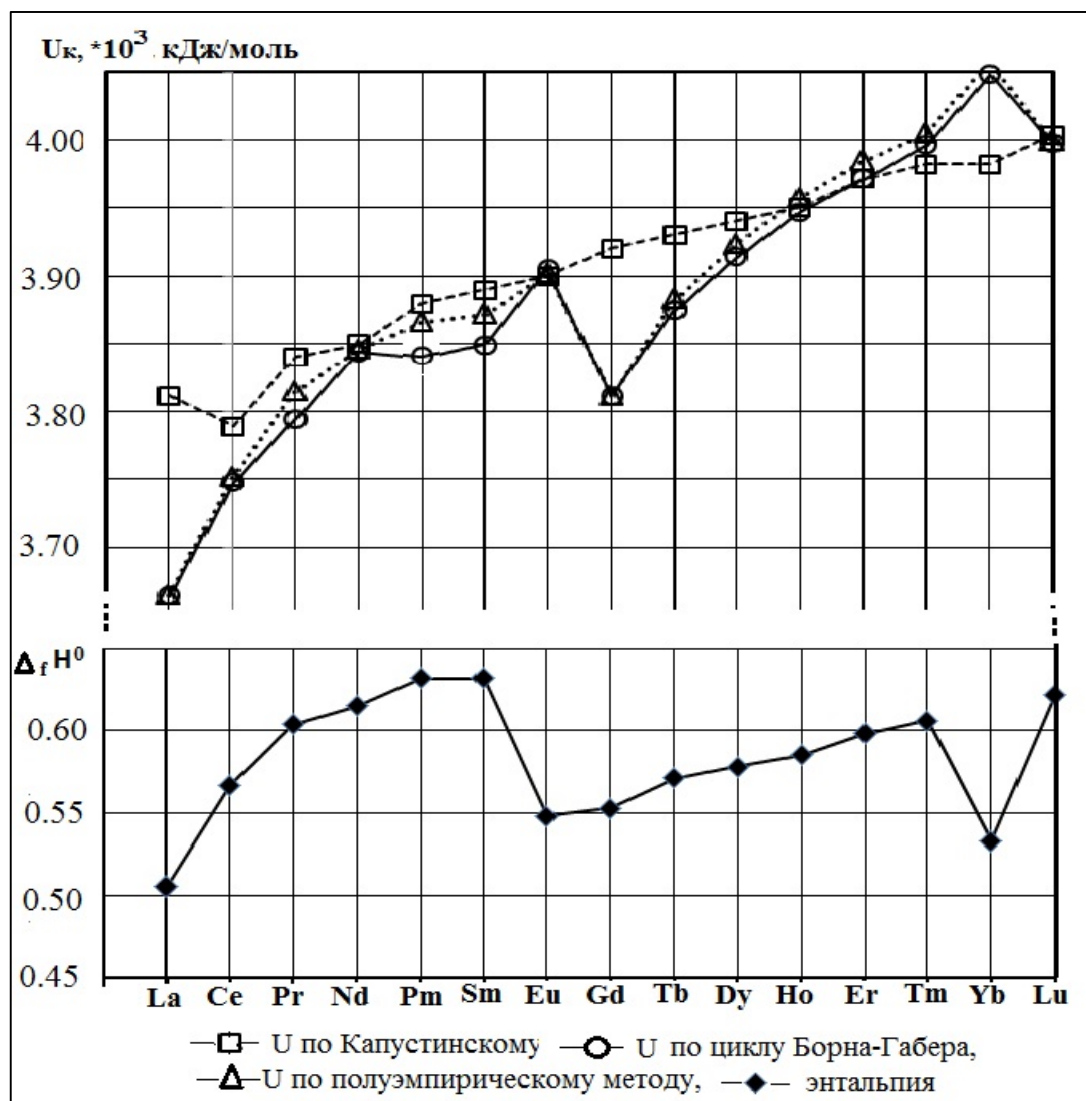


Рисунок 4.19 – Изменения энергии кристаллических решёток ($U_{кр.}$) (а) и энthalпии образования ($\Delta_f H^0_{298}$) (б) для борогидридов лантаноидов в зависимости от их порядковых номеров (N).

Авторами работ [225, 226] получены алюмогидриды некоторых лантаноидов и приведены их свойства. В работах [226, 227, 300, 309] приведены сведения о синтезе сольватированных алюмогидридов неодима и гадолиния в среде диглима.

Автором работы [300] по уравнению Капустинского рассчитаны величины $U_{кр.}$ алюмогидридов лантаноидов (расчёт 1). Нами для сравнения проведён расчёт $U_{кр.}$ алюмогидридов лантаноидов полуэмпирическим методом Н.С. Полуэктова

[292, 293, 344] (расчёт 2). Расчёт $U_{кр.}$ алюмогидридов лантаноидов произведён согласно следующему уравнению корреляции:

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

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 ($\Delta_f H^0$) алюмогидридов лантаноидов обобщены в таблице 4.20.

Таблица 4.20 - Вычисленные значения $U_{кр.}$ и $\Delta_f H^0$ алюмогидридов лантаноидов - $\text{Ln}(\text{AlH}_4)_3$

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

Для оценки энтальпии образования алюмогидридов лантаноидов нами использованы методы сравнительного расчёта и разностей [263, 264]. Расчёт произведён следующим образом. Рассчитана разность между энергиями кристаллических решёток алюмо- и борогидридов 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, величины энергии кристаллических решёток ($U_{кр.}$) и энтальпии образования алюмогидридов лантаноидов дали возможность в рамках исследования выявить их изменения в зависимости от порядковых номеров металлов для всего ряда лантаноидов (рисунки 4.20 и 4.21).

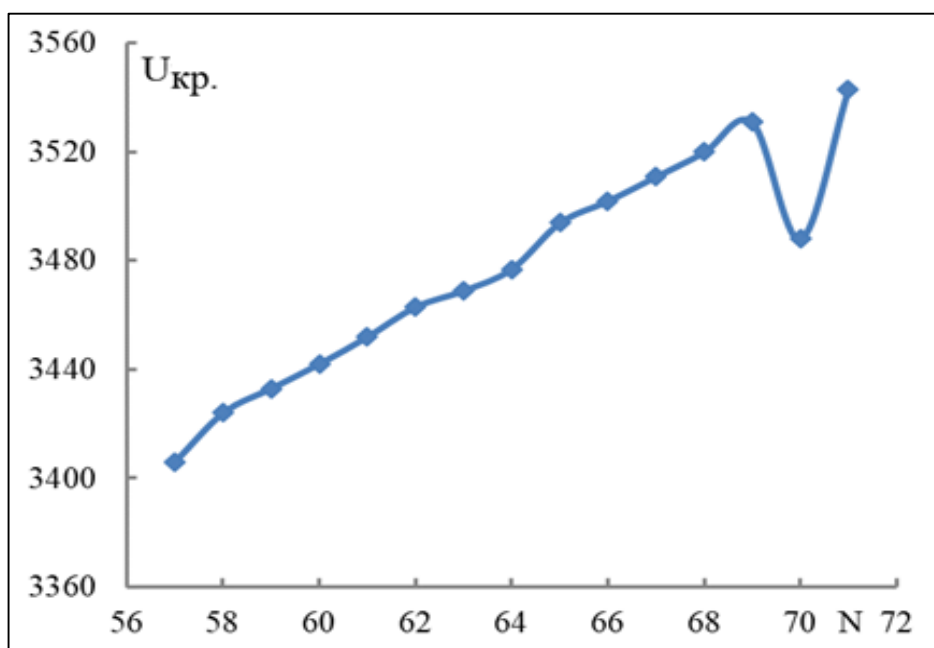


Рисунок 4.20 - Изменения $U_{кр.}$ для алюмогидридов в зависимости от порядковых номеров (N) лантаноида.

На основании рисунка 4.20 можно сделать заключение, что при увеличении порядковых номеров лантаноидов происходит почти линейное возрастание энергии кристаллической решётки алюмогидридов, за исключением алюмогидридов европия и иттербия.

Из рисунка 4.21 видно, что закономерность изменения $\Delta_f H^0$ от N (порядковых номеров лантаноидов) имеет сложный характер, с разделением графика по подгруппам лантаноидов и проявлением тетрад-эффекта. С ростом порядкового номера лантаноидов наблюдается уменьшение величины энтальпии образования алюмогидридов в пределах подгрупп и всего ряда лантаноидов. Алюмогидрид иттербия, по своим характеристикам, является при обычных условиях термодинамически нестабильным соединением.

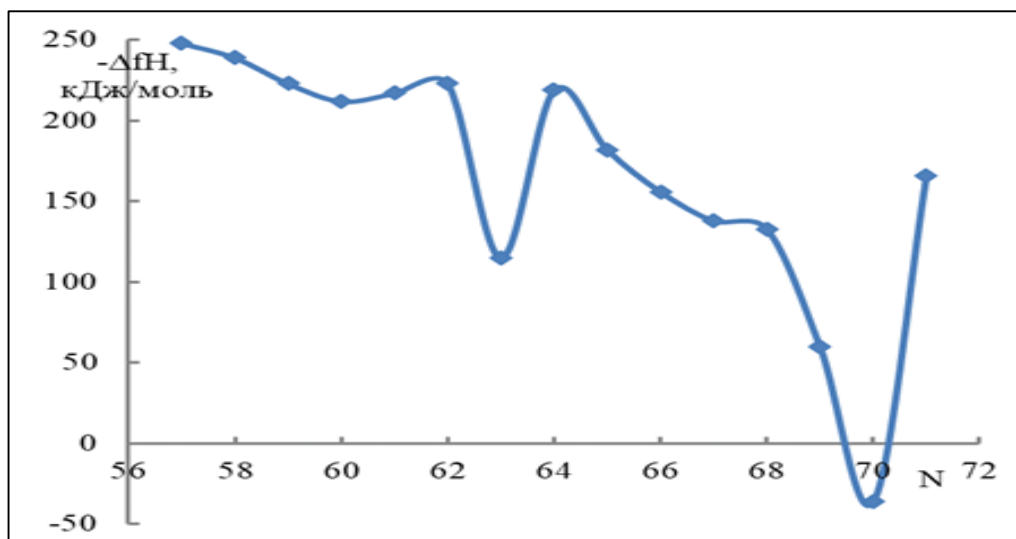


Рисунок 4.21 - Изменение величин энтальпии образования для алюмогидридов от порядковых номеров (N) лантаноидов.

4.6. Математическое моделирование закономерностей изменения термодинамических характеристик гидридных соединений

Полученные и обобщённые в диссертационном исследовании наиболее полные и взаимосогласованные сведения о термодинамических характеристиках - энтальпии образования гидридных соединений элементов I A, II A и лантаноидных групп ТХЭ позволили установить закономерности изменения их в пределах групп [341, 342, 349, 352].

В данном разделе обобщены результаты работ по моделированию выявленных закономерностей изменения термодинамических характеристик гидридных соединений элементов I A, II A и лантаноидных групп ТХЭ. Математическое моделирование закономерностей было осуществлено в программе “Microsoft Excel”.

4.6.1. Моделирование закономерностей по изменению термодинамических характеристик для бинарных гидридов с элементами ТХЭ I A, II A и лантаноидных групп

На основе обобщённых сведений о термодинамических свойствах бинарных гидридов для элементов I A и II A групп (таблицы 4.1 и 4.2) и лантаноидов - (II), (III) (таблица 4.3) установлены закономерности в их изменениях в зависи-

мости от строения и свойств катионов в пределах групп. С учётом их особенностей проведено математическое моделирование закономерностей.

Соответственно, математические уравнения были получены для всех исследованных бинарных гидридов с элементами ТХЭ I А и II А групп и лантаноидов, которые обобщены в таблице 4.21.

Таблица 4.21 – Математические уравнения, характеризующие закономерности изменения термодинамических характеристик для бинарных гидридов с элементами ТХЭ I А, II А групп и лантаноидами в зависимости от порядковых номеров элементов

МНх	Свойства	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
<i>Примечание:</i> у – свойства гидридов; х – порядковый номер М; R ² – степень достоверности; тип тренда – полиномиальный; (а) – лантаноиды цериевой, (б) – иттриевой подгрупп.			

В расчётах не были учтены значения термодинамических характеристик: для гидридов с элементами I А группы - Na и Li; для гидридов с элементами II А группы - Mg и Be; для гидридов с лантаноидами – Yb и Eu, поскольку они являются исключением из общих закономерностей в каждой группе гидридов, в соответствии с [336, 349].

Рисунки 4.22-4.24 характеризуют изменения термодинамических характеристик для бинарных гидридов сходных соединений элементов в группах I А, II А и лантаноидов, также между периодами ТХЭ: в третьем периоде (для ряда $\text{Na}^{+1} \rightarrow \text{Mg}^{+2} \rightarrow \text{Al}^{+3}$) и шестом периоде (для ряда $\text{Cs}^{+1} \rightarrow \text{Ba}^{+2} \rightarrow \text{La}^{+2}$), которые приводятся в виде графиков.

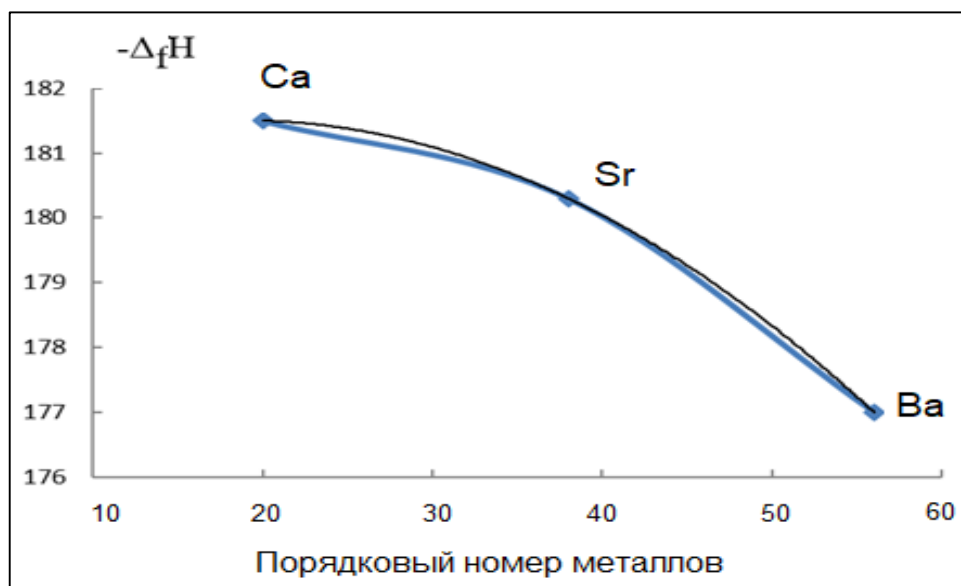


Рисунок 4.22 - График зависимости энтальпии образования MH_2 .

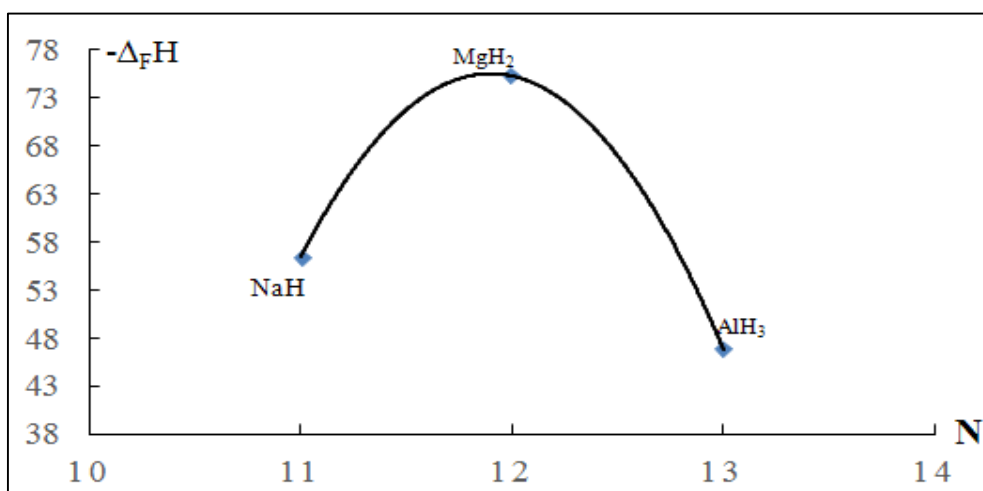


Рисунок 4.23 - Изменения энтальпии образования бинарных гидридов с элементами третьего периода ТХЭ.

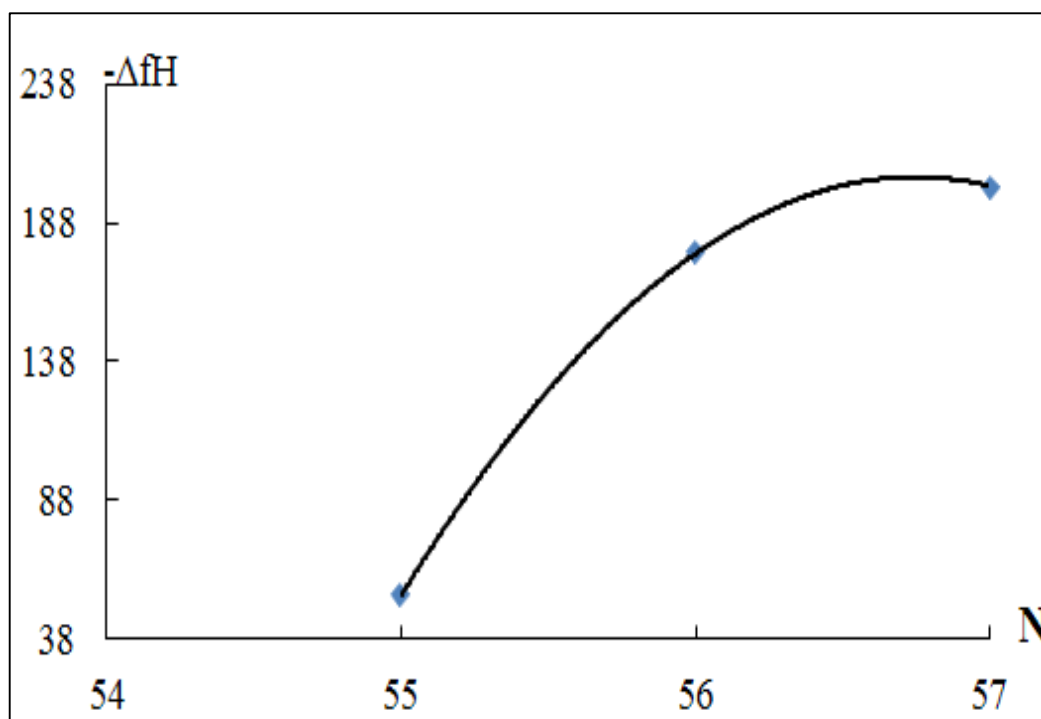


Рисунок 4.24 - Изменения энтальпии образования бинарных гидридов с элементами шестого периода ТХЭ.

4.6.2. Моделирование закономерностей по изменению термодинамических характеристик для комплексных алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ

I A, II A групп и лантаноидами

Обобщённые сведения по термодинамическим характеристикам боро- и алюмогидридов с элементами ТХЭ I A и II A групп и лантаноидами, приведённые в таблицах 4.7-4.20, позволили провести математическое моделирование полученных закономерностей данных величин.

Соответственно, математические уравнения были получены для всех исследованных боро- и алюмогидридов с элементами ТХЭ I A и II A групп и лантаноидами, которые обобщены в таблице 4.22.

Таблица 4.22 – Математические уравнения, характеризующие закономерности изменения термодинамических характеристик для комплексных алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ I А, II А групп и лантаноидами в зависимости от порядковых номеров элементов

Металлы	Свой- ство	Вид уравнения	Типы трендов	R ²
M(BH₄)_n (где n=1, 2, 3)				
K, Rb, Cs	-Δ _f H	y= -0,0093x ² +0,7407x+228,27	П	1,00
Li, Na, K, Rb, Cs	U _{кр.}	y= -63,11ln(x)+856,47	ЛОГ	0,99
Ca, Sr, Ba	-Δ _f H	y= 49,722ln(9x)+187,34	ЛОГ	1,00
Mg, Ca, Sr, Ba	U _{кр.}	y= -0,0414x ³ +4,3944x ² -147,02x+3570	П	1,00
Ln -цериевые	-Δ _f H	y= -6,875x ² +842,01x-25148	П	0,99
	U _{кр.}	y= -10,357x ² +1272,8x-35233	П	1,00
Ln -иттриевые	-Δ _f H	y= 198,38e ^{0,0162x}	ЭК	0,98
	U _{кр.}	y= -5,5499x ² +775,52x-23085	П	1,00
M(AlH₄)_n (где n=1, 2, 3)				
K, Rb, Cs	-Δ _f H	y= 0,3611x+156,97	ЛИН	1,00
Li, Na, K, Rb, Cs	U _{кр.}	y= 0,0843x ² -8,3594x+660,03	П	1,00
Ca, Sr, Ba	-Δ _f H	y= 0,3333x+296,67	ЛИН	0,99
	U _{кр.}	y= -186,7ln(x)+2545,8	ЛОГ	0,99
Ln -цериевые	-Δ _f H	y= 0,6759x ³ -117,81x ² +6831,8x-131563	П	0,97
	U _{кр.}	y= 1,7459x ³ -347,7x ² +23047x-508293	П	0,84
Ln -иттриевые	-Δ _f H	y= 2850,3e ^{0,0031x}	ЭК	0,99
	U _{кр.}	y= 2942,8e ^{0,0026x}	ЭК	0,98
M_m(AlH₆)_n (где m=1, 3; n=1, 2)				
K, Rb, Cs	-Δ _f H	y= 0,5169x+295,74	ЛИН	1,00
	U _{кр.}	y= -0,0276x ³ +3,0445x ² -106,86x+2162	П	1,00
Ca, Sr, Ba	-Δ _f H	y= 1,4444x+787,44	ЛИН	1,00
	U _{кр.}	y= -20,528+5341,4	ЛИН	1,00
Примечание: у – свойства гидридов; x – порядковый номер М; R² – степень достоверности; типы тренда: П – полиномный; ЛОГ – логарифмический; ЭК – экспоненциальный; ЛИН – линейный.				

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для эффективного решения четвёртой стратегической задачи страны к развитию промышленного потенциала в Республике Таджикистан имеются основные естественные предпосылки – многочисленные природные полезные ископаемые, относительно дешёвые источники электрической энергии и водные ресурсы. В этой связи поиск и разработка рациональных способов переработки местного сырья для новых, наукоёмких, высокотехнологичных отраслей промышленности являются актуальными.

В данной диссертационной работе обобщены результаты многочисленных исследований по разработке рациональных способов переработки местных боро- и алюмосодержащих минеральных руд Таджикистана хлорированием с целью получения соединений бора и алюминия. Эти соединения являются основой для получения энергоёмких веществ – боро- и алюмогидридных соединений. В последнее время интенсивно ведутся исследования по получению боридов, которые могут использоваться, как высокотемпературный защитный слой для металлов, и как материалы для радиационной химии. Соединения бора с сильнейшими окислителями – фтором, хлором находят применение в различных технологических процессах. Борогидридные соединения, как бурно развивающаяся отрасль современной химии и химической технологии, широко применяются в тонком органическом синтезе, в качестве эффективных катализаторов с высокой избирательной способностью.

Алюминий, благодаря наличию виртуальных, свободных d-орбиталей способен к образованию комплексных гидридных соединений с высоким координационным числом – гексагидридов, димерных гидридов, хлоридов, особенно в парообразном состоянии. Алюмогидридные комплексы элементов I A и II A групп ТХЭ являются ключевыми при синтезе гидридов разных классов других элементов.

Авторами работ [9-14] изучен процесс хлорирования боросиликатного концентрата Ак-Архарского месторождения с использованием углей Зиддинского месторождения. Определены оптимальные условия.

Хлорное разложение различных алюмосодержащих руд месторождение нефелиновых сиенитов Турпи приведено в работах [23-44].

Процесс хлорирования исходной боросиликатной руды Ак-Архара осуществляли с использованием модернизированной нами установки в две стадии. Первая стадия, являющаяся подготовительной, представляла собой хлорирование в температурном диапазоне от 400 до 600°C в течение 2-х часов, в результате чего были удалены из состава руды железосодержащие ионы.

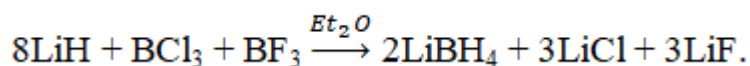
Вторая стадия хлорирования была осуществлена после удаления из исходной руды железосодержащих соединений, в качестве восстановителя был использован четырёххлористый углерод - CCl_4 , процесс проводился при $t=800^\circ\text{C}$ с получением хлорида бора (рисунок 2.3). В технологической схеме поглотитель был заменён на ёмкость, наполненную органическим растворителем (диглимом, диэтиловым эфиром или тетрагидрофураном – ТГФ).

Путём хлорирования нефелиновых сиенитов Турпи также в два этапа был получен эфират хлорида алюминия ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$). Как известно, хлорид алюминия в температурном диапазоне от 800 до 900°C возгоняется при добавлении в процесс восстановителя – четырёххлористого углерода (CCl_4). Предварительно из нефелиновых сиенитов удаляли железосодержащие соединения с целью получения чистого соединения - эфирата хлорида алюминия.

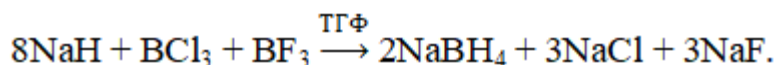
Для получения энергоёмких веществ на основе редкоземельных металлов (РЗМ) проведён процесс хлорирования оксидов РЗМ при температуре 500-700°C.

Источником получения хлоридов РЗМ служили отходы урановой промышленности. Нами анализирован элементный состав отходов хвостохранилища Табошар г. Бустон и «Карта 1-9» и определено, что в данных отходах содержится до 0.3% РЗМ (таблица 2.2).

Синтез борогидрида лития осуществлён взаимодействием эфирата трёххлористого бора с гидридом соответствующего металла по уравнению:

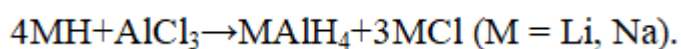


Синтез борогидрида натрия осуществлён взаимодействием гидрида металла с трихлоридом бора в растворе с тетрагидрофурана по следующему выражению:

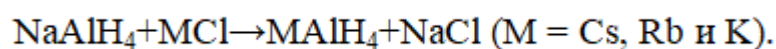


Синтез борогидрида натрия обусловлен энергией сольватации MBH_4 , его протекание возможно при определённых соотношениях исходных соединений (MBH_4 , BCl_3 и BF_3), а также их достаточно хорошей растворимостью в эфире.

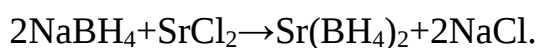
Алюмогидриды металлов I A группы MAlH_4 синтезированы взаимодействием хлористого алюминия и суспензии гидридов металлов (МН) в органических растворителях (диглиме, диэтиловом эфире, тетрагидрофуране). AlCl_3 предварительно в качестве исходного вещества был выделен из местного алюмосиликатного сырья Таджикистана [337] (в опытах использовали каолиновые глины, алуниты, нефелиновые сиениты и др. руды). Синтез алюмогидридов с общей формулой (MAlH_4) поведился в соответствии с реакцией:



Алюмогидрид натрия (NaAlH_4) синтезировали в соответствии с общей реакцией получения алюмогидридов металлов I A группы, в качестве органического растворителя использовали тетрагидрофуран. В связи с трудностями синтеза бинарных гидридов Cs, Rb и K, соответствующие алюмогидриды этих металлов нами были синтезированы в органическом растворителе – диглиме согласно следующей реакции:



Алюмогидриды калия и стронция получали по обменной реакции между NaAlH_4 и хлоридами калия и стронция в среде диглима. Борогидрид стронция получен по обменной реакции:



Нами в рамках диссертационного исследования проводился термодинамический анализ синтеза алюмо- и борогидридов некоторых элементов I A группы ТХЭ взаимодействием их бинарных гидридов и хлоридов алюминия и бора, которые предварительно получали из местного минерального сырья Таджикистана

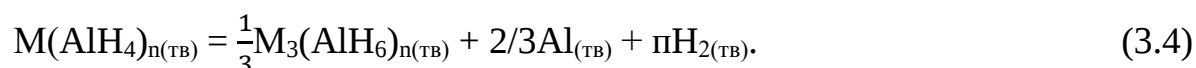
методом хлорирования. На основе полученных сведений составлены математические модели процессов.

Анализ термодинамических характеристик показал, какие из процессов получения комплексных гидридов элементов I A группы ТХЭ имеют максимальную термодинамическую вероятность. Показано, что для всех процессов синтеза комплексных гидридов элементов I A группы ТХЭ энтальпийный фактор является преобладающим. Также показано, что для бинарных гидридов и комплексных гидридов с элементами ТХЭ I A группы при их синтезе их термодинамические характеристики не изменяются прямолинейно, а имеют более сложный характер изменения.

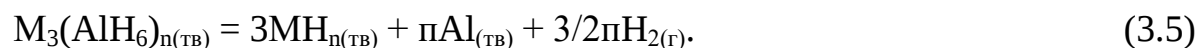
Учитывая цель и основные задачи нашего диссертационного исследования, осуществлено также изучение термической устойчивости и процессов термического разложения для некоторых боро- и алюмогидридных соединений с элементами ТХЭ I A, II A и лантаноидными группами. Эти сведения имеют фундаментальное и научно-прикладное значения. Сведения о термической устойчивости способствуют расширению возможности применения гидридных соединений в различных технологических процессах. Определённые на их основе термодинамические характеристики процессов и индивидуальных гидридных соединений пополняют банк термодинамических величин новыми данными [343].

Термическая устойчивость и терморазложение гидридных соединений изучались различными независимыми методами – тензиметрическим с мембранным нуль-манометром, ДТА, калориметрии растворения, РФА, газоволюмометрии. Установлено, что:

1) алюмогидриды с элементами ТХЭ I A и II A групп разлагаются с образованием $M_3(AlH_6)_n$ по следующей схеме:



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



3) происходит термолиз бинарных гидридов:

$$MH_{n(тв)} = M_{(ж)} + \frac{n}{2}H_{2(г)}. \quad (3.6)$$

В работах [245, 246] изучено термическое разложение борогидридов с элементами I А и II А групп и для термолиза этих соединений предложена следующая схема:

$$M(BH_4)_{n(тв)} = MH_{n(тв)} + nB_{(тв)} + \frac{3}{2}nH_{2(г)}, \quad (3.7)$$

кроме того, одновременно со схемой (3.7) при определённой t процесса протекает термолиз бинарных гидридов, в соответствии со схемой:

$$MH_{n(тв)} = M_{(ж)} + \frac{1}{2}nH_{2(г)}. \quad (3.8)$$

Для борогидридов с элементами I А группы ТХЭ также показано плавление исходных соединений в процессе разложения. Для борогидридов с элементами II А группы отмечено их термическое разложение в соответствии со схемой (3.7). При этом показано, что для разложения бинарных гидридов этих металлов необходимы очень высокие температуры, при которых через тонкие стенки мембраны возможна диффузия водорода.

Описанные в литературных источниках методы получения борогидридов лантаноидов [110-130] позволили синтезировать ряд борогидридов, как в несольватированной форме, так и в сольватированной форме [279, 282, 301]. Полученные таким образом борогидриды лантаноидов имеют высокую степень чистоты. В [246, 279, 282, 283, 295, 298, 300] тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром путём измерения давления насыщенных паров, образующихся при термическом разложении сольватированных и десольватированных борогидридов ряда лантаноидов $Ln(BH_4)_3$ (где Ln – La, Nd, Sm и Gd), в равновесных условиях, соответственно, методами РФА и газовой вольмометрии установлена следующая схема процесса термолиза $Ln(BH_4)_3$:

$$[Ln(BH_4)_3] = \frac{1}{2}[LnB_6] + \frac{1}{2}[LnH_2] + 5,5(H_2). \quad (3.23)$$

Образование гексаборидов доказано по результатам РФА конденсированных продуктов термолиза.

В гидридах более сильно видно проявление индивидуальных особенностей характеристик атомов-партнёров и их электронного строения [279, 280], в связи высокой разрыхлённостью и лёгкой поляризуемостью электронных облаков гидрид-анионов (H^- , ΣH_4^- (где Σ - B, Al, Ga) и AlH_6^{3-}).

Мы провели системный анализ термодинамических характеристик бинарных и комплексных боро- и алюмогидридов с элементами лантаноидных, I А и II А групп ТХЭ. Объекты исследования были выбраны с учётом высокой химической активности катионов и ионной природы гидридов. Лантаноиды сравнимы с элементами ТХЭ II А группы по химической активности, особенно чётко это проявляется для ТХЭ подгруппы Са. Доказательством данного факта является близость величин их второго ионизационного потенциала (I_2), которые находятся в диапазоне, равном $I_2=11\pm 1.0$ В, а также электроотрицательности (ΣO), составляющей $1.0\pm 0,2$ [287, 288,].

Системный анализ свойств сходных по составу гидридных соединений позволяет определить и/или уточнить их термодинамические характеристики полуэмпирическими [292, 293] и расчётными [263, 264] методами. Достоверные сведения по термическим и термодинамическим свойствам гидридов, которые обобщены в главе 4 данной работе, способствовали установлению закономерностей их изменения от природы катионов в пределах групп ТХЭ, между группами и в зависимости от природы комплексообразователя в комплексных гидридах [204, 259, 281].

Системный анализ определённых и/или уточнённых термодинамических характеристик для бинарных гидридов с элементами ТХЭ I А, II А групп и лантаноидами (Ln) (II) и (III) позволили установить характерные особенности в закономерностях изменения термодинамических характеристик для бинарных гидридов в соответствующих группах ТХЭ в зависимости от порядковых номеров этих химических элементов.

В закономерностях изменений термодинамических характеристик для бинарных гидридов с элементами ТХЭ I А группы наблюдается:

а) график закономерности состоит из двух участков:

– на первом участке ($\text{LiH} \rightarrow \text{NaH}$) наблюдается значительное уменьшение энтальпии и энергии Гиббса образования, которое составляет около 35,1 кДж/моль);

- на втором участке ($\text{NaH} \rightarrow \text{KH} \rightarrow \text{RbH} \rightarrow \text{CsH} \rightarrow \text{FrH}$) уменьшение энтальпии и энергии Гиббса образования составляет $\pm 2,3$ кДж/моль;

б) наблюдается отклонение от линейности для RbH в изменениях свойств бинарных гидридов подгруппы калия ($\text{KH} \rightarrow \text{RbH} \rightarrow \text{CsH}$).

в) наблюдается повышение величины энтропии и удельной теплоёмкости бинарных гидридов элементов IА группы ТХЭ с ростом порядкового номера металлов.

В закономерностях изменений термодинамических характеристик для бинарных гидридов для элементов ТХЭ II А группы наблюдается:

а) график закономерности состоит из двух участков:

– на первом участке при переходе $\text{BeH}_2 \rightarrow \text{MgH}_2$ наблюдается значительное повышение энтальпии ($\Delta = 56,3$ кДж/моль), энергии Гиббса ($\Delta = 20,5$ кДж/моль). В ряду $\text{MgH}_2 \rightarrow \text{CaH}_2$ наблюдается значительный прирост термодинамических характеристик, составляющий ($\Delta(\Delta H = 101,7)$ кДж/моль) и ($\Delta(\Delta G = 102,1)$ кДж/моль);

- в ряду гидридов подгруппы кальция $\text{CaH}_2 \rightarrow \text{SrH}_2 \rightarrow \text{BaH}_2$ (второй участок) наблюдается незначительное уменьшение термодинамических характеристик, которое составляет в среднем ($\Delta(\Delta H = 178,1 \pm 2,1)$ кДж/моль);

б) для бинарных гидридов подгруппы кальция ($\text{CaH}_2 \rightarrow \text{SrH}_2 \rightarrow \text{BaH}_2$) наблюдается заметное отклонение от линейности для SrH_2 .

Установлено, что в зависимости от природы лантаноидов изменения термодинамических характеристик гидридов лантаноидов (LnH_2) являются довольно сложными, для этих соединений характерно проявление тетрад-эффекта. Кривые линии, показанные на графиках 4.7 и 4.8, характеризуют соответствующие гидриды с различными подгруппами лантаноидов, на этих линиях чётко видно, что для гидридов Eu и Yb на графиках происходят отклонения в термодинамических характеристиках.

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. С ростом порядкового номера лантаноидов наблюдается симбатное повышение величины энтальпии разложения гидридов с проявлением тетрад-эффекта.

Общими закономерностями изменения термодинамических характеристик комплексных алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ I А и II А групп от порядковых номеров элементов является то, что термодинамические характеристики для исследованных соединений с элементами I А группы - Na и Li и, соответственно, с элементами II А группы - Mg и Be, отличаются от аналогичных параметров алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ калиевой и кальциевой подгруппы.

Расчёт величин энергий кристаллических решёток ($U_{\text{кр.}}$) для комплексных гидридов проводился нами на основании вычисленных термодинамических величин для алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ I А и II А групп, которые были обобщены в таблицах (4.7)-(4.12). Полученные величины ($U_{\text{кр.}}$) позволили пополнить банк данных термодинамических характеристик по алюмо- и борогидридам с элементами ТХЭ I А и II А групп и внести изменения в уже имеющиеся величины с более точными расчётами по соединениям M_3AlH_6 . Вычисления величин энергий кристаллических решёток ($U_{\text{кр.}}$) проводили в соответствии с уравнением Капустинского и термохимическим циклом Борна-Габера.

Выявлена зависимость, согласно которой экспериментально полученные по термохимическому циклу величины $U_{\text{кр.}}$ систематически превышают аналогичные величины, полученные по уравнению Капустинского, разница в величинах составляет от 5 до 10%, данный фактор объясняется значительным содержанием в кристаллических решётках этих соединений ковалентных не ионных химических связей.

В синтезе алюмо- и борогидридов энергия кристаллической решётки ($U_{\text{кр.}}$) является важным и доминирующим фактором. Для общего энергетического баланса характерно упрочнение связи через встречную поляризацию внешнесферного катиона, однако это проявляется в большей степени для соединений

$M(BH_4)_n$, чем для соединений $M_3(AlH_6)_n$ и $M(AlH_4)_n$. Совпадение результатов в пределах ошибки эксперимента свидетельствует об ионном характере связи в этих соединениях.

В диссертационных работах [300, 309] обобщены наиболее полные сведения, касающиеся величин энергии кристаллических решёток ($U_{кр.}$) и энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}^0$) борогидридов всего ряда лантаноидов, сведения для некоторых соединений получены при их термическом разложении с использованием метода тензиметрии с мембранным нуль-манометром. Неизвестные в литературе сведения оценены полуэмпирическими [292, 293, 335] и расчётными методами [263, 264, 344, 348]. Авторами работы [300] установлена 3D-закономерность изменения термодинамических функций $\Delta H^0 - \Delta G^0 - N_0$ борогидридов лантаноидов в зависимости от их природы.

В диссертационной работе [300] приведены значения $U_{кр.}$ алюмогидридов лантаноидов, рассчитанные по уравнению Капустинского. Нами проведён расчёт $U_{кр.}$ алюмогидридов лантаноидов полуэмпирическим методом Н.С. Полуэктова [292, 293]. На их основе нами рассчитаны значения энтальпии образования алюмогидридов лантаноидов методами сравнительного расчёта и разностей [263, 264]. Полученные сведения позволили установить закономерности изменения $U_{кр.}$ и энтальпии образования алюмогидридов в зависимости от природы лантаноидов. Установлено, что закономерность имеет сложный характер, с разделением графика по подгруппам лантаноидов и проявлением тетрад-эффекта. С ростом порядкового номера лантаноидов наблюдается снижение энтальпии образования алюмогидридов в пределах каждой из подгрупп и группы лантаноидов.

Проведено составление математических моделей, характеризующих изменения термодинамических характеристик для бинарных и комплексных алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ I А, II А и лантаноидных групп по стандартной программе “Microsoft Excel”. В расчётах не были учтены значения термодинамических характеристик: для гидридов с элементами I А группы - Na и Li; для гидридов с элементами II А группы - Mg и Be; для гидридов с лантаноидами – Yb и

Eu, поскольку они являются исключением из общих закономерностей в каждой группе гидридов.

ОБЩИЕ 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 хлорированием для получения борогидридов.
4. Обосновано с точки зрения термодинамики получение энергоёмких веществ – боро- и алюмогидридов элементов I A группы ТХЭ на основе местного минерального сырья. Проведена оценка термодинамической вероятности протекания процессов. Показано, что для всех процессов энтальпийный фактор является доминирующим. Составлены математические модели, характеризующие изменения термодинамических характеристик в процессах синтеза алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ I A группы и их зависимости от порядковых номеров металлов.
5. Установлена химическая схема и определены термодинамические характеристики для процессов терморазложения алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ I A и II A групп. Показано, что в зависимости от t процессов и равновесных или неравновесных режимов термическое разложение борогидридов лантаноидов протекает по различным схемам с образованием три- или гексаборидов лантаноидов.
6. Экспериментальными, полуэмпирическими и расчётными методами получены более достоверные и полные данные по термодинамическим характеристикам бинарных и комплексных алюмо- и борогидридов с элементами ТХЭ I A,

II А и лантаноидными группами. Определены закономерности их изменения от порядковых номеров металлов в пределах групп ТХЭ.

7. Для бинарных гидридов с элементами ТХЭ I А и II А 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 I А группы с ростом порядкового номера металлов наблюдается уменьшение энтальпии образования, а среди элементов II А группы – увеличение данной характеристики при переходе $\text{Be} \rightarrow \text{Mg}$.

8. Установлено, что закономерность изменения энтальпии образования и энтропии гидридов LnH_2 от природы лантаноидов имеет тенденцию к росту в пределах группы. Данная закономерность характеризуется сложным характером и проявлением тетрад-эффекта. Сильное расхождение литературных и рассчитанных нами результатов наблюдается для гидридов цериевой подгруппы лантаноидов (Ce, Nd и Sm), для гидридов иттриевой подгруппы наблюдается хорошее совпадение расчётных и литературных данных.

9. Закономерности изменения температуры и энтальпии процесса разложения гидридов LnH_3 от природы лантаноидов являются идентичными в пределах группы, с проявлением тетрад-эффекта, однако значительно отличаются для гидридов с элементами подгрупп иттрия и церия.

10. Закономерности изменения энтальпии образования алюмогидридов $\text{M}(\text{AlH}_4)_n$ (где М – элементы I А и II А групп) состоят из двух участков. Первый участок соответствует гидридам Li, Na и Be, Mg. Второй – соответствует подгруппам калия и кальция, вносящим значительный вклад в изменение значений энтальпии образования гидридов. Аналогичный ход в изменении энтальпии образования наблюдается и для борогидридов элементов II А 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 I А группы ТХЭ. Алюминий, благодаря наличию виртуальных, свобод-

ных d-орбиталей способен к образованию комплексных гидридных соединений с высоким координационным числом - M_3AlH_6 , являющихся более устойчивыми по сравнению с соединениями $MAIH_4$.

12. На основе известных величин значений энергии кристаллических решёток и величин энтальпии образования для борогидридов лантаноидов рассчитаны впервые аналогичные характеристики для алюмогидридов лантаноидов. Расчёт произведено по уравнению Капустинского и полуэмпирическим методом Н.С. Полуэктова. Установлено, что для алюмогидридов лантаноидов термодинамические характеристики изменяются в зависимости от порядковых номеров элементов с проявлением тетрад-эффекта. Составлены математические модели закономерности изменения термодинамических характеристик гидридных соединений с элементами ТХЭ I А, II А и лантаноидных групп.

Рекомендации по практическому использованию результатов

Разработанные технологии хлорирования могут быть использованы в комплексной переработке различных местных минеральных руд и извлечении полезных продуктов.

Обобщённые относительно более точные и полные сведения, полученные по термодинамическим характеристикам энергоёмких веществ – алюмо- и борогидридам с элементами Таблицы химических элементов I А, II А и лантаноидными группами являются фундаментальными и пополняют банк термодинамических величин новыми данными.

Математические модели установленных изменений термодинамических характеристик энергоёмких веществ способствуют научно обоснованному подбору и более широкому применению гидридов.

Полученные результаты работы применены в научных разработках Института химии им. В. И. Никитина НАН Таджикистана, Агентства 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 Республике Таджикистан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Холкин, Д. В. Новая формула энергетического перехода / Д. В. Холкин, И. С. Чаусов // Энергетическая политика. – 2020. - № 12 (154). – С. 40-54.
2. Перспективы России на глобальном рынке водородного топлива. - Инфраструктурный центр «Энерджинет», 2018.
3. Фурман, А. А. Основы химии и технологии безводных хлоридов / А. А. Фурман, Б. Г. Рабовский. – М.: Химия, 1970. - 256 с.
4. Морозов, И. С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов / И. С. Морозов. – М.: Наука, 1966. - 253 с.
5. Спицын, В. И. Хлорирование окислов и природных соединений / В. И. Спицын, О. М. Гвоздева. – М.: Институт прикладной минералогии, 1931.
6. Фурман, А. А. Неорганические хлориды / А. А. Фурман. - М.: Химия, 1980. - 416 с.
7. Фурман, А. А. Хлорсодержащие окислительно-отбеливающие и дезинфицирующие вещества / А. А. Фурман. – М: Химия, 1976. - 86 с.
8. Мирсаидов, У. Комплексная переработка боратных руд Таджикистана / У. Мирсаидов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2011. - № 2. - С. 105-109.
9. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар (Таджикистан) / Н.А. Ашуров, Э.Д. Маматов, А. Курбанов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2009. – Т. 52. - № 2. - С. 116-119.
10. Ятимов, П. М. Хлорирование данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар Таджикистана / П. М. Ятимов, Э. Д. Маматов, У. М. Мирсаидов // В сб.: «Материалы семинаров: «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». – Душанбе, 2011. - С. 71-73.
11. Процесс хлорирования данбурита с использованием углей Таджикистана / У. М. Мирсаидов, Э. Д. Маматов, У. Х. Усмонова [и др.] // Тезисы докладов конференции «Комплексный подход к использованию и переработке угля». – Душанбе, 2013. - С. 149-151.

12. Маматов, Э. Д. Хлорирование данбурита месторождения Ак-Архар Таджикистана в присутствии смеси газообразного хлора и хлоридов серы / Э. Д. Маматов, П. М. Ятимов, У. М. Мирсаидов // В сб.: «Материалы семинаров: «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана». – Душанбе, 2011. – С. 62-67.
13. Мирсаидов, У. М. Особенности процесса хлорного разложения бор- и алюмосиликатных руд / У. М. Мирсаидов, Э. Д. Маматов, Х. С. Сафиев. – Душанбе: Дониш, 2013. – 74 с.
14. Назаров, Ю. Н. Состояние и перспективы развития хлорной металлургии / Ю. Н. Назаров, В. А. Крохин // Цветные металлы. – 1980. - № 9. - С. 68-70.
15. Безукладников, А. Б. Исследование хлорирования североонежского боксита / А. Б. Безукладников, Л. Д. Штилерман, М. Г. Романовская // Производство магнезии. – Л.: ВАМИ. – 1979. - № 104. - С. 49-55.
16. Безукладников, А. Б. Зависимость скорости хлорирования североонежского боксита от состава хлорирующего газа / А. Б. Безукладников, Л. Д. Штилерман, М. Г. Романовская // Производство магнезии. – Л.: ВАМИ. – 1979. - № 104. – С. 57-60.
17. Селективное хлорирование бокситов смесью хлора и четырёххлористого кремния / А. Н. Зотикова, В. Г. Винкельберг, Л. М. Павлова, К. П. Лиенина // Производство магнезии. – Л.: ВАМИ. – 1979. - № 104. - С. 62-64.
18. Ступина, А. М. Исследование хлорирования гранулированного глинозёмсодержащего сырья / А. М. Ступина, В. И. Муклиев, А. Б. Безукладников // Цветные металлы. – 1982. - № 6. - С. 62-65.
19. Получение алюминия из минеральной части углистой породы Экибастуза / Г. Н. Звиададзе, Ю. А. Лайнер, Т. Н. Ветчинкина [и др.] // Комплексное использование минерального сырья. – 1980. - № 3. - С. 27-33.
20. Исследование экибастузской золы и подготовка её к хлорированию / Н. А. Байтенов, Г. В. Мурзаева, М. Д. Кожназарова, В. И. Антонюк // Комплексное использование минерального сырья. - 1981. - № 8. - С. 28-31.

21. О кинетике и механизме хлорирования экибастузской золы / Н. А. Байтенов, Г. В. Мурзаева, М. Д. Кожназарова, В. И. Антонюк // Комплексное использование минерального сырья. – 1982. - № 1. - С. 15-19.
22. Ветчинкина, Т. Н. О селективном хлорировании углистой породы Экибастузского месторождения / Т. Н. Ветчинкина, Ю. А. Лайнер // Комплексное использование минерального сырья. – 1984. - № 5. - С. 25-29.
23. Landsberg, A. Aluminium recovery from domestic clay / A. Landsberg // Mining Technol. and Polycy. Issues Sess. pap. mining conv. a new mining Congr. phoenix, Sept. 24-26, 1984. (РЖМет. 1987, 10Г11).
24. А.с. 127500 (СССР). Способ очистки высококремнистого глинозёмсодержащего сырья от железа / А. А. Мантанян, В. А. Мартиросян, Н. У. Вардесерян, А. В. Запросян. – Оpubл. в Б.И., 1986, № 45.
25. А.с. 1081124 (СССР). Способ очистки алюминиевых руд от железа / М. Д. Кантемиров, В. С. Коган, А. С. Басов, О. В. Эстерло. – Оpubл. в Б.И., 1984, № 11.
26. Резниченко, В. А. Структурные превращения при хлорировании глинозёма / В. А. Резниченко, Б. А. Симановский // Цветные металлы. – 1989. - № 1. - С. 65-66.
27. Резниченко, В. А. Структурные превращения при хлорировании глинозёма / В. А. Резниченко, Б. А. Симановский // Комплексное использование минерального сырья. - Алма-Ата. – 1988. - № 6. - С. 71-74.
28. А.с. 372175 (СССР). Способ переработки нефелина / Д. М. Чижиков, Н. Ш. Сафиуллин, А. И. Лайнер [и др.] - Оpubл. в Б.И., 1973. - № 13.
29. Мирсаидов, У. М. Комплексная переработка низкокачественного алюминийсодержащего сырья / У. М. Мирсаидов, Х. С. Сафиев. – Душанбе, 1998. – 238 с.
30. Хлорирование нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский, У. Мирсаидов // Комплексное использование минерального сырья. - Алма-Ата. – 1986. - № 8. - С. 40-42.

31. Азизов, Б. С. Термодинамический анализ процесса хлорирования оксидов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. С. Азизов, Х. Сафиев, Б. Мирзоев // XVII Научно-отчётная конференция преподавателей: Тезисы докладов. – Душанбе, 1989. - Ч. 1. – С. 64.

32. Мирзоев, Б. Термодинамический анализ процесса хлорирования минералов, входящих в состав нефелиновых сиенитов месторождения Турпи / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, Б. С. Азизов // Известия АН Республики Таджикистан. - 1992. - № 1. - С. 64-66.

33. А.с. 1521718 (СССР). Способ очистки низкокачественного глинозёмсодержащего сырья от железа / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, А. К. Запольский, У. Мирсаидов. – Оpubл. в Б.И., 1989, № 42.

34. Мирзоев, Б. Хлорное и кислотное разложение нефелиновых сиенитов: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Б. Мирзоев. – Душанбе, 1994. – 28 с.

35. Сафиев, Х. С. Физико-химические основы комплексной переработки низкокачественного алюминийсодержащего сырья: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Х. С. Сафиев. – Душанбе, 1997. – 50 с.

36. Очистка нефелиновых сиенитов от железа термообработкой его газообразным хлором и природным газом / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский, С. И. Ильина // Информационный листок ТаджикНИИНТИ. - 1990. - № 90-211. - Сер. 61.01.91.

37. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, У. Мирсаидов // Научная конференция, посвящённая памяти акад. И. У. Нуманова: Тезисы докладов. – Душанбе, 1994. - С. 31.

38. А.с. 1668300 (СССР). Способ переработки низкокачественного глинозёмсодержащего сырья / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский, У. Мирсаидов. – Оpubл. в Б.И., 1991, № 29.

39. Сафиев, Х. Хлорирование алюмосиликатных минералов нефелиновых сиенитов Турпи / Х. Сафиев, Б. Мирзоев, К. Рахимов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим. и геол. наук. – 1995. - № 3. - С. 69-71.

40. Садыралиева, У. Ж. Разработка комплексной технологии переработки нефелиновых сиенитов месторождения Сандык: дис. ... канд. техн. наук / У. Ж. Садыралиева. – Бишкек, 2019. – 125 с.
41. Кинетика хлорирования нефелиновых сиенитов месторождения Турпи Таджикской ССР / Б. Мирзоев, Х. Сафиев, А. К. Запольский, У. Мирсаидов // Доклады АН ТаджССР. – 1989. - Т. 32. - № 8. - С. 536-540.
42. А.с. 1161467 (СССР) / Л. Г. Ромианов, Г. О. Малыбаева, С. С. Нуркеев. - Оpubл. в Б.И., 1985, № 22.
43. Маматов, Э. Д. Кинетика обезжелезивания сиаллитов Зидды / Э. Д. Маматов, Х. Э. Бобоев, Х. С. Сафиев // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2000. - Т. 43. - № 1-2. - С. 19-22.
44. Двухстадийное хлорирование сиаллитов Зидды / Э. Д. Маматов, Х. Э. Бобоев, Х. С. Сафиев, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2000. - Т. 43. - № 1-2. - С. 23-26.
45. Маматов, Э. Д. Хлорирование сиаллитов месторождения Зидды / Э. Д. Маматов, Х. Э. Бобоев, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2000. - Т. 43. - № 1-2. - С. 27-30.
46. Маматов, Э. Д. Кинетика хлорирования глинозёма / Э. Д. Маматов, Х. Э. Бобоев, У. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2001. - Т. 44. - № 1-2. - С. 85-87.
47. Маматов, Э. Д. Переработка каолиновых глин и сиаллитов хлорным методом: автореф. дис. ... канд. техн. наук / Э. Д. Маматов – Душанбе, 2002. – 19 с.
48. Stook, A. Hydrides of boron and silicon / A. Stook / N.T. Cornell Univ., press. – 1933. – 250 p.
49. Михеева, В. И. Двойные гидриды бора и его аналогов / В. И. Михеева / Успехи химии. – 1954. – Т. 23. - № 7. – С. 831-866.
50. Херд, Д. Введение в химию гидридов / Д. Херд. – М.: ИЛ., 1955. – 236 с.

51. Михайлов, Б. М. Химия бороводородов / Б. М. Михайлов. – М.: Наука, 1967. – 520 с.
52. Жигач, А. Ф. Химия гидридов / А. Ф. Жигач, Д. С. Стасиневич. – Л.: Химия, 1969. – 676 с.
53. Schlesinger, H. I. Metallo Borohydrides. III. Lithium Borohydride / H. I. Schlesinger, H. C. Brown // J. Amer. Chem. Soc. – 1940. – V. 62. - № 12. – P. 3429-3435.
54. Wiberg, E. Neuere Ergebnisse der preparativen Hydrid-Forschung / E. Wiberg // Angew. Chem. – 1953. – В. 65. - № 1. – S. 16-33.
55. Jensen, E. H. A Study on Sodium Borohydride / E. H. Jensen. – Copenhagen, 1954. – 219 p.
56. Altschuller, A. P. Lattice Energies and Related Thermodynamic Properties of the Alkali Metal Borohydrides and of the Borohydride Ion / A. P. Altschuller // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – V. 77. - № 21. – P. 5455-5457.
57. Beach, J. Y. The Structure of the Hydrides of Boron. VI. AlB_3H_{12} / J. Y. Beach, S. H. Bauer // J. Amer. Chem. Soc. – 1940. – V. 62. - № 12. – P. 3440-3441.
58. Феднева, Е. М. Термическая устойчивость борогидрида лития / Е. М. Феднева, В. И. Алпатова, В. И. Михеева // Журнал неорганической химии. – 1964. – Т. 9. - № 5. – С. 1519-1520.
59. Стасиневич, Д. С. Термографическое исследование борогидридов щелочных металлов и магния при давлении до 10 ат. / Д. С. Стасиневич, Г. А. Егоренко // Журнал неорганической химии. – 1968. – Т. 13. - № 3. – С. 654-658.
60. Ostroff, A. G. Oxidation and thermal decomposition of sodium and potassium borohydrides / A. G. Ostroff, R. T. Sanderson // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1957. – V. 4. № 3/4. – P. 230-231.
61. Mesmer, R. E. The Exchange of Deuterium with Solic Potassium Hydroborate / R. E. Mesmer, W. L. Jolly // J. Amer. Chem. Soc. – 1962. – V. 84. - № 11. – P. 2039-2042.

62. Brown, W. G. The Exchange of Hydrogen Gas with Lithium and Sodium Borohydrides / W. G. Brown, L. Kaplan, K. E. Wilzbach // J. Amer. Chem. Soc. – 1952. – V. 74. - № 6. – P. 1343-1344.
63. Запольский, С. В. Изучение термического разложения гидридоборатов калия и лития / С. В. Запольский, Л. Н. Толмачева, В. И. Михеева // Журнал неорганической химии. – 1968. – Т. 13. - № 3. – С. 654-658.
64. Schlesinger, H. I., Brown, H. C., Hyde, E. K. // J. Amer. Chem. Soc. – 1953. – V. 75. - P. 277.
65. Bamford, L., Coates, G. E. // J. Amer. Chem. Soc. – 1964. – P. 5591.
66. Hermanek, S., Plesek, J. // Coll. Czech. Chem. Comm. – 1966. – V. 31. – P. 3845.
67. Bolha, H. D., Whitney, E. D., Heying, T. C. // J. Appl. Chem. – 1962. – V. 12. – P. 478.
68. Пат. №3024091 (США) // L. G. Dean, A. C. Doumas. – 1961.
69. Михеева, В. И. Получение борогидрида кальция / В. И. Михеева, Л. В. Титов // Доклады АН СССР. – 1963. – Т. 149. – С. 609.
70. Михеева, В. И., Титов, Л. В. // Журнал неорганической химии. – 1964. – Т. 9. – С. 789.
71. Михеева, В. И. Брейтис, В. Г. // Доклады АН СССР. – 1960. – Т. 131. – С. 1049.
72. Семененко, К. Н. Ковалентные борогидриды / К. Н. Семененко, О. В. Кравченко, В. Б. Полякова // Успехи химии. – 1973. - № 1. – С. 3-26.
73. Мирсаидов, У. М. Борогидриды переходных металлов / У. М. Мирсаидов, Т. Н. Дымова. – Душанбе: Дониш, 1985.
74. Мирсаидов, У. М. Борогидриды металлов / У. М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2004. – 139 с.
75. Волков, В. В. Синтез и исследование свойств тетрагидридоборатов Ti (III) / В. В. Волков, К. Г. Мякишев // Известия АН СССР. Серия хим. – 1977. - № 1. – С. 77-82.

76. Борогидриды переходных металлов в синтезе комплексных соединений / В. Д. Михеев, А. П. Борисов, Н. Г. Мозгина [и др.] // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1978. – Т. 14. - № 9. – С. 1726-1731.
77. Семененко, К. Н. Синтез и свойства гексааммиакатов борогидридов хрома (III) и кобальта (III) / К. Н. Семененко, С. Е. Кравченко, О. В. Кравченко // Журнал неорганической химии. – 1976. - Т. 21. - № 17. - С. 1824-1828.
78. Махаев, В. Д. Синтез и свойства борогидридного комплекса ванадия $\text{NaV}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ДМЭ}$ / В. Д. Махаев, К. Н. Семененко // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1978. - № 12. – С. 2827-2828.
79. Михеева, В. И. Взаимодействие в водно-аммиачной среде борогидрида натрия с сульфатом никеля / В. И. Михеева, Н. Н. Мальцева, З. К. Стерлядкина // Журнал неорганической химии. – 1965. - Т. 10. - № 10. - С. 2380-2382.
80. Lippard, J. Transition Metal Borohydride Complexes II. The reaction of Copper (I) Compounds with Boron Hydride anions / J. Lippard, A. Ucko // Inorg. Chem. - 1968. -V. 7. - P. 1051-1056.
81. Волков, В. В. Изучение синтеза тетрагидридобората циркония реакцией хлорида циркония с тетрагидридоборатом лития / В. В. Волков, К. Г. Мякишев, С. И. Югов // Журнал прикладной химии. – 1975. - Т. 48. - № 9. –С. 2109.
82. ИК-спектры борогидридов циркония, гафния и щелочных металлов / В. В. Волков, Е. В. Соболев, З. Л. Гранкина, И. С. Калинина // Журнал неорганической химии. – 1968. - Т. 13. - № 3. - С. 659-664.
83. Волков, В. В. ИК-спектры и природа молекул тетрагидридоборатов металлов типа $\text{M}(\text{BH}_4)_4$ / В. В. Волков, К. Г. Мякишев, З. Л. Гранкина // Журнал неорганической химии. – 1970. - Т. 15. - С. 2861-2863.
84. Bird, P. H. Zirconium (IV) Borohydride crystal structure (-160°C) / P. H. Bird, M. Cherchill // J. Chem. Comm. - 1967. - P. 403-408.
85. Волков, В. В. Диаграмма состояния систем $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ -толуол, $\text{Hf}(\text{BH}_4)_4$ -бензол, $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ -бензол / В. В. Волков, К. Г. Мякишев, Г. И. Багрянцев // Журнал неорганической химии. – 1971. - Т. 16. - № 1. - С. 233-234.

86. Lucas, C. R. A convenient Route to Three valent bis-cyclopentadienyl Niobium Hydrides and related Derivatives / C. R. Lucas, M. L. H. Green // J. Chem. Comm. – 1972. - P. 1005.
87. Anand, S. P. Studies on Bis-Borohydride Derivatives of di-cyclopentadienylmolybdenum (VI) and Tungsten (VI) / S. P. Anand, R. K. Niltani, B. J. Jain // J. Organometal. Chem. -1971. - V. 26. - P. 115-117.
88. Blackmere, T. Some New – cyclopentadienyl Ruthenium Complexes / T. Blackmere, J. Bruel, F. G. A. Stone // J. Chem. Soc. – 1971. – A. - P. 2376-2382.
89. Vaska, L. Cyanotrihydroborato- and tetrahydroborato complexes of Rhodium and Iridium / L. Vaska, W. V. Miller, B. K. Lynn // J. Chem. Soc. Chem. Commun. – 1971. - V. 24. - P. 1615-1616.
90. Green, M. L. H. Studies on Tertiary Phosphine-Hydride and Hydridoborohydride Compounds of Nickel and Palladium / M. L. H. Green, H. Nunakata, T. Saito // J. Chem. Soc. -1971. - A. - P. 469-474.
91. Синтез и структура тетрагидроборатотрис (диметилдифенилфосфино)-серебра (I)-соединения с монодентатной тетрагидроборатной группой / В. Д. Махаев, А. Н. Борисов, Э. Б. Лобковский, К. Н. Семененко // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1980. - № 11. - С. 2614-2617.
92. Zange, E. Entwicklung eines Mikroverfahrens zur Darstellung von Boranaten der schweren Lantaniden / E. Zange // J. Chem. Ber. – 1960. - B. 93. - S. 652-657.
93. Rossmanith, K. Über die Umsetzung von chloriden der seltenen Erden mit Lithiumborohydride, 2 Mitt. / K. Rossmanith, E. Muckenhuder // J. Monatsh. Chem. – 1961. - B. 92. - S. 600-604.
94. Rossmanith, K. Herstellung von Europium (II)-bromid-boranat / K. Rossmanith // J. Monatsh. Chem. – 1966. - B. 97. - S. 863-865.
95. Brucl, A. Über die Umsetzung von Chloriden der seltenen Erden mit Lithiumborohydrid / A. Brucl, K. Rossmanith.
96. Rossmanith, K. Destillierbare Tris-boranate der Seltenerdmetalle / K. Rossmanith // J. Monatsh. Chem. – 1964. - B. 95. - S. 1424-1432.

97. Rossnanih, K. Uber der thermischen Abbau einiger chlorid-diborohydride von Seltenen Erden / K. Rossnanih // J. Monatsh. Chem. – 1961. - B. 92. - S. 768-776.
98. Morris, J. H. Synthesis and Characterization of tetrahydrofuran Derivative of Scandium Tetrahydroboranate / J. H. Morris, E. E. Smith // J. Chem. Comm. – 1979. - № 1. - P. 245.
99. Синтез и исследование дитетрагидрофураната борогидрида скандия / К. Н. Семененко, О. В. Кравченко, С. Е. Кравченко [и др.] // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1977. - Т. 13. - № 12. - С. 2276-2277.
100. Синтез и ИК-спектры аммиакатов борогидридов скандия, иттрия, и лантана / О. В. Кравченко, С. Е. Кравченко, В. Б. Полякова, К. Н. Семененко // Координационная химия. – 1980. - Т. 6. - № 7. - С. 1030-1033.
101. Кравченко, С. Е. Синтез и строение тетрагидрофуранатов борогидридов лантана, иттрия и скандия / С. Е. Кравченко, В. Б. Полякова, К. Н. Семененко // Координационная химия. – 1980. - Т. 6. - № 1. - С. 76-80.
102. Borohydride derivatives of tricyclopentadienylcerium (IV) and bisindenyl cerium (IV) / S. Kapur, B. L. Kalsitra, R. K. Multani, B. D. Jain // J. Inorg. Chem. – 1973. - V. 35. - P. 1689-1691.
103. Marks, T. J. Organolanthanide tetrahydroborates ligation Geometry and Coordinative Saturation / T. J. Marks, G. W. Grynkevich // J. Inorg. Chem. – 1976. - V. 15. - P. 1302-1307.
104. Nimbley, J.W. Vibrational spectra of solid methylzinc Borohydride, $\text{CH}_3\text{Zn}^+ \dots \text{BH}_4^-$ / J. W. Nimbley, T. H. Cook // J. Chem. Phys. – 1973. - V. 58. - № 4. - P. 1596-1602.
105. Bernstein, E. R. Spectroscopic properties of rare earth Borohydrides $\text{Er}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{THF}$ in pure and mixed crystals / E. R. Bernstein, K. M. Chrn // J. Chem. Phys. – 1975. - V. 10. - P. 215-228.
106. Бойко, Г. Н. Температурная зависимость спектров ПМР $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ и квадрупольная релаксация ядер бора и скандия / Г. Н. Бойко, К. Н. Семененко, С. Е. Кравченко // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1977. - № 7. - С. 1474-1472.

107. Лобковский, Э. Б. Рентгеноструктурное исследование кристаллов тетрагидрофурана борогидрида скандия / Э. Б. Лобковский, С. Е. Кравченко, К. Н. Семененко // Журнал структурной химии. – 1977. - Т. 18. - № 2. - С. 389-391.
108. Segal, B. C. Transition Metal Hydroborate Complexes. Crystal and Molecular Structure of Tris(tetrahydroborato)tris(tetrahydrofuran)yttrium (III) // B. C. Segal, S. J. Lippard // J. Inorg. Chem. – 1978. - V. 17. - № 4. - P. 844-850.
109. Синтез и физико-химические свойства анионных борогидридных комплексов РЗЭ цериевой группы / В. Д. Махаев, А. П. Борисов, Б. П. Тарасов, К. Н. Семененко // Журнал неорганической химии. – 1981. - Т. 26. - № 10. - С. 2645-2651.
110. Мирсаидов, У. М. Взаимодействие хлоридов лантана, церия и неодима с борогидридом натрия в пиридине и тетрагидрофуране / У. М. Мирсаидов, Т. Г. Ротенберг, Т. Н. Дымова // Доклады АН ТаджССР. – 1976. - Т. 19. - С. 30-32.
111. Синтез и некоторые свойства борогидридов редкоземельных металлов цериевой подгруппы / У. Мирсаидов, А. Курбонбеков, Т. Г. Ротенберг, Х. Джураев // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1978. – Т. 14. - № 9. - С. 1722-1724.
112. Мирсаидов, У. М. Синтез и некоторые свойства борогидридов редкоземельных элементов иттриевой группы / У. М. Мирсаидов, А. Рахимова, Т. Н. Дымова // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1979. - Т. 15. - № 9. - С. 1585-1588.
113. Мирсаидов, У. М. Синтез борогидрида эрбия / У. М. Мирсаидов // Журнал неорганической химии. – 1977. - Т. 22. - № 10. - С. 2862-2864.
114. Мирсаидов, У. М. Синтез, свойства и химические превращения боро- и алюмогидридов элементов I-III групп: дис. ... д-ра хим. наук / У. М. Мирсаидов. - М., 1985.
115. Курбонбеков, А. Синтез, свойства тетрагидроборатов редкоземельных металлов и комплексов на их основе: дис. ... д-ра хим. наук / А. Курбонбеков. - Душанбе, 2000.

116. Реакция борогидрида алюминия с борогидридами тетраэтиламмония / Л. И. Титов, Е. Р. Еремин, Л. А. Гаврилова, В. Я. Росоловский // Известия АН СССР. Сер. хим. - 1970. - № 1. - С. 180.

117. Гидридоборат тетрабутиламмония и его комплексы с гидридоборатом алюминия / Л. И. Титов, Е. Р. Еремин, Л. А. Гаврилова [и др.] // Известия АН СССР. Сер. хим. – 1971. - № 6. - С. 1354-1356.

118. Ehemer, V. M. Boranato-complexes $M(BH_4)_n$ des Zirconiums Hafniums und Thoriums / V. M. Ehemer, H. Noth // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1971. – V. 386. - S. 87.

119. Синтез борогидридных комплексов лантана, празеодима и неодима состава $BuN/Ln(BH_4)_4 \cdot TGF$ и $(Bu_4N)_2/Ln(BH_4)_5$ / Л. В. Титов, Л. А. Гаврилова, У. М. Мирсаидов [и др.] / Журнал неорганической химии. - 1982. - Т. 27. - № 8. - С. 1953-1958.

120. Мирсаидов, У. М. Диаграмма плавкости $Sc(BH_4)_3$ –тетрагидрофуран и взаимодействие в системе $Sc(BH_4)_3$ – $NaBH_4$ –тетрагидрофуран при 25°C / У. М. Мирсаидов, А. Курбонбеков // Журнал неорганической химии. – 1980. - Т. 25. - № 5. - С. 1386-1389.

121. Мирсаидов, У. М. ИК-спектры системы $Gd(BH_4)_3$ – $LiBH_4$ –тетрагидрофуран и $Lu(BH_4)_3$ – $LiBH_4$ –тетрагидрофуран / У. М. Мирсаидов, А. Рахимова, Т. Н. Дымова // Доклады АН ТаджССР. – 1982. - Т. 25. - № 7. - С. 407-410.

122. Мирсаидов, У. М. Системы борогидрид европия-тетрагидрофуран и борогидрид самария-тетрагидрофуран / У. М. Мирсаидов, Р. Ф. Гатина, Т. Г. Ротенберг // Журнал неорганической химии. – 1980. - Т. 25. - № 6. - С. 1620-1623.

123. Мирсаидов, У. М. Диаграмма растворимости борогидрид неодима-тетрагидрофуран / У. М. Мирсаидов, Т. Г. Ротенберг, Я. Самиев // Журнал неорганической химии. – 1978. - Т. 24. - № 7. - С. 1995-1996.

124. Мирсаидов, У. М. Диаграмма растворимости $Gd(BH_4)_3$ –тетрагидрофуран и взаимодействие в системе $Gd(BH_4)_3$ – $LiBH_4$ –тетрагидрофуран при 25°C / У. М. Мирсаидов, А. Рахимова, Т. Н. Дымова // Доклады АН СССР. – 1977. - Т. 23. - № 1. - С. 120-123.

125. Рахимова, А. ИК-спектроскопическое исследование редкоземельных металлов иттриевой группы / А. Рахимова, У. М. Мирсаидов, Т. Н. Дымова // Рукопись депон. В ВНИИТИ № 77881, 19 февраля 1982 г.: Деп. Известия АН ТаджССР, отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук, 1982, № 3. - 10 с.

126. Мирсаидов, У. М. Системы $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3$ -тетрагидрофуран и $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3$ - LiBH_4 -тетрагидрофуран / У. М. Мирсаидов, А. Рахимова, Т. Н. Дымова // Журнал неорганической химии. – 1978. - Т. 23. - № 12. - С. 3326-3329.

127. Мирсаидов, У. М. Диаграмма растворимости $\text{Ho}(\text{BH}_4)_3$ -тетрагидрофуран и взаимодействие в системе $\text{Ho}(\text{BH}_4)_3$ - LiBH_4 -тетрагидрофуран при 25°C / У. М. Мирсаидов, А. Рахимова // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – 1979. - № 2.

128. Мирсаидов, У. М. Диаграмма растворимости системы $\text{Er}(\text{BH}_4)_3$ -тетрагидрофуран и $\text{Er}(\text{BH}_4)_3$ - LiBH_4 -тетрагидрофуран / У. М. Мирсаидов, А. Рахимова // Журнал неорганической химии. – 1978. - Т. 23. - № 7. - С. 1931-1934.

129. Мирсаидов, У. М. Системы борогидрид иттербия-тетрагидрофуран и борогидрид лютеция-тетрагидрофуран / У. М. Мирсаидов, А. Рахимова: Рукопись деп. в ВИНТИ 13.04.1978, № 1268-1273. Деп. Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук, 1978, № 3.

130. Мирсаидов, У. М. Диаграмма плавкости тетрагидрофуран – борогидрид туллия и взаимодействие в системе $\text{Tm}(\text{BH}_4)_3$ - LiBH_4 -тетрагидрофуран при 25°C / У. М. Мирсаидов, А. Рахимова, Т. Н. Дымова: Рукопись деп. в ВИНТИ 13.04.1978, № 1270-1273. Деп. Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук, 1978, № 3.

131. Мирсаидов, У. М. Система $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ - NaBH_4 -тетрагидрофуран при 25°C / У. М. Мирсаидов, А. Курбонбеков, М. Хикматов // Журнал неорганической химии. – 1981. - Т. 26. - № 10. - С. 2875-2876.

132. Мирсаидов, У. М. Растворимость в системе NaBH_4 - $\text{Ho}(\text{BH}_4)_3$ -тетрагидрофуран при 25°C / У. М. Мирсаидов, А. Рахимова, Х. Алиев // Доклады АН ТаджССР. – 1980. - Т. 23. - № 3. - С. 150-153.

133. Курбонбеков, А. Изотерма растворимости $\text{La}(\text{BH}_4)_3\text{--Mg}(\text{BH}_4)_2$ –тетрагидрофуран при 25°C / А. Курбонбеков, У. М. Мирсаидов, М. Хикматов // Журнал неорганической химии. – 1981. - Т. 26. - № 8. - С. 2228-2230.

134. Мирсаидов, У. М. Полученные и некоторые свойства борогидридов лантана и церия / У. М. Мирсаидов, А. Курбонбеков, М. Хикматов // Журнал неорганической химии. – 1982. - Т. 27. - № 2. - С. 2436-2439.

135. Мирсаидов, У. М. Комплексообразование борогидридов щелочных металлов с борогидридами редкоземельных металлов / У. М. Мирсаидов, Х. Алиев, А. Рахимова // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – Душанбе, 1982, ВИНТИ 19.02.1982, № 778-82. Деп. РЖХим., 1982, № 106902.

136. NMR Investigation of Chemical Exchange in the Lithium Boron Hydride and Rare-earth Elements Boron / Proceedings of the I-st Soviet-Hydrides / U. Mirsaidov, G. N. Boiko, A. Kurbonbekov, A. Rahimova // Indian Symposium on Actual Problems of Magnetic Resonance Spectroscopy of Inorganic Materials. - Dushanbe, 1982. - P. 113-114.

137. Nuclear Magnetic Resonance Study of Complexformation of Alkaline Metals Tetrahydroborates with Lanthanides Tetrahydroborates / Proceedings of the I-st Soviet-Hydrides / U. Mirsaidov, G.N. Boiko, A. Rahimova, A. Kurbonbekov // Indian Symposium on Actual Problems of Magnetic Resonance Spectroscopy of Inorganic Materials. - Dushanbe, 1982. - P. 115-116.

138. Хикматов, М. Получение тетрагидрофураната и диглимата тетрагидробората марганца (II) / М. Хикматов, В. В. Волков, У. М. Мирсаидов. – Душанбе, Ин-т химии АН ТаджССР, 1986. - 10 с. Рукопись деп. В ВИНТИ 1 апреля 1986, № 2220.

139. Хикматов, М. Система $\text{Mn}(\text{BH}_4)_2$ –тетрагидрофуран и $\text{Mn}(\text{BH}_4)_2\text{--La}(\text{BH}_4)_3\text{--ТГФ}$ / М. Хикматов, В. В. Волков, У. М. Мирсаидов. – Душанбе, Ин-т химии АН ТаджССР, 1986. - 8 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 1 апреля 1986, № 2219.

140. Бельский, Б. К., Соболев, Л.Н., Булычев, Б.М. [и др.] // Координационная химия. – 1990. - Т. 16. - № 12. - С. 1693-1697.

141. Курбонбеков, А. Получение и свойства гидразинатов тетрагидроборатов редкоземельных металлов / А. Курбонбеков, Т. Х. Алиханова, У. М. Мирсаидов // Журнал неорганической химии. – 1989. - Т. 34. - № 3. - С. 623-627.
142. Курбонбеков, А. Изучение взаимодействия тетрагидроборатов РЗМ с этилендиамином / А. Курбонбеков, Т. Х. Алиханова, У. М. Мирсаидов // Журнал неорганической химии. – 1989. - Т. 34. - № 5. - С. 1111-1115.
143. Рентгенографические исследования гидрозинатов тетрагидроборатов лантана, гадолиния и лютеция / И. Б. Шаймурадов, А. Курбонбеков, Т. Х. Алиханова, У. М. Мирсаидов // Известия АН ТаджССР. – 1991. - № 1. - С. 32-36.
144. Курбонбеков, А. Термическое разложение кислород- и азотсодержащих комплексов тетрагидроборатов РЗМ / А. Курбонбеков, Т. Х. Алиханова, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2000. - № 1. - С. 32-35.
145. Бадалов, А. Термическая десольватация и разложение тетрагидрофуранатов тетрагидроборатов лантана / А. Бадалов, М. Хикматов, У. М. Мирсаидов // Журнал неорганической химии. – 1987. - Т. 32. - № 4. - С. 880-882.
146. О некоторых свойствах тетрагидрофуранатов тетрагидроборатов самария, гадолиния, эрбия и иттербия / И. Б. Шаймурадов, У. М. Мирсаидов, А. Бадалов, В. К. Маруфи // Журнал неорганической химии. – 1991. - Т. 36. - № 5. - С. 1353.
147. Система $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3\text{--LiBH}_4\text{--тетрагидрофуран}$ при 25°C и некоторые термодинамические характеристики борогидрида самария / У. М. Мирсаидов, А. Бадалов [и др.] // Журнал неорганической химии. – 1991. - Т. 36. - № 1. - С. 2010-2914.
148. Термодинамическая характеристика борогидридов лантана и неодима / У. М. Мирсаидов, А. Бадалов [и др.] // Журнал неорганической химии. – 1991. - Т. 65. - № 11. - С. 2914-2919.
149. Термическая устойчивость и термодинамические свойства тетрагидридоборатов гадолиния / А. Бадалов, У. М. Мирсаидов, В. К. Маруфи [и др.] // Координационная химия. – 1992. - Т. 18. - Вып. 3. - С. 337-341.

150. Термодинамические характеристики процесса десольватации тетрагидрофурантов и тетрагидридоборатов лантана, неодима и самария / А. Бадалов, У. М. Мирсаидов, В. К. Маруфи, К. Назаров // Координационная химия. – 1992. – Т. 18. – Вып. 3. – С. 333-337.
151. Ehemann, V. M. Boranatokomplexe $M(BH_4)_{4+n}^{n-}$ des Zirconiums, Hafniums und Thoriums / V. M. Ehemann, H. Noth // Z. Anorg. Chem. – 1971. – V. 386. – S. 87.
152. Marks, T. J. Chlozotris (cyclopentadienyl) complexes of Uranium (IV) and Thorium (IV) / T. J. Marks, A. M. Segam, W. A. Wachter // J. Inorg. Chem. – 1976. – V. 16. – P. 147.
153. Banks, R. H. Volatability and molecular structure of neptunium (IV) borohydride / R. H. Banks, N. M. Edelstein, B. Spencey // J. Am. Chem. Soc. – 1980. – V. 102. – № 2. – P. 620-623.
154. Schlesinger, H. I. Uranium (IV) borohydride / H. I. Schlesinger, H. C. Brown // J. Am. Chem. Soc. – 1953. – V. 75. – № 1. – P. 219.
155. Волков, В. В. Синтез тетрагидробората урана (IV) обменной реакцией хлорида урана (IV) с тетрагидроборатами щелочных металлов / В. В. Волков, К. Г. Мякишев // Радиохимия. – 1976. – Т. 18. – № 4. – С. 512-513.
156. Preparation and properties of the actinide borohydrides: $Pa(BH_4)_4$, $Np(BH_4)_4$ and $Pu(BH_4)_4$ / R. H. Banks, N. M. Edelstein, R. R. Rietz [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1978. – V. 100. – № 6. – P. 1957-1958.
157. Волков, В. В. О природе борогидридов урана (IV) / В. В. Волков, З. А. Гранкина, К. Г. Мякишев // Радиохимия. – 1971. – Т. 31. – № 3. – С. 401-405.
158. Finholt, A. E. Lithium Aluminum Hydride, Aluminum Hydride and Lithium Gallium Hydride and Some of Their Applications in Organic and Inorganic Chemistry / A. E. Finholt, A. S. Bond, H. J. Schlesinger // J. Chem. Soc. – 1974. – № 5. – P. 1199.
159. The Preparation of Sodium and Calcium Aluminum Hydrides / A. E. Finholt, G. K. Barbarus, G. K. Urry [et al.] // J. Inorgan. Nucl. Chem. – 1952. – V. 1. – P. 317-325.

160. Михеева, В. И. Об условиях образования хлорсодержащего производного гидрида алюминия / В. И. Михеева, М. С. Селивохина, В. В. Леонова // Журнал неорганической химии. - 1959. - Т. 4. - № 11. - С. 2436-2442.
161. Lithium Aluminum Hydride LiAlH_4 / E. Wiberg, R. Bauer, M. Schmidt, K. Uson // Z. Naturforsch. - 1951. - V. 66. - S. 393-394.
162. Михеева, В. И. Изучение реакции AlCl_3 с гидридом лития в среде органического растворителя / В. И. Михеева, Е. М. Феднева, Л. Шниткова // Журнал неорганической химии. - 1956. - Т. 1. - С. 2440-2443.
163. Семененко, К. Н. О синтезе алюмогидрида лития / К. Н. Семененко, Н. Я. Турова, Р. Н. Уразбаева // Журнал неорганической химии. - 1960. - Т. 5. - № 2. - С. 508-511.
164. Архипов, С. М. Литийалюмогидрид / С. М. Архипов: В сб. «Методы получения химических реактивов», 1967.
165. Архипов, С. М. Получение алюмогидрида лития в эфир-толуольной среде / С. М. Архипов // Известия СО АН СССР. - 1964. - Вып. 2. - С. 138-140.
166. Захаркин, Л. И. Простой способ получения алюмогидридов натрия и калия / Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко // Известия АН СССР, ОХН. - 1961. - № 12. - С. 2246-2248.
167. Cs Pat. 89103. Sodium Aluminum Hydride / J. Vit, F. Petru, S. Landa, T. Bartovsky, P. Nehner, J. Montesky, V. Prochazka. - 1959. C.A. 54. 16763 (1960).
168. Прунцев, А. Е. Изучение равновесий с участием галогенидов щелочных металлов и алюминия и тетрагидроалюмината лития в органических растворителях: дис. ... канд. хим. наук / А. Е. Прунцев. - М., 1975. - 132 с.
169. Ashby, E. Direct Synthesis of Complex Metal Hydrides / E. Ashby, G. J. Brendel, H. E. Redman // J. Inorg. Chem. - 1963. - V. 2. - P. 499-504.
170. Бакум, С. И. Синтез и свойства гидридоалюминатов щелочных металлов: дис. ... канд. хим. наук / С. И. Бакум. - М., 1970. - 168 с.
171. Бакум, С. И. Получение алюмо- и галлогидридов тяжёлых щелочных металлов / С. И. Бакум, С. Ф. Ерешко // Известия АН СССР. Серия химия. - 1981. - № 10. - С. 2183-2185.

172. Захаркин, Л. И. Действие щелочных металлов на алюмогидрид лития / Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко // Журнал неорганической химии. - 1966. - Т. 11. - № 5. – С. 977.
173. Schenk, P. W. Schwermetall komplexe Boranate / P. W. Schenk, W. Muller // J. Chem. Ber. - 1964. - V. 97. - № 8. - S. 2400-2403.
174. Архипов, С. М. О взаимодействии гидridoалюмината лития с AlCl_3 в среде эфира / С. М. Архипов, В. И. Михеева // Журнал неорганической химии. - 1966. – Т. 2. - С. 2006.
175. Полигидridoалюминаты лития / Т. Н. Дымова, М. С. Рощина, С. С. Гражулене, В. А. Кузнецов // Доклады АН СССР. - 1969. - Т. 184. - № 6. - С. 1338-1341.
176. Ashby, E. C. A Direct Route to Complex Metal Hydrides / E. C. Ashby // J. Chem. Ind. - 1962. - № 5. - P. 208-209.
177. Захаркин, Л. И. О прямом синтезе алюмогидридов натрия и кальция из элементов / Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко // Доклады АН СССР. - 1969. - Т. 145. - С. 793-796.
178. Мирсаидов, У. М. Синтез, некоторые физико-химические свойства и реакции тетрагидроалюминатов щелочных металлов: дис. ... канд. хим. наук / У. М. Мирсаидов. - М., 1973.
179. Мирсаидов, У. М. Синтез, свойства и химические превращения боро- и алюмогидридов элементов металлов / У. М. Мирсаидов. - Душанбе: Дониш, 2005. – 295 с.
180. Прямой синтез алюмогидридов щелочных металлов в расплавах / Т. Н. Дымова, Н. Г. Елисеева, С. И. Бакум, Ю. М. Дергачев // Доклады АН СССР. - 1974. - Т. 215. - № 16. - С. 1369-1372.
181. Wiberg, E. Uber X-therhaltenes Lithiumalanats LiAlH_4 / E. Wiberg, H. Noth, K. Uson-Lacal / Z. Naturforsch. - 1956. – Iib. - S. 487-489.
182. The Lithium Aluminum Hydride - Ethyl Ether System at 25°C / S. C. Chatteroy, C. A. Hollingsworth, D. H. Medaniel, G. B. Smith // J. Inorg. Nucl. Chem. - 1962. - V. 24. - P. 101-105.

183. Dautel, R. Ultratspektroskopische Untersuchungen an Koordinationsverbindungen des Aluminium Wassers toffe / R. Dautel, W. Zeil // Z. Electrochem. - 1960. - V. 64. - P. 1234-1244.
184. Михеева, В. И. О растворимости борогидрида и алюмогидрида лития в диэтиловом эфире / В. И. Михеева, Е. А. Трояновская // Журнал неорганической химии. - 1970. - Т. 15. - № 2. - С. 509-510.
185. Михеева, В. И. Растворимость в системах $\text{LiAlH}_4\text{-LiCl-(C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ при 25°C / В. И. Михеева, С. М. Архипов, А. Е. Прунцев / Журнал неорганической химии. - 1976. - Т. 21. - № 6. – С. 1671-1674.
186. Бурлакова, А. Г. Растворимость в системе $\text{LiAlH}_4\text{-LiCl-(C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ / А. Г. Бурлакова, Б. М. Булычев, К. Н. Семененко: Деп. рукопись в ВИНТИ 10.03.1976 г., № 701-76. Редколлегия ж. Вестник МГУ. Химия.
187. Михеева, В. И. Растворимость гидридоалюмината лития в системах $\text{LiAlH}_4\text{-эфир-бензол}$ и $\text{LiAlH}_4\text{-эфир-толуол}$ при 25°C / В. И. Михеева, С. М. Архипов, А. Е. Прунцев // Известия АН СССР. Серия химия. - 1971. - № 12. - С. 2795-2797.
188. Семененко, К. Н. Изучение растворимости $\text{LiAlH}_4\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{O-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ / К. Н. Семененко, Е. А. Лавут, А. Г. Бурлакова // Журнал неорганической химии. - 1973. - Т. 18. - № 8. - С. 2252-2256.
189. Clazen, H. Alanat-Synthese aus dem Elementen und ihre Bedeutung / H. Clazen // J. Angew. Chem. - 1961. – V. 73. - № 10. - S. 322-331.
190. Растворимость гидридоалюмината натрия в тетрагидрофуране / Т. Н. Дымова, С. И. Бакум, С. С. Гражулене, М. Мухиддинов // Известия АН СССР. Серия химия. - 1970. - № 8. - С. 1892-1893.
191. Михеева, В. И. Системы $\text{NaAlH}_4\text{-тетрагидрофуран-L}$ (диэтиловый эфир, бензол, толуол) при 25°C / В. И. Михеева, С. И. Бакум, С. Ф. Ерешко // Журнал неорганической химии. - 1977. - Т. 22. - № 1. - С. 270-272.
192. Мирсаидов, У. М. Диаграмма растворимости системы $\text{LiAlH}_4\text{-диглим}$ и изотерма растворимости в системе $\text{LiAlH}_4\text{-KAlH}_4\text{-диглим}$ при 25°C /

У. М. Мирсаидов, С. И. Бакум, Т. Н. Дымова // Известия АН СССР. Серия химия. - 1973. - № 2. - С. 259-261.

193. Дымова, Т. Н. Диаграмма растворимости системы NaAlH_4 -диметиловый эфир диэтиленгликоля / Т. Н. Дымова, У. М. Мирсаидов, С. И. Бакум // Известия АН СССР. Серия химия. - 1972. - № 11. - С. 2108-2110.

194. Диаграмма растворимости системы KAlH_4 -диметиловый эфир диэтиленгликоля / С. И. Бакум, У. М. Мирсаидов, М. Е. Кост, Т. Н. Дымова // Известия АН СССР. Серия химия. - 1972. - № 11. - С. 2096-2098.

195. Бакум, С. И. Диаграмма растворимости системы RbAlH_4 -диметиловый эфир диэтиленгликоля / С. И. Бакум, У. М. Мирсаидов, Т. Н. Дымова // Известия АН СССР. Серия химия. - 1972. - № 11. - С. 2106-2107.

196. Бакум, С. И. Диаграмма растворимости системы CsAlH_4 -диметиловый эфир диэтиленгликоля / С. И. Бакум, У. М. Мирсаидов, Т. Н. Дымова // Известия АН СССР. Серия химия. - 1973. - № 2. - С. 440-441.

197. Растворимость в системе LiAlH_4 - NaAlH_4 -диэтиловый эфир при 25°C / У. М. Мирсаидов, М. С. Пулатов, П. Назаров, Т. Алиханова // Журнал неорганической химии. - 1981. - Т. 6. - С. 1699-1700.

198. Мирсаидов, У. М. Растворимость в системах LiAlH_4 - LiCl -тетрагидрофуран и LiAlH_4 - LiCl -диметиловый эфир диэтиленгликоля при 25°C / У. М. Мирсаидов, М. С. Пулатов, Т. Н. Дымова // Журнал неорганической химии. - 1977. - Т. 22. - С. 259-261.

199. Мирсаидов, У. М. Изотерма растворимости при 25°C в тройных системах NaAlH_4 - NaJ -тетрагидрофуран и NaAlH_4 - KAlH_4 -диметиловый эфир диэтиленгликоля / У. М. Мирсаидов, М. С. Пулатов, Т. Н. Дымова // Доклады АН ТаджССР. - 1975. - Т. 18. - № 6. - С. 29-31.

200. Кузнецов, В. А. Оценка стандартных энтальпий изобарных потенциалов образования некоторых комплексных гидридов / В. А. Кузнецов, Т. Н. Дымова // Известия АН СССР. Серия химия. - 1971. - № 2. - С. 260-264.

201. Горбунов, В. Е. Термодинамические свойства LiAlH_4 в интервале температур 12-320 К / В. Е. Горбунов, К. С. Гавричев, С. И. Бакум // Журнал неорганической химии. - 1981. - Т. 26. - С. 311-313.
202. Гавричев, К. С. Термодинамические свойства алюмогидрида рубидия RbAlH_4 в интервале температур 12-320 К / К. С. Гавричев, В. Е. Горбунов, С. И. Бакум // Журнал неорганической химии. - 1981. - Т. 26. - № 11. - С. 2899-2900.
203. Гавричев, К. С. Термодинамические свойства алюмогидрида рубидия RbAlH_4 в интервале температур 12-320 К / К. С. Гавричев, В. Е. Горбунов, С. И. Бакум // Журнал неорганической химии. - 1981. - Т. 26. - № 11. - С. 2899-2900.
204. Бадалов, А. Физико-химические свойства простых и комплексных гидридов элементов IA, IIA групп и РЗМ / А. Бадалов, М. Икрамов, У. Мирсаидов. - Душанбе: Дониш, 1994. - 195 с.
205. Бадалов, А. Термодинамика гидридов / А. Бадалов, У. М. Мирсаидов. - Душанбе, 1992. - 172 с.: Деп. В ВИНТИ Ред. ж. «Изв. АН ТаджССР. Сер. физ-мат., хим. и геол. наук» 18.02.1992, № 535-592.
206. Бадалов, А. Термическая устойчивость алюмогидридов калия / А. Бадалов, А. Р. Курбонов, У. М. Мирсаидов // Доклады АН ТаджССР. - 1980. - Т. 23. - № 2. - С. 83-86.
207. Бадалов, А. О некоторых химических свойствах алюмогидрида калия / А. Бадалов, В. П. Рыбина, А. Р. Курбонов // Доклады АН ТаджССР. - 1981. - Т. 24. - № 6. - С. 360-364.
208. Бадалов, А. Синтез, термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидридных соединений бора и алюминия: дис. ... д-ра хим. наук / А. Бадалов. - Ташкент, 1992.
209. Plesek, J. Synthesis and Properties of Magnesium-Aluminumhydride / J. Plesek, S. Herjmanek // Collect. Czech. Chem. Comm. - 1966. - V. 31. - № 8. - P. 3060-3067.
210. Plesek, J. Chemistry of Boranes W. Preparation Properties and Behavior of Magnesiumborohydride Towards Lewis Bases / J. Plesek, S. Herjmanek // Coll. Czech. Chem. Comm. - 1966. - V. 31. - № 10. - P. 3845-3855.

211. Мухиддинов, М. Синтез и исследование некоторых свойств тетрагидridoалюминатов щёлочноземельных металлов: дис. ... канд. хим. наук / М. Мухиддинов. - М., 1972. - 178 с.
212. Дымова, Т. Н. Взаимодействие NaAlH_4 с CaCl_2 и некоторые свойства гидridoалюмината кальция $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ / Т. Н. Дымова, М. Мухиддинов, Н. Г. Елисеева // Журнал неорганической химии. - 1970. - Т. 15. - № 9. - С. 2319-2323.
213. Алюмогидрид кальция / Б. М. Булычев, В. К. Бельский, А. В. Голубева [и др.] // Журнал неорганической химии. - 1984. - Т. 28. - № 5. - С. 1131-1137.
214. Булычев, Б. М. О существовании двойных соединений алюмогидрида кальция с алюмо- и борогидридом лития / Б. М. Булычев, А. В. Голубева, П. А. Стороженко // Журнал неорганической химии. - 1984. - Т. 29. - № 8. - С. 1948-1952.
215. Гавриленко, В. В. О синтезе алюмогидрида кальция, стронция и бария / В. В. Гавриленко, Ю. Н. Караксин, Л. И. Захаркин // Журнал общей химии. - 1972. - Т. 42. - № 7. - С. 1564-1569.
216. Дымова, Т. Н., Коноплёв, В. Н., Сизарева, А. С. [и др.] // Доклады РАН. - 1998. - Т. 359. - №2. - С. 200.
217. Gingl, F., Vogt, T., Akiba, E. // J. Alloys Comp. - 2000. - V. 306. - P.127.
218. Дымова, Т. Н. Диаграмма растворимости $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ -тетрагидрофуран / Т. Н. Дымова, М. Мухиддинов // Доклады АН ТаджССР. - 1971. - Т. 14. - № 7. - С. 21-24.
219. Aubry, J. Reaction of Lithium Aluminum Hydride with (I) and Mercury (II) Salts. Nature of the Reactive Species in the Conjugate Reducing Agent $\text{LiAlH}_4\text{-CuI}$ / J. Aubry, R. A. Kovar // J. Inorg. Chem. - 1977. - V. 16. - № 36. - P. 1437-1440.
220. Кост, М. Е. Взаимодействие алюмогидрида лития с галогенидами переходных металлов / М. Е. Кост, А. И. Голованова // Известия АН СССР. Неорганические материалы. - 1978. - Т. 14. - № 9. - С. 1732-1733.
221. Wiberg, E. Über die Umsetzung von Niob(V)-chlorid mit Lithiumalanat / E. Wiberg, H. Neumaier // Z. Anorg. Allgem. Chem. - 1965. - B. 340. - S. 189-200.

222. Голованова, А. И. Взаимодействие галогенидов тантала с гидроалюминатом лития в эфире / А. И. Голованова, М. Е. Кост, В. И. Михеева // Известия АН СССР. Серия химия. - 1973. - № 7. – С. 1448-1452.
223. Aubry, J. Sur la l'hydride double d'aluminium et de cerium / J. Aubry, G. Monnier // J. Bull. Soc. Chim. – France. - 1954. - F. 9. – P. 1037.
224. Михеева, В. И. О гидридах церия / В. И. Михеева, М. Е. Кост // Журнал неорганической химии. - 1958. – Т. 3. – С. 260-262.
225. Кост, М. Е. Получение гидридоалюмината иттрия / М. Е. Кост, А. И. Голованова // Журнал неорганической химии. - 1977. – Т. 22. - № 3. – С. 832-833.
226. Получение алюмогидридов редкоземельных металлов / М. С. Пулатов, В. К. Маруфи, Т. Х. Алиханова, А. Бадалов // Доклады АН ТаджССР. - 1990. – Т. 33. - № 7. – С. 457-460.
227. Хакёров, И. З. Технологические основы механохимического синтеза боро- и алюмогидридов редкоземельных металлов иттриевой подгруппы и их термодинамические свойства: автореф. дис. ... канд. техн. наук / И. З. Хакёров. – Душанбе, 2018. – 27 с.
228. Пат. №2114196 (РФ). Способ гидрометаллургического извлечения редких металлов из технологически упорного сырья / Г. Х. Клиблей, Е. Д. Левина, О. В. Левина, А. Г. Фазылов. – Дата подачи: 19.09.1995. Оpubл. 27.06.1998.
229. Пат. №2507276 (РФ). Способ переработки фосфополугидрата / Э. П. Локшин, О. А. Тареева. – Дата подачи: 24.12.2012. Оpubл. 20.02.2014.
230. Пат. №25313 (Республика Казахстан). Способ получения урана и суммы редкоземельных металлов при сернокислотном выщелачивании урановых руд, содержащих редкоземельные металлы / М. Ж. Садыков, Н. А. Призгин, Е. М. Карманов [и др.]. МПК: C22B 59/00. – Оpubл. 15.08.2014.
231. Коршунов, Б. Г. Скандий / Б. Г. Коршунов, А. М. Резник, С. А. Семенов. – М.: Металлургия, 1987. - С. 150-151.
232. Пат. №29286 (Республика Казахстан). Способ извлечения суммы редкоземельных металлов при сернокислотном выщелачивании урановых руд / В. С.

Школьник, С. А. Яшин, С. Н. Ишмухамедов. Дата подачи 15.01.2014. Оpubл. 15.12.2014. Бюл. № 12.

233. Малый патент № TJ 980. Способ получения борсодержащего стекла / А. С. Курбонов, М. А. Баротов, Дж. Х. Джураев, Ш. Б. Назаров, У. М. Мирсаидов. – Выдан 06.03.2019.

234. Патент ФРГ №1036222 / D. Goerrig, W. Schabacher, F. Schubert. – 1961.

235. Полуэктов, Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени / Н. С. Полуэктов. - М.: Химия, 1967. - С. 181-182.

236. Шварценбах, Г. Комплексометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флолина. - М.: Наука, 1970. – 157 с.

237. Шарло, Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических веществ / Г. Шарло. - М.: Химия, 1969. – 700 с.

238. Ковба, Л. М. Рентгенографический анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. - М.: Изд. МГУ, 1969. – 160 с.

239. Азарев, М. Метод порошка в рентгенографии / М. Азарев, М. Бургер. - М.: ИЛ, 1961. – 363 с.

240. Бакулина, В. М. Рентгенографическое исследование гидроалюминатов калия и натрия / В. М. Бакулина, С. И. Бакум, Т. Н. Дымова // Журнал неорганической химии. – 1968. - Т. 13. - Вып. 5. – С. 1288-1289.

241. Chini, P. La reazione dell alluminio con idrogeno e fluoruro potassico / P. Chini, A. Baradel, C. Vacca // Chim. Indust. – 1966. - V. 48. - № 6. - P. 596-600.

242. Мищенко, К. П. Хлористый калий как калориметрический эталон / К. П. Мищенко, Ю. Я. Каганович // Журнал прикладной химии. – 1949. - Т. 22. - № 10. - С. 1078-1082.

243. Enthalpie de formation de LiAlH_4 of Li_3AlH_6 / P. Glaudy, B. Bonnetot, J. M. Letoffe, C. Turck // Thermochim. Acta. – 1978. - V. 27. - P. 213-221.

244. Бадалов, А. Физико-химические свойства простых и комплексных гидридов элементов IA, IIA групп и редкоземельных металлов / А. Бадалов, М. Икромов, У. Мирсаидов. - Душанбе: Дониш, 198. – 196 с.

245. Икрамов М. Термическая устойчивость термодинамические характеристики борогидридов щелочных металлов: дис. ... канд. хим. наук / М. Икрамов. - Душанбе, 1991. – 112 с.
246. Гафуров, Б. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики борогидридов элементов II группы: дис. ... канд. хим. наук / Б. Гафуров. - Душанбе, 1997. – 104 с.
247. Исломова, М. С. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики алюмогидридов элементов IIА группы: дис. ... канд. хим. наук / М. С. Исломова. - Душанбе, 2000. – 134 с.
248. Мищенко, К. П. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов / К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий. - Л.: Химия, 1968. - С. 36.
249. Суворов, А. В. Термодинамическая химия парообразного состояния / А. В. Суворов. - Л.: Химия, 1970. – 208 с.
250. Попов, М. М. Термометрия и калориметрия / М. М. Попов. - М.: Изд-во МГУ, 1954. - С. 340-342.
251. Скуратов, С. М. Термохимия. - Ч.1 / С. М. Скуратов, В. П. Колесов, А. В. Воробьева. - М.: Изд-во МГУ, 1964. - С. 231-233.
252. Dawber, J. G. Heats of immersion of titanium dioxide pigments in aqueous solutions / J. G. Dawber, L. B. Guest, R. Lawbourn // Thermochim. Acta. – 1972. - № 6. - P. 471-484.
253. Наумов, Г. Б. Справочник термодинамических величин / Г. Б. Наумов, Б. Н. Рыженко, И. Л. Ходаковский. - М.: Атомиздат, 1971. - С. 137-144.
254. О способах оценки точности аналитических методов / А. М. Дымова [и др.] // Заводская лаборатория, Металлургиздат. – 1955. - Т. 21. - Вып. 4. - С. 504-505.
255. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревской. - Л.: Химия, 1983. - С. 48-77.
256. Лидин, Р. А. Справочник по неорганической химии / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочка. - М.: Химия, 1987. - С. 166.

257. Smith, M. B. Heats and free energies of formation of the alkale aluminium hydrides and cesium hydride. Heat of formation of aluminium cheoride in hydrochloric acid / M. B. Smith, G. E. Bass // J. Chem. and Engn. Data. – 1969. - V. 8. - № 3. - P. 342-346.
258. Термические константы веществ: Справочник в десяти выпусках. - Вып. X. - Ч. I. - М.: АН СССР, ВИНТИ, ИВТ, 1981. – 299 с.
259. Термические константы веществ. - Вып. X. - Ч. II. - М.: АН СССР, ВИНТИ, ИВТ, 1981. - 441 с.
260. Дымова, Т. Н. Фазовые состояния алюмогидридов щелочных металлов / Т. Н. Дымова, С. И. Бакум, У. Мирсаидов // Доклады АН СССР. – 1974. - Т. 216. - № 1. - С. 87-90.
261. Jeffes, J. H. E. The thermodynamics of hydrides / J. H. E. Jeffes, H. McKerrell // J. Iron. Steel Instit. -1964. - V. 202. - Pt. 8. - P. 666-676.
262. Бадалов, А. О некоторых термохимических свойствах алюмогидридов калия / А. Бадалов, В. П. Глыбин, А. Р. Курбонов // Доклады АН ТаджССР. - 1981. - Т. 24. - № 6. - С. 360-364.
263. Карапетьянц, М. Х. Методы сравнительного расчёта физико-химических свойств / М. Х. Карапетьянц. - М.: Наука, 1965. – 401 с.
264. Киреев, В. А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций / В. А. Киреев. - М.: Химия, 1975. – 535 с.
265. Бадалов, А. Термодинамика комплексных алюмогидридов некоторых щелочных и щёлочноземельных металлов: дис. ... канд. хим. наук / А. Бадалов. - Минск, 1983. – 180 с.
266. Кузнецов, В. А. Оценка стандартных энтальпий и изобарных потенциалов образования комплексных гидридов / В. А. Кузнецов, Т. Н. Дымова // Известия АН СССР. Сер. хим. - 1971. - № 2. - С. 260-264.
267. McCarby, M. J, Mauck, J. M., Vemeker, V. R. R. // J. Phys. Chem. – 1968. – V. 72. - № 12. - P. 4009.
268. Капустинский, А. Ф. Энергия решётки ионных солей / А. Ф. Капустинский // Журнал физической химии. – 1934. - Т. 5. - P. 59-65.

269. Kapustinskii, A. F. Lattice energy of ionic crystals / A. F. Kapustinskii // Quart. Rev. – 1934. -V. 10. - P. 283-294.
270. Капустинский, А. Ф. Энергия решётки солей, образованных ионами с восьмиэлектронной внешней оболочкой / А. Ф. Капустинский, К. Б. Яцимирский // Журнал общей химии. 1956. - Т. 26. - Вып. 4. - С. 941-949.
271. Aubrey, B. Lattece Energies and Related Thermodynamic Properties of the Alkali Metall Borohydrides and of the Borohydride Ion / B. Aubrey, P. Altschuller // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. - V. 77. - № 21. - P. 5455-5457.
272. Soldate, A. M. Crystal structure of sodium borohydride / A. M. Soldate // J. Amer. Chem. Soc. – 1947. - V. 69. - P. 987-988.
273. Abrahams, S. C. The lattice Constants of the Alkali Borohydrides and the Low-Temperature Phase of Sidium Borohydride / S. C. Abrahams, J. Kalajs // J. Chem. Phys. – 1954. - V. 22. - № 3. - P. 434-436.
274. Дымова, Т. Н. Энергия кристаллической решётки алюмо- и борогидридов металлов IA и IIA групп / Т. Н. Дымова // Известия АН СССР. - Сер. хим. – 1973. - № 12. - С. 2662-2668.
275. Костромина, Н. А. Химия координационных соединений / Н. А. Костромина, В.Н. Кумок, Н.А. Скорик. - М.: Высшая школа, 1990. - 432 с.
276. Термические константы веществ: Справочник в 10-ти вып. - Вып. IX-X. - Ч. 1-2. -М.: АН СССР, ВИНТИ, ИВТ, 1979, 1981.
277. Термические свойства индивидуальных веществ. – Изд. 3. - Т. 3. - Кн. 1. - М.: Наука, 1981. – 471 с.
278. Стандартные энтальпии образования алюмогидрида магния и его комплекса с алюмогидридом лития / К. Н. Семененко, А. П. Савченкова, Б. М. Булычев, К. Б. Бицаев // Журнал физической химии. – 1975. - Т. 49. - Вып. 6. - С. 1601-1603.
279. Мирсаидов, У. М. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики простых и комплексных гидридов редкоземельных металлов / У. М. Мирсаидов, Б. А. Гафуров, А. Бадалов. – Душанбе: Дониш, 2014. - 84 с.

280. Исоев, Д.Т. Термодинамические и энергетические характеристики комплексных боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA групп: дис. ... канд. хим. наук / Д. Т. Исоев. - Душанбе, 2000. - 125 с.
281. Моделированный, механохимический синтез гидридных соединений бора и алюминия и их энергетические, термодинамические характеристики / У. М. Мирсаидов, О. А. Азизов, Д. Т. Исозода, А. Бадалов. - Душанбе: Дониш, 2021. – 96 с.
282. Мирсаидов, У. М. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики борогидридов металлов / У. М. Мирсаидов, Б. А. Гафуров, А. Бадалов. – Душанбе: Дониш, 2014. - 107 с.
283. Сравнительный расчёт теплоёмкости борогидридов элементов IIA группы / А. Бадалов, Ш. Нуритдинов, Б. Гафуров, М. Икрамов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 1996. - Т. 39. - № 1/2. - С. 58-60.
284. Новиков, Г. И. Мембранный нуль-манометр для измерения давления пара в широком интервале температур / Г. И. Новиков, А. В. Суворов // Заводская лаборатория. Металлургиздат. – 1959. - Т. 25. - № 6. - С. 750-752.
285. Новиков, Г. И. Физические методы неорганической химии / Г. И. Новиков. – Минск: Высшая школа, 1975. – 261 с.
286. Суворов, А. В. Термодинамическая химия парообразного состояния / А. В. Суворов. - Л.: Химия, 1970. – 208 с.
287. Волков, А. И. Большой химический справочник / А. И. Волков, И. М. Жарский. - Минск: Современная школа, 2005. - 608 с.
288. Термические константы веществ: Справочник. М.: АН СССР, ВИНТИ, ИВТ, 1978. - Вып. 2. - Ч. 1. - 527 с.
289. Антонова, М. М. Свойства гидридов металлов: Справочник / М. М. Антонова. - Киев: Наукова думка, 1975. - 175 с.
290. Соединения редкоземельных элементов. Гидриды, бориды, карбиды, фосфиды, пниктиды, халькогениды, псевгалогениды / М. Е. Кост, А. Л. Шилов, В. И. Михеева [и др.]. - М.: Наука, 1983. - 272 с.

291. Мюллер, В. М. Гидриды металлов / В. М. Мюллер, И. Р. Блекедж, Дж. Дж. Либовиц. - М.: Атомиздат, 1973. - 431 с.
292. Гадолиниевый излом в ряду трёхвалентных лантаноидов / З. Б. Мешков, Н. С. Полуэктов, З. М. Топилова [и др.] // Координационная химия. - 1986. - Т. 12. - Вып. 4. - С. 481-484.
293. Полуэктов, Н. С. Корреляционный анализ в физикохимии соединений трёхвалентных ионов лантаноидов / Н. С. Полуэктов, С. Б. Мешкова, Ю. В. Корвин // Доклады АН СССР. - 1982. - Т. 266. - № 5. - С. 1157-1160.
294. Thermal stability and thermodynamic properties of tris tetrahydro-furanates lanthanide borohydrides / A. B. Badalov, B. A. Gafurov, I. U. Mirsaidov [et al.] // Inter. J. of Hydrogen Energy. - 2011. - V. 36. - P. 1217-1219.
295. Термохимические характеристики борогидридных соединений лантаноидов / Б. А. Гафуров, И. У. Мирсаидов, Х. Насруллоев [и др.] // Журнал физической химии. - 2014. - Т. 88. - № 7-8. - С. 1103-1107.
296. Energy Change Regularities of Crystal Lattice of Lanthanide Borohydrides / U. M. Mirsaidov, B. A. Gafurov, I. U. Mirsaidov, A. Badalov // Universal Journal of Chemistry. - V. 4. – P. 20-24. doi: 10.13189/ujc. 2016. 040103.
297. Системный анализ термических характеристик лантаноидов / И. Р. Исмоилов, Ф. К. Ходжаев, Т. Д. Джураев [и др.] // Вестник Таджикского технического университета. – 2014. - № 4 (28). - С. 25-28.
298. Мирсаидов, У. Борогидриды редкоземельных металлов с тетрад-эффектом: проявление при определённых термодинамических характеристиках / У. Мирсаидов, Б. А. Гафуров, А. Бадалов // Известия АН Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2014. - № 2 (155). - С. 19-25.
299. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия: Учебник для вузов / Я. А. Угай. - М.: Высшая школа, 2004. - 525 с.
300. Гафуров, Б. А. Синтез, термическая устойчивость и термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов щелочных, щёлочноземельных и редкоземельных металлов: дис. ... д-ра хим. наук / Б. А. Гафуров. - Душанбе, 2018. - 253 с.

301. А.с. 1058874 (СССР). Способ десольватации борогидридов редкоземельных металлов / А. Курбонбеков, У. Мирсаидов, М. Хикматов, Х. Алиев.
302. ЯМР-спектры борогидридов лантана и лютеция / У. Мирсаидов, Г. И. Бойко, А. Курбонбеков, А. Рахимова // Известия АН ТаджССР. - 1987. - № 3. – С. 90-92.
303. ЯМР-спектры систем борогидрид лантаноида – борогидрид IА группы ТХЭ - тетрагидрофуран / У. Мирсаидов, Г. И. Бойко, А. Курбонбеков, А. Рахимова // Доклады АН ТаджССР. - 1986. – Т. 29. - № 10. – С. 608-611.
304. Системный анализ термохимических свойств бинарных гидридов s-элементов, лантанидов (II) и моделирование закономерности их изменения / Ф. А. Хамидов, М. Ю. Акрамов, Д. Н. Эшов [и др.] // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2022. - № 1 (186). – С. 78-87.
305. Акрамов, М. Ю. Физико-химические и технологические основы программированного способа получения гидрида алюминия: дис. ... канд. хим. наук / М. Ю. Акрамов. - Душанбе, 2021. - 122 с.
306. Термодинамическое обоснование процессов получения борогидридов элементов IА группы из местных руд Таджикистана / Д. Т. Исозода, О. А. Азизов, И. Мирсаидзода, А. Бадалов // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2022. - № 2 (187). – С. 90-97. ISSN 2791-2337.
307. Саидов, В. Я. Синтез, свойства и термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов лантаноидов цериевой подгруппы: дис. ... канд. хим. наук / В. Я. Саидов. - Душанбе, 2011. - 101 с.
308. Синтез три- и гексаборидов редкоземельных металлов. Д. Т. Исозода, В. Я. Саидов, У. М. Мирсаидов.
309. Насруллоева, Д. Х. Модельный синтез и термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов металлов: дис. ... канд. тех. Наук / Д. Х. Насруллоева. - Душанбе, 2015. - 117 с.
310. Исозода, Д. Т. Изменения энтальпии образования и энергии кристаллической решётки борогидридов щелочных и ЩЗМ металлов от порядкового

номера / Д. Т. Исозода // Вестник Бохтарского государственного университета им. Н. Хусрава. Серия естественных наук. – 2022. - № 2/1 (96). – С. 62-66.

311. Капустинский, А. Ф. Энергия решётки солей, образованных ионами с восьмиэлектронной внешней оболочкой / А. Ф. Капустинский, К. Б. Яцимирский // Журнал общей химии. – 1956. – Т. 26. - Вып. 4. – С. 941-949.

312. Коноплёв, В. Н. Тетрагидробораты металлов II группы / В. Н. Коноплёв, Н. Н. Мальцева, В. С. Хаин // Координационная химия. - 1992. - Т. 18. – В. 12. – С. 1143-1166.

313. Дымова, Т. Н. Энергия кристаллической решётки алюмо- и борогидридов металлов IA и IIA групп / Т. Н. Дымова // Известия АН СССР. Серия химия. – 1973. - № 12. - С. 2662-2668.

314. Кузнецов, В. А. Оценка стандартных энтальпий и изобарных потенциалов образования некоторых комплексных гидридов / В. А. Кузнецов, Т. Н. Дымова // Известия АН СССР. Серия химия. - 1979. - № 2. – С. 260-264.

315. Яцимирский, К. Б. Константы стойкости комплексных соединений / К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев. – М.: Известия АН СССР. Серия химия, 1959. - 80 с.

316. Карапетьянц, М. Х. Основы и термодинамические константы неорганических и органических веществ / М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. – М.: Химия, 1968. – 470 с.

317. Исоев, Д. Т. Энергия кристаллической решётки и природа химической связи тетрагидроалюминатов щелочных металлов / Д. Т. Исоев, У. М. Мирсаидов, А. Б. Бадалов, З. В. Кобулиев // Международная научная конференция «Химия и проблемы экологии»: Тезисы докладов. – Душанбе, 1998. – С. 74-79.

318. Термодинамические свойства координационных боро- и алюмогидридных соединений элементов IA и IIA групп Периодической системы / М. Икромов, М. С. Исломов, А. Б. Бадалов [и др.] // Межвузовский сборник научных трудов «Координационные соединения и аспекты их применения. – Душанбе, 1999. – Вып. 3. – С. 17-19.

319. Анализ термодинамической устойчивости комплексных алюмогидридов IA и IIA групп / М. С. Исломова, Д. Т. Исоев, А. Б. Бадалов [и др.] // Юбилейная научно-практическая конференция, посвящённая 40-летию химического факультета. – Душанбе, 1999. – С. 49-50.

320. Мирсаидов, У. М. Моделирование синтеза и термодинамические характеристики процесса десольватации тристетрагидрофуранатов борогидридов лантаноидов / У. М. Мирсаидов, А. Бадалов, Д. Х. Насруллоева, Б. А. Гафуров // Журнал физической химии РАН. – 2013. - Т. 87. - № 10. - С. 1630-1635.

321. Насруллоева, Д. Х. Синтез борогидридов редкоземельных металлов механохимическими методами / Д. Х. Насруллоева, Б. А. Гафуров, И. З. Хакёров, В. Я. Саидов // Сборник научных трудов сотрудников Агентства по ядерной и радиационной безопасности Академии наук Республики Таджикистан. – Душанбе, 2010. - С. 152-153.

322. Sodium Aluminum Hydride / J. Vit, F. Petru, S. Landa [et al.] // Cs Pat. 89103. - 1959; C. A. 54, 16763 (1960).

323. Бадалов, А. Методологические проблемы химии гидридов бора и алюминия / А. Бадалов, У. М. Мирсаидов, Б. А. Гафуров // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2005. - Т. 48. - № 11-12. - С. 29-33.

324. Методы физико-химического анализа в химии алюмогидридов металлов / А. Бадалов, Б. А. Гафуров, М. С. Исламова, У. М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2005. - Т. 48. - № 11-12. - С. 34-39.

325. Батов, Д. В. Термохимия растворов органических неэлектролитов в смешанных растворителях: дис. ... д-ра хим. наук / Д. В. Батов. – Иваново, 2002. - 317 с.

326. Cabot, R. A thermodynamic study of selective solvation in solvent mixtures / R. Cabot, C. A. Hunter // The Royal Society of Chemistry. - 2010. - P.1943-1950.

327. Mirsaidov, U. M. Physical and chemical bases metal of Hydride synthesis / U. M. Mirsaidov, A. Badalov // NATO Science for Peace and Security Series-C Environmental Security. - 2008. – P. 123-126.

328. Мирсаидов, У. М. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики простых и комплексных гидридов редкоземельных металлов / У. М. Мирсаидов, Б. А. Гафуров, А. Бадалов. - Душанбе: Дониш, 2014. - 84 с.

329. Энергия кристаллической решётки комплексных борогидридов лантаноидов / Б. А. Гафуров, Д. Х. Насруллоева, И. У. Мирсаидов [и др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. - 2011. - Т. 54. - № 3. - С. 216-221.

330. Водородная энергетика: термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидридных соединений элементов IA и IIA подгрупп / А. Бадалов, М. С. Исломова, Д. Т. Исоев [и др.] // Научный симпозиум «Актуальные проблемы спектроскопии». - Душанбе, Таджикский государственный национальный университет, 2001. - С. 66-68.

331. Мирсаидов, У. М. Алюмогидриды металлов / У. М. Мирсаидов. - Душанбе: Дониш, 2004. – 86 с.

332. Gingl, F., Vogt, T., Akiba, E. // J. Alloys Comp. - 2000. - V. 306. - P. 127.

333. Нефедкин, С. И. Физико-химические методы исследований в технологиях водородной и электрохимической энергетики / С. И. Нефедкин. – М.: Издательский дом МЭИ, 2008. – 216 с.

334. 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). – С. 102-106. ISSN 2520-2227.

335. Карапетьянц, М. Х. Химическая термодинамика / М. Х. Карапетьянц. - М.: Химия, 1975. - 584 с.

336. The low-temperature heat capacity and ideal gas thermodynamic properties of isobutyl tert-butyl ether / A. I. Druzhinina, O. V. Dorofeeva, R. M. Varushchenko, E. L. Krasnykh // J. Chem. Thermodyn. - 2006. - V. 38. - P. 10-19.

337. Маккей, К. Водородные соединения металлов / К. Маккей. – М.: Мир, 1968. - 244 с.

338. Барнард, А. Теоретические основы неорганической химии / А. барнард. - М.: Мир, 1968. - 361 с.

339. Дюерфель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дюерфель. - М.: Мир, 1969. - 248 с.
340. Уэнланд, У. Термические методы анализа / У. Уэнланд. - М.: Мир, 1978. - 526 с.
341. Моделирование закономерностей изменения термодинамических свойств борогидридов лантаноидов / А. Бадалов, Ф. А. Хамидов, Д. Т. Исозода [и др.] // Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2021. - № 4 (185). – С. 60-65. ISSN 0002-3485.
342. Третьяков, Ю. Д. Неорганическая химия: - Т. 2: Химия непереходных элементов: Учебник для студентов вузов / Ю. Д. Третьяков. – М.: Академия, 2004. – 368 с.
343. Азизов, О. А. Получение энергоёмких веществ из местных алюмосиликатных руд / Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2022. - № 3(188) – С.113-118.
344. Энергия кристаллической решётки комплексных тетрагидridoалюминатов лантаноидов / Б. А. Гафуров, И. У. Мирсаидов, А. Бадалов [и др.] // Республиканская конференция «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе, ТТУ, 2011. – С. 20-27.
345. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. - М.: Мир, 1969. - Т. 3. - 494 с.
346. Сиенко, М. Структурная неорганическая химия / М. Сиенко, Р. Плейн, Р. Хестер. - М.: Мир, 1968. – 344 с.
347. Эмели, Дж. Элементы / Дж. Эмели / Пер. с англ. - М.: Мир, 1993. – 256 с.
348. Тсюан, Тсзингжи. Энергия кристаллической решётки лантаноидов / Тсюан Тсзингжи, Э. Додхоев, А. Б. Бадалов // IX Международная теплофизическая школа «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделий». – Душанбе, 2014. – С. 263-268.
349. Соловьев, М. Е. Компьютерная химия / М. Е. Соловьев, М. М. Соловьев. – М.: Солон-Пресс, 2005. - 536 с.

350. Вульфсон, Н. С. Масс-спектрометрия органических соединений / Н. С. Вульфсон, В. Г. Заикин, А. И. Микая. - М.: Химия, 1986.

351. 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». - Copenhagen, Denmark, 2021.

352. Системный анализ термодинамических свойств бинарных гидридов s-элементов, лантаноидов (II) и моделирование закономерности их изменения / Ф. А. Хамидов, М. Ю. Акрамов, Д. Н. Эшов, А. Бадалов / Известия НАН Таджикистана. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. – 2022. - № 1 (186). – С. 78-87. ISSN 2791-2337.

ПРИЛОЖЕНИЯ