

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
АГЕНТСТВО ПО ЯДЕРНОЙ И РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ**

На правах рукописи
УДК 546.621



АЗИЗОВ Олимджон Азизович

**ПОЛУЧЕНИЕ БОРОГИДРИДОВ, АЛЮМОГИДРИДОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ
ИЗ МИНЕРАЛЬНЫХ РУД ТАДЖИКИСТАНА И
ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности
05.17.01 – Технология неорганических веществ**

Работа выполнена в научно-исследовательском отделе Агентства по ядерной и радиационной безопасности Национальной академии наук Таджикистана.

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент,
директор Агентства по ядерной и радиационной
безопасности Национальной академии наук
Таджикистана
Мирсаидзода Илхом

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент, заведующий
кафедрой высокомолекулярных соединений и
химической технологии Таджикского
национального университета
Самихов Шонавруз Рахимович

доктор химических наук, профессор кафедры
фармацевтической и токсикологической химии
Таджикского государственного медицинского
университета им. Абуали ибни Сино
Раджабов Умарали

Ведущая организация: Таджикский государственный педагогический
университет им. С. Айни

Защита состоится “25” ноября 2020 года в 11⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета 6Д.КОА-007 при Институте химии им. В.И.Никитина
НАНТ по адресу: 734063, г.Душанбе, ул.Айни 299/2, e-mail: z.r.obidov@rambler.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке и на сайте
Института химии им. В.И.Никитина НАНТ. www.chemistry.tj

Автореферат разослан «__» _____ 2020 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Махкамов Х.К.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и необходимость проведения исследования. Наиболее интересной и перспективной областью современной технологии является химия и технология соединений бора и алюминия.

Борогидриды и алюмогидриды металлов являются носителями водорода и обладают достаточно высокой реакционной способностью. В самом борогидриде лития, к примеру, присутствует 18% гидридного водорода.

В процессах полимеризации и получении полупроводников, а также пленочного покрытия борогидриды и алюмогидриды металлов используются, как источники водорода, катализаторы и активные восстановители.

Значительная энергоёмкость борогидридов и алюмогидридов легких металлов позволяет использовать их в качестве компонентов твердого ракетного топлива. Борогидриды и алюмогидриды металлов являются носителями ЭН₄-группы (где Э = В, Al), и применяются для получения бороводородов, карборанов, соединений, AlH₃, содержащих полиэдрические и полигидридоборатные гидридные анионы, а также для легирования бором металлических поверхностей.

В химии и анализе, боро- и алюмогидриды щелочных металлов стали основными реагентами, и на сегодняшний день получение боро- и алюмогидридов лития и натрия освоено в производственных масштабах.

Для получения боро- и алюмогидридов металлов требуются традиционно дорогостоящие реагенты, и процесс получения является трудоемким.

В настоящей работе с целью удешевления процесса получения боро- и алюмогидридов щелочных металлов, и гидроксида алюминия предложено получение исходных реагентов – хлоридов бора (BCl₃) и алюминия (AlCl₃) непосредственно из боросиликатных и алюмосиликатных руд путём хлорирования, что позволило далее получить боро- и алюмо-гидриды щелочных металлов и гидроксида алюминия.

Борогидриды щелочных металлов являются, несомненно, интересными соединениями, как носители свойств электроотрицательного водорода со всеми его качествами: энергичным реагированием с водой, с веществами, содержащими гидроксильные группы, способностью восстанавливать неорганические и органические соединения.

Степень изученности научной проблемы. В литературе широко описаны методы синтеза борогидридов металлов, очистка и физико-химические свойства Mⁿ(BH₄)_n. С целью выбора условий практического использования борогидридов металлов широко исследованы термическая стабильность и термодинамические свойства Mⁿ(BH₄)_n.

Большое внимание в литературе уделяется химическим свойствам борогидридов щелочных металлов: реакции гидролиза, сольватации, обменного разложения, восстановления неорганических и органических веществ.

В литературе также приведены таблицы растворимости MBH₄ в различных неорганических и органических растворителях, образования сольватов, рассмотрены электрохимические свойства – электролиз, полярографическое поведение в водных и неводных средах.

Борогидриды щелочных металлов широко используются: для получения

водорода, диборана и других бороводородов; получения боридов металлов; борогидридов переходных металлов и летучих гидридов; получения коллоидных систем; синтеза полиэдрических борогидридных соединений; в процессе металлизации поверхностей металлов, керамики и пластиков; в топливных элементах; восстановлении красителей при окрашивании, отбелке мехов и др.

Как активный восстановитель и катализатор в процессах полимеризации превращения функциональных групп органических соединений, MBH_4 широко применяется при получении полупроводников, в аналитической химии для качественного и количественного анализа анионов и катионов.

Значительная энергоёмкость обуславливает возможности применения MBH_4 в качестве компонента твёрдого ракетного топлива.

Алюмогидриды щелочных металлов - MAiH_4 широко используются в различных областях техники. Легко гидролизующийся MAiH_4 используется для определения воды, гидроксидов и других видов подвижного водорода в различных органических соединениях. MAiH_4 употребляется для получения синтеза других комплексных гидридов, покрытий, топливных элементов, полимеров на основе гидридов, и др.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Целью исследования является исследование и развитие способов получения боро- и алюмогидридов щелочных металлов (ЩМ) непосредственно из борсодержащих и алюмосиликатных руд, способом хлорирования с итоговой взаимосвязью между хлоридами бора (BCl_3) и алюминия (AlCl_3) с бинарными гидридами и синтез гидроксида алюминия механохимическим путем.

Разработка модельного синтеза гидроксида алюминия через бинарные гидриды щелочноземельных металлов (ЩЗМ).

Объекты исследования. Объектом исследования является получение боро- и алюмогидридов ЩМ, путем хлорированием борсодержащих руд, данбуритов месторождения Ак-Архара, и аргиллитов Чашма-Санга и каолиновых глин Зидды. Исследование процесса взаимодействия хлоридов бора и алюминия с бинарными гидридами и синтез гидроксида алюминия механохимическим методом.

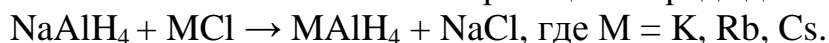
Предмет исследования. Переработка боро- и алюмосодержащих руд Таджикистана для получения боро- и алюмогидридов ЩМ. Разработка эффективных способов получения гидроксида алюминия.

Задачи исследования:

-изучение процесса хлорирования боро- и алюмосиликатных руд с целью получения исходных хлоридов бора и алюминия;

-получение борогидридов щелочных металлов взаимодействием гидроксида лития или натрия со смесью BF_3 и BCl_3 , нахождение условий образования борогидридов ЩМ;

-получение тяжёлых алюмогидридов щелочных металлов – калия, рубидия и цезия с использованием обменной реакции в среде диглима:



-очистка алюмогидридов калия, рубидия и цезия высокой степени чистоты из

диглимовых растворов и определение плотностей алюмогидридов;

-изучение взаимодействия алюмогидридов натрия с $AlCl_3$ механохимическим методом и получение образцов AlH_3 ;

-термодинамическое обоснование процессов получения боро- и алюмогидридов ЦМ, установление закономерности их изменения в зависимости от природы металлов.

Методы исследования. Физико-химические исследования сырья и продуктов его переработки проведены с применением современных методов и оборудования, рентгенофазового анализа (РФА), ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасной спектроскопии (ИК). Применялся механохимический метод с использованием шаровой мельницы и химические методы анализа. Разработан модельный синтез гидрида алюминия через бинарные гидриды ЦМ с аутоиницированием. Составлен термодинамический анализ характеристик боро- и алюмогидридов ЦМ. Проведено математическое моделирование процесса получения комплексных гидридных соединений ЦМ.

Отрасль исследования. Диссертационная работа соответствует отрасли технологии неорганических веществ: разработка способов получения гидридных соединений – боро- и алюмогидридов щелочных и щелочноземельных металлов.

Этапы исследования:

- получение хлоридов бора и алюминия из данбуритов и аргаллитов и каолиновых глин Таджикистана;

- получение и изучение свойств борогидрида лития, алюмогидридов натрия, калия, рубидия и цезия;

-разработка механохимического метода получения гидрида алюминия и составление принципиальной технологической схемы;

- системный анализ термодинамических свойств бинарных гидридов щелочных металлов, установление закономерности изменения свойств и составление их математической модели.

Основная информационная и экспериментальная база. Физико-химические исследование сырья и продуктов их переработки проводены с применением современных методов и оборудование, рентгенофазовый анализ (РФА), ядерномагнитный резонанс (ЯМР), инфракрасный спектроскопия (ИК), механохимический метод с использованием шаровой мельнице и химические методы анализа.

Достоверность диссертационных результатов. Состав, степень чистоты и структура полученных гидридных соединений ЦМ установлены применением прецизионных методов анализа. Разработанный модельный синтез позволяет автоматизировать процесс получения гидрида алюминия через гидриды ЦМ с высоким выходом продукта.

Расчёт термодинамических характеристик гидридных соединений и статистическая обработка модельного синтеза гидрида алюминия осуществлены с использованием компьютерных программ “MICROSOFT OFFICE и MATLAB.

Научная новизна исследования заключается в разработке:

- процесса хлорирования боросодержащих и алюмосиликатных руд

Таджикистана для получения хлоридов бора и алюминия;

- технологических основ получения боро- и алюмогидридов лития и натрия из хлоридов бора, и алюминия;

- модельного синтеза гидрида алюминия с использованием бинарных гидридов ЩЗМ механохимическим методом;

- принципиальной технологической схемы синтеза боро- и алюмогидридов щелочных металлов;

- в определение оптимальных условий процесса синтеза алюмогидридов калия, цезия и рубидия;

- термодинамического обоснования процессов получения боро-, алюмогидридов ЩМ, закономерностей изменения термодинамических характеристик процессов в зависимости от природы металлов и их математической модели.

Теоретическая ценность исследования заключается в разработке теоретических основ хлорной переработки местных боро- и алюмосиликатных руд для получения комплексных гидридов ЩМ, программированного синтеза гидрида алюминия взаимодействием алюмогидридов натрия и ЩЗМ, модельного его синтеза через бинарные гидриды ЩЗМ. Проведено термодинамическое обоснование процессов получения боро-, алюмогидридов ЩМ с указанием роли энтальпийных и энтропийных факторов.

Практическая ценность исследования. Получены хлориды бора и алюминия путём прямого хлорирования из местных боро- и алюмосиликатных руд Таджикистана с последующим использованием их для получения боро- и алюмогидридов ЩМ. Предложены принципиальные технологические схемы синтеза борогидридов лития и натрия. Разработан программированный способ синтеза гидрида алюминия механохимическим методом.

Полученные термодинамические характеристики носят справочный характер и пополнят банк термодинамических величин.

Получен 3 патентов Республики Таджикистан.

Положения, выносимые на защиту:

- технологические основы условий синтеза исходных хлоридов бора и алюминия из боро- и алюмосиликатных руд;
- технологические основы синтеза борогидридов и алюмогидридов лития и натрия из хлоридов бора, и алюминия;
- синтез и особенности очистки алюмогидридов калия, рубидия, цезия и определение их плотности;
- программированный синтез гидрида алюминия с использованием бинарных гидридов ЩЗМ;
- разработка принципиальных технологических схем синтеза боро- и алюмогидридов щелочных металлов;
- термодинамическое обоснование процессов получения боро- и алюмогидридов ЩМ, установление закономерности их изменения в зависимости от природы металлов.

Личный вклад соискателя. Автором диссертационной работы сформулированы цели и задачи исследования, проведены анализ литературных данных по теме,

интерпретация и обработка экспериментальных результатов, сформулированы выводы. Все экспериментальные данные, включенные в диссертацию, получены лично соискателем или при его непосредственном участии, оформлены в виде публикаций.

Апробация диссертации и информация об использовании её результатов. Основные результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на следующих научных конференциях:

- международные: Международная научно-практическая конференция «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан» (Душанбе, 2018); Международная конференция «Актуальные проблемы современной физики» (Душанбе, 2018); VIII Международная конференция «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2019); Международная конференция ТТУ (Душанбе, 2019).

- республиканские: XIII Нумановские чтения «Достижения химической науки за 25 лет Государственной независимости Республики Таджикистан» (Душанбе, 2016); XIV Нумановские чтения «Вклад молодых учёных в развитие химической науки» (Душанбе, 2017); конференция «Современные проблемы математики и её приложений» (Душанбе, 2018); XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» (Душанбе, 2019).

Опубликование результатов диссертации. По теме диссертации были опубликованы 14 работ, 2 из которых статьи в журналах, вошедшие в реестр ВАКа при Президенте Республики Таджикистан, 2 статей в международных журналах и 10 в материалах конференций международного и республиканского уровней. Получен 3 патента Республики Таджикистан.

Структура и объём диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав, заключения, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация изложена на 136 страницах компьютерного набора, включая 11 таблиц, 40 рисунков и 188 наименований литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе рассмотрены литературные источники по получению и свойствам боро- и алюмогидридов металлов и гидрида алюминия. Рассматривается получение борогидридов s, d- и 4f-элементов, физико-химические свойства алюмогидридов щелочных металлов, получение алюмогидридов щёлочноземельных металлов и их некоторых свойства, а также приводятся свойства гидрида алюминия и способы его получения.

ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ, СИНТЕЗ БОРОГИДРИДОВ И АЛЮМОГИДРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Получение трёххлористого бора из боросиликатных руд. На рисунке 1 приведена схема установки для изучения процесса хлорирования данбурита Ак-Архара. Процесс хлорирования состоит из двух этапов, на первом этапе проводится хлорирование при 400-500°C с целью удаления железосодержащих соединений. Перед хлорированием исходное сырьё подвергали обжигу при 600-

700°C, затем руду помещали в реактор для хлорирования.

В таблице 1 приводится химический состав боросиликатного сырья. Главными рудообразующими минералами породы данбурита являются: данбурит, датолит, аксинит, гидроборацит, гранат, пироксены, гидрослюда, монтморил-лонит, кальцит и кварц. Пустая порода представлена гипсом, карбонатами кальция, глинистыми минералами (гидрослюда, монтмориллонит) и кварцем.

На первом этапе проводили процесс хлорирования при 600-700°C в течение 120 минут для удаления ионов железа. Для полного удаления ионов железа в процесс добавляли до 30% восстановитель (уголь) от веса навески.

Таблица 1 - Химический состав данбурита месторождения Ак-Архар

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

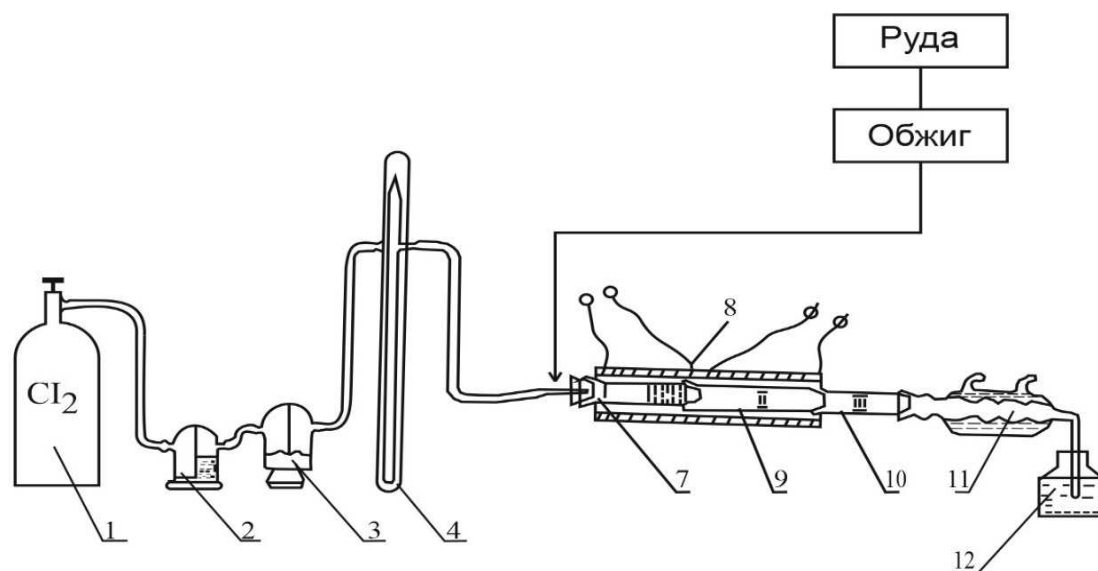


Рисунок 1- Схема установки для изучения низкотемпературного хлорирования данбуритов месторождения Ак-Архар (1 – баллон с хлором; 2 – склянка Тищенко для жидких поглотителей (H₂SO₄ конц.); 3 – склянка Тищенко для твердых поглотителей; 4 – реометр; 5 – руда; 6 – печь для обжига); 7 – реактор; 8 – электрическая печь; 9 – термопара; 10 – двухсекционная печь; 11 – холодильник; 12 – поглотитель с 10% раствором щелочи (NaOH))

Оптимальными параметрами процесса хлорирования обожжённого борного сырья с получением оксида Fe₂O₃ являются: температура процесса - 600°C, длительность процесса – 110 мин, содержание восстановителя в шихте 30%.

После удаления ионов железа проводили второй этап процесса хлорирования с целью получения BCl₃. В схеме вместо поглотителя помещали сосуд с органическим растворителем (диэтиловый эфир или тетрагидрофуран). Установка для получения трёххлористого бора состоит из следующих частей: баллон с

хлором, склянка Тищенко для жидких поглотителей, реактор, термопара, холодильник, поглотитель с органическим растворителем.

Оптимальными параметрами для процесса хлорирования обожжённого борного сырья с получением оксида B_2O_3 являются: температура процесса - $900^\circ C$, длительность процесса – 100 мин, содержание восстановителя в шихте 30%.

Получение эфирата хлористого алюминия из аргиллитов и каолиновых глин. При хлорировании аргиллитов и каолиновых глин легко можно получить эфират хлористого алюминия – $AlCl_3 \cdot Et_2O$, так как при воздействии температур $800-900^\circ C$ хлористый алюминий возгоняется в присутствии восстановителя – угля. Для получения чистого эфирата предварительно из руды необходимо удалить соединения железа.

Для получения эфирата хлористого алюминия использованы аргиллиты и каолиновые глины – местные сырьевые руды Таджикистана, которые являются доступным минеральным сырьём. Источник хлора также имеется в Таджикистане.

Процесс получения эфирата $AlCl_3$ проводился на модернизированной нами установке, представленной на рисунке 1.

Для получения эфирата $AlCl_3$ алюмосиликатную руду (аргиллиты, каолины) предварительно подвергают обжигу и затем обрабатывают минеральными кислотами (HCl , H_2SO_4) для удаления соединений железа, затем руда помещается в реактор для хлорирования. Хлорирование проводим при температуре $800-1000^\circ C$, содержание восстановителя (угля) в шихте (30%). Размер частиц алюмосиликатной руды и угля 0,1 мм.

Получение эфирата хлористого алюминия ($AlCl_3 \cdot Et_2O$) выгодно отличается от других методов, так как $AlCl_3 \cdot Et_2O$ получают непосредственно взаимодействием хлора с алюмосиликатной рудой, предварительно удаляя из руды ионы железа. Эфирный раствор $AlCl_3$ был анализирован на содержание алюминия и хлора.

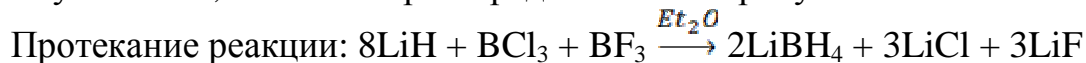
Таким образом, показан эффективный метод получения эфирата хлористого алюминия для получения алюмогидридов металлов и гидрида алюминия.

По указанной методике также получены растворы $AlCl_3$ в тетрагидрофуране для получения алюмогидридов натрия.

В работе использовали следующие методы анализа: комплексометрия (определение алюминия), пламенная фотометрия (определение щелочного металла), йодо- и газометрия (определение гидридного водорода) аргентометрия (определение хлора).

Получение борогидридов щелочных металлов. Получение борогидрида лития. Синтез борогидрида лития осуществлён с применением эфирата трёххлористого бора – BCl_3 и эфирата трёхфтористого бора BF_3 и гидрида лития.

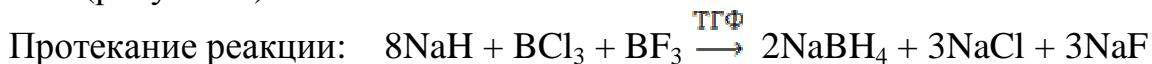
Процесс синтеза и кристаллизации $LiBH_4$ осуществлён на экспериментальной установке, схема которой представлена на рисунке 2.



обусловлено энергией сольватации $LiBH_4$ и благоприятными отношениями растворимости BCl_3 , BF_3 и $LiBH_4$, хорошо растворимых в эфире. Гидрид лития (х.ч.) анализировали на содержание гидридного водорода и лития.

После синтеза LiBH_4 в реакторе, определяли содержание хлора в растворе. При отсутствии хлора раствор перекачивали в реактор (2) для кристаллизации LiBH_4 . Процесс кристаллизации проводили с добавлением бензола. В типичном опыте брали 10 г LiH и эфирный раствор с содержанием 100 г $\text{BCl}_3 \cdot \text{BF}_3$. Получено 103,5 г $\text{LiBH}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

Получение борогидрида натрия. Для синтеза борогидрида натрия необходим тетрагидрофурановый раствор хлорида алюминия - $\text{AlCl}_3 \cdot \text{ТГФ}$ и лабораторная установка (рисунок 2).



также обусловлено энергией сольватации NaBH_4 + и благоприятными отношениями растворимости BCl_3 , BF_3 и NaBH_4 в тетрагидрофуране (ТГФ).

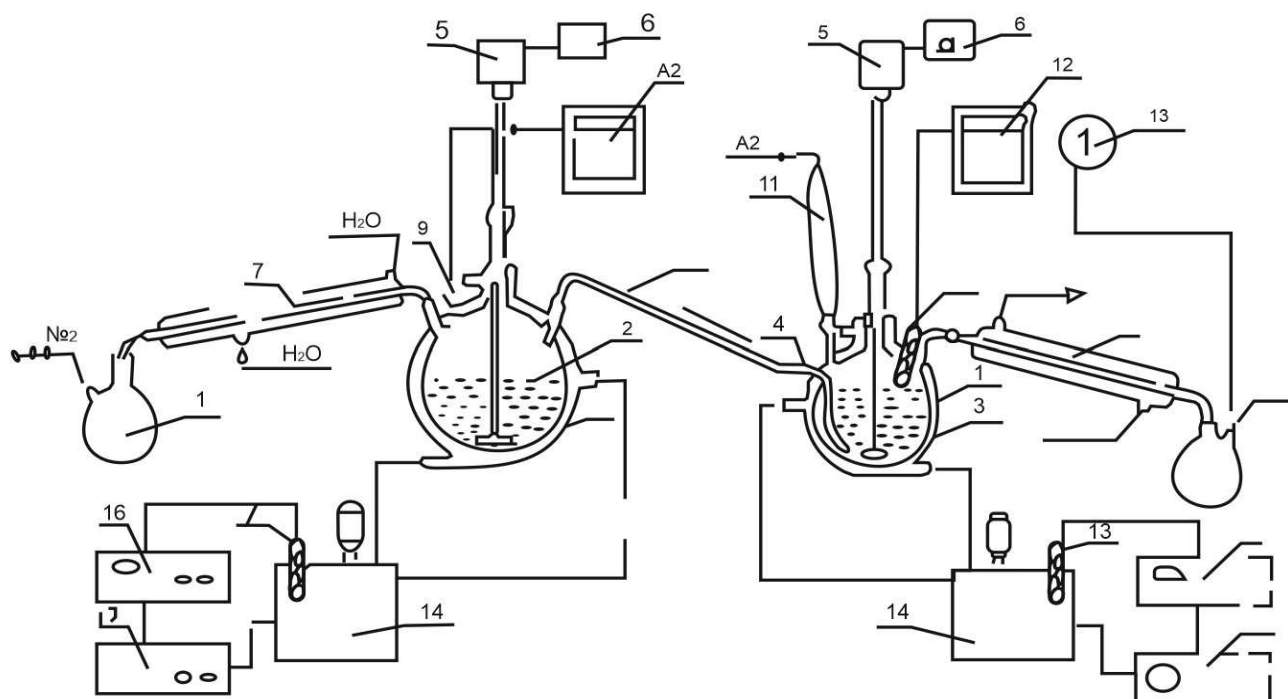


Рисунок 2 – Схема лабораторной установки для синтеза и кристаллизации гидрида алюминия (1- реактор синтеза; 2 – кристаллизатор; 3 – рубашка; 4 – сифон; 5 – перемешивающее устройство; 6 – регулятор числа оборотов; 7 – прямой холодильник; 8- приёмная колба; 9 – термометр сопротивления; 10 – самопишущий мост КСМ-4; 11 – капельная воронка; 12 – тефлоновая трубка; 13 – манометр; 14 – термостат; 15 – термометр сопротивления; 16 – терморегулятор БТ-71; 17 – блок программирования температуры БПТ-71

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

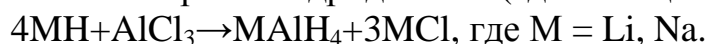
Получение алюмогидридов щелочных металлов

В разработанном нами методе AlCl_3 получают непосредственно из алюмо-

силикатных руд Таджикистана, которые являются доступным минеральным сырьём. Источники хлора также имеются в Таджикистане.

Процесс получения безводного хлористого алюминия проводят на установке, описанной на рисунке 2. Для получения исходного реагента - $AlCl_3$ алюмосиликатная руда обрабатывается минеральными кислотами для удаления железа из руды. Затем руда помещается в реактор, где смешивается с восстановителем (углём) для получения исходного безводного $AlCl_3$ при $800-900^\circ C$.

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



Задачей предложенного метода является создание нового способа получения алюмогидридов металлов при взаимодействии с $AlCl_3$ непосредственно из алюмосиликатных руд в процессе хлорирования. Кроме того, поставленная задача достигается использованием местных сырьевых материалов Таджикистана. В процессе синтеза алюмогидридов металлов добавляется в качестве инициатора 0,5-1,0 г сольвата гидроксида алюминия. Выход $LiAlH_4$ составляет от 91,5 до 93%.

Синтез и очистка тяжёлых алюмогидридов металлов (калия, рубидия и цезия)

Бинарные гидриды калия, рубидия и цезия (МН) труднодоступны для синтеза их алюмогидридов, поэтому мы использовали хлориды указанных металлов MCl , где $M = K, Rb, Cs$.

Синтез алюмогидридов K, Rb, Cs проводили в среде диглима по реакции обмена: $NaAlH_4 + MCl = MAlH_4 + NaCl$. Диглим (диметиловый эфир диэтиленгликоля) – единственный доступный растворитель для указанных гидридов.

Технические алюмогидриды K, Rb, Cs , полученные путём обмена алюмогидрида натрия с хлоридами K, Rb, Cs в условиях образования $NaAlH_4$ в расплаве, очищали от его следов обработкой ТГФ, затем промывали пентаном и сушили.

Методика получения чистых алюмогидридов калия, рубидия и цезия состояла в получении полностью осветлённых совершенно прозрачных диглимовых растворов с последующей высокотемпературной кристаллизацией с образованием крупных кристаллов. Кристаллы $MAlH_4$ получали в два этапа. I этап - получение прозрачных растворов алюмогидридов K, Rb, Cs . II этап – кристаллизация $MAlH_4$.

Измельчённые в порошок технические $MAlH_4$ растворяли в очищенном от перекисей и влаги диглиме из расчёта 10 г вещества на 100 мл растворителя. Порошки алюмогидридов постепенно присыпали при энергичном перемешивании к диглиму в условиях, исключающих доступ воздуха.

Для растворения использовали снабжённую мешалкой трехгорлую колбу. После 20-25 минутного перемешивания содержимое колбы переводили в отстойник, где оставляли на 1-2 часа. Затем раствор центрифугировали со скоростью 3-4 тысячи оборотов в минуту. При этом раствор осветляется за 15-20 минут и легко декантируется с хорошо уплотнённого осадка.

Совершенно прозрачный раствор алюмогидридов калия, рубидия или цезия подаётся в кристаллизатор, которым может служить соединённая с ловушкой и вакуум-насосом круглодонная колба. Колбу нагревали на масляной бане до $100^\circ C$,

при охлаждении ловушки до -78°C . В системе создавали вакуум до 10^{-2} мм рт. ст.

Кристаллизацию прекращали после упаривания раствора до 1/4 исходного объёма. Большая степень упаривания допустима лишь в случае чуть желтоватого, прозрачного маточника. По окончании кристаллизации содержимое колбы охлаждали, кристаллы отделяли от маточника декантацией и промывали их ТГФ при перемешивании. Кристаллы переносили на неплотный стеклянный фильтр №1, отфильтровывали и трижды, при хорошем перемешивании, промывали ТГФ-ом.

Полученные крупнокристаллические препараты алюмогидридов калия, рубидия или цезия сушили на фильтре 10-15 минут в вакууме до приобретения ими сыпучести и затем пересыпали в ёмкость для окончательной сушки. Сушку вели при постепенном повышении температуры до 120°C в течение 1-1.5 часа в вакууме. В полученном веществе определяли содержание гидридного водорода, алюминия и в отдельных случаях - щелочного металла. Выделенные крупнокристаллические препараты алюмогидридов калия, рубидия, цезия имеют высокую степень чистоты и представляют собой хорошо сформированные, блестящие кристаллы в виде ромбоэдров в случае KAlH_4 , RbAlH_4 или октаэдров в случае CsAlH_4 . Предложенная методика очистки алюмогидридов калия, рубидия, цезия позволяет получить крупнокристаллические вещества высокой степени чистоты, более 99% (таблица 2).

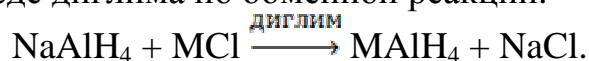
Таблица 2 - Опыты выделения и очистки тетрагидridoалюминатов калия, рубидия и цезия

MAlH_4		KAlH_4	KAlH_4	KAlH_4	RbAlH_4	CsAlH_4	
MAlH ₄ техни- ческий, г		43.3	48.2	39.8	58.1	46.2	
Диглим, мл		400	400	400	550	400	
Жидкость для промывания		эфир	бензол	ТГФ	ТГФ	ТГФ	
Вид кристаллов		непрозрач- ные	полупрозрач- ные	(Ромбоэдр) прозрачные	(Ромбоэдр)	(Октаэдр)	
MAlH ₄ , г		22.8	21.1	20.6	28.3	26.2	
анализ	H ₂	(Н)	5.72	5.72	5.74	3.43	2.43
		(В)	5.75	5.75	5.75	3.46	2.46
	Al	(Н)	38.05	38.18	38.20	23.02	16.35
		(В)	38.48	38.48	38.48	23.16	16.46
	M	(Н)	55.38	55.32	55.46	-	-
		(В)	55.77	55.77	55.77	73.38	81.08

Примечание: ((P) – ромбоэдрические; (O) – октаэдрические; (H) - найдено; (B) – вычислено).

Определение плотности алюмогидридов калия, рубидия и цезия

Плотности алюмогидридов калия, рубидия и цезия – MAlH_4 (где M – K, Rb, Cs) определены методом пикнометрии. Алюмогидриды калия, рубидия и цезия получали в среде диглима по обменной реакции:



Определение плотности производили методом жидкостной пикнометрии с использованием в качестве рабочей жидкости толуола, высушенного над

металлическим натрием с последующей перегонкой над LiAlH_4 .

Для работы использовали пикнометр капиллярного типа. Конструкция пикнометра позволяла практически полностью исключить контакт жидкости, а, следовательно, и анализируемого вещества с парами воды и воздухом. Меткой в пикнометре служил верхний край капилляра. Заполнение капилляра проводилось при температуре ниже температуры термостатирования (20°C) с тем, чтобы к концу термостатирования капилляр был полностью заполнен жидкостью. Выступающую на поверхность капилляра каплю жидкости осторожно (тоже при температуре ниже 20°C) снимали фильтровальной бумагой.

Определение плотности алюмогидридов проводили по стандартной методике определения плотности сыпучих тел. После взвешивания пикнометров определяли их водные числа, затем плотность толуола. Навески порошков алюмогидридов металлов вводили в пикнометры в сухой камере. Там же вещество покрывали рабочей жидкостью, после чего пикнометры вакуумировали до прекращения выделения воздуха, адсорбированного порошком гидрида. Затем пикнометры доверху заполняли рабочей жидкостью, термостатировали и, после доведения уровня жидкости до метки, взвешивали. Термостатирование осуществлено при 20°C . Из полученных данных вычисляли величины плотности алюмогидридов по формуле:

$$d = \frac{(g_1 - g)d_{\text{H}_2\text{O}}^{20}(g_3 - g)}{(g_3 - g_4 + g_1 - g_2)(g_3 - g_4)}$$

где: d – плотность исследуемого вещества, $\text{г}/\text{см}^3$; $d_{\text{H}_2\text{O}}^{20}$ – плотность воды при 20°C , $\text{г}/\text{см}^3$; g – вес пустого пикнометра, г ; g_1 – вес пикнометра с водой, г ; g_2 – вес пикнометра с толуолом, г ; g_3 – вес пикнометра с гидридом, г ; g_4 – вес пикнометра с гидридом и толуолом, г .

Результаты измерений приводятся в таблице 3.

Таблица 3 - Определение плотностей алюмогидридов калия, рубидия и цезия методом жидкостной пикнометрии при 20°C

Исследуемое вещество	KAlH_4	RbAlH_4	CsAlH_4
Рабочая жидкость	Толуол		
Вес пикнометра, г	22.2944	22.2944	22.2944
	19.7735	19.7735	19.7735
Водное число	11.5440	11.5440	11.5440
	10.0810	10.0810	10.0810
Вес пикнометра с жидкостью, г	31.3437	31.3437	31.3437
	28.5353	28.5353	28.5353
Плотность толуола, $\text{г}/\text{см}^3$	0.8705	0.8705	0.8705
	0.8688	0.8688	0.8688
Навеска гидрида, г	1.1598	2.4586	1.5002
	0.3372	1.2828	1.8465
Вес пикнометра с жидкостью и навеской, г	31.7325	32.6573	32.2841
	28.6373	29.2209	29.6814
Плотность гидрида, $\text{г}/\text{см}^3$	1.325	1.867	2.332
	1.246	1.864	2.301
Средняя плотность	1.285 ± 0.04	1.8665 ± 0.00	2.316 ± 0.016

Найденные значения плотностей алюмогидридов калия, рубидия и цезия, содержащих свыше 99% основного вещества, составляют: для KAlH_4 – 1.285 г/см³; RbAlH_4 – 1.866 г/см³; CsAlH_4 – 2.317 г/см³.

Разработка принципиальных технологических схем получения борогидридов и алюмогидридов щелочных металлов

Способ получения борогидридов и алюмогидридов металлов непосредственно из руд состоит из стадии получения исходных хлоридов бора и алюминия, с последующим получением комплексных гидридов металлов.

Органические растворы AlCl_3 также получены из алюмосиликатных руд по методу, как и в случае получения BCl_3 . После получения AlCl_3 проводили синтез алюмогидридов металлов. Исходя из оптимальных параметров, синтезированы образцы NaAlH_4 в среде ТГФ. На основании оптимальных параметров получения хлоридов бора и алюминия осуществлён синтез MBH_4 и MAlH_4 .

Разработаны принципиальные технологические схемы получения комплексных гидридов бора и алюминия (рисунки 3, 4).

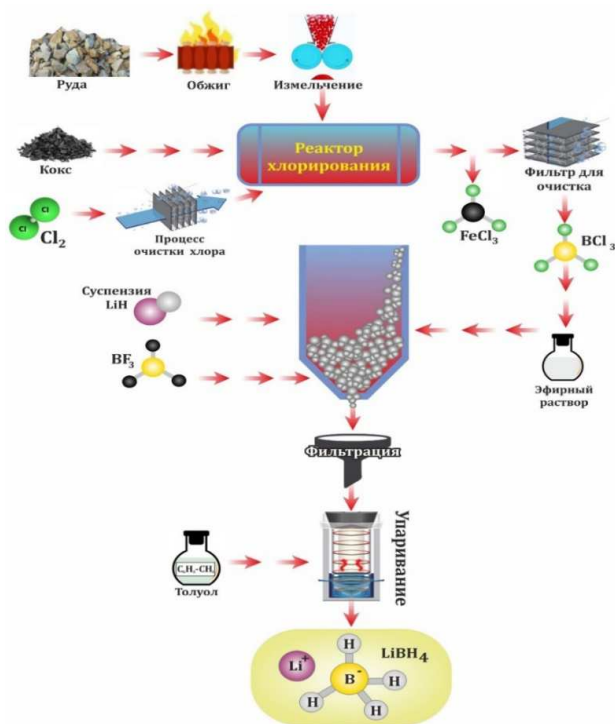


Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема получения борогидрида лития.

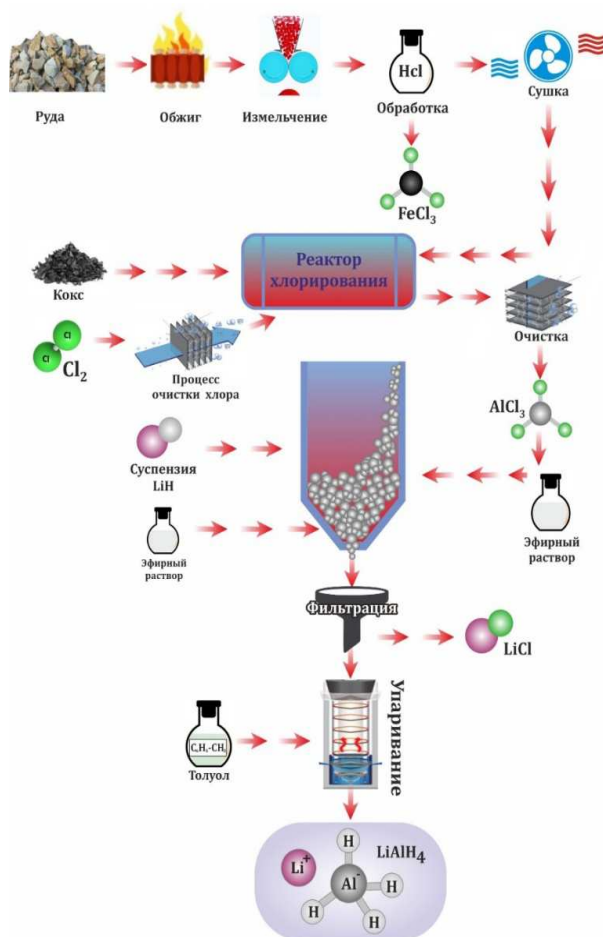


Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема получения алюмогидрида лития.

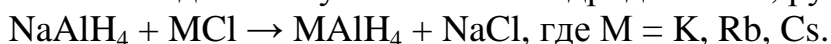
На рисунке 3 представлена технологическая цепочка получения борогидрида лития, которая состоит из стадий: получение эфирата трёххлористого бора путем

удаления соединений железа и получение раствора BCl_3 . Затем полученный раствор BCl_3 используют для получения LiBH_4 во второй стадии процесса. В реактор для синтеза LiBH_4 добавляют BF_3 и катализатор, суспензию LiH , после синтеза раствор фильтруют и упаривают с добавлением толуола для получения несольватированного LiBH_4 .

На рисунке 4 представлена технологическая цепочка получения эфирата AlCl_3 для синтеза LiAlH_4 . Этот процесс также состоит из двух стадий:

- получение исходного вещества AlCl_3 из руды;
- синтез алюмогидрида щелочного металла.

По данной технологической схеме получен также NaAlH_4 в среде ТГФ. Из-за трудности получения бинарных гидридов калия, рубидия и цезия, нами по известной методике получены алюмогидриды калия, рубидия и цезия по реакции:



Используя исходные алюмогидриды металлов, нами разработан механохимический метод синтеза гидрида алюминия – компонента твёрдого ракетного топлива, а также разработан модельный синтез гидрида алюминия через гидрид кальция.

ГЛАВА 3. СИНТЕЗ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРИДОВ

Учитывая относительную дешевизну NaAlH_4 и $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$, нами для синтеза AlH_3 были использованы указанные алюмогидриды. Хлорид алюминия (AlCl_3), получен непосредственно из алюмосиликатных руд.

Преимущество метода заключается в том, что используется дешёвый алюмогидрид натрия вместо алюмогидрида лития, а также исключается применение токсичных растворителей.

Для получения гидрида алюминия механохимическим методом без участия растворителей использованы твёрдые алюмогидрид натрия и хлористый алюминий, синтез осуществлён на планетарной шаровой и центробежной мельницах.

Установлено, что в синтезе AlH_3 планетарная или центробежная мельницы способствуют интенсивному перемешиванию реагентов. Реакция протекает без участия растворителя с высокой скоростью - за 10-30 мин, выход конечного продукта близок к количественному выходу.

Процесс синтеза проводится в атмосфере инертного газа, включая загрузку реакторов, обработку на центробежной мельнице реакционных смесей, а также подготовку образцов для исследования. Смесь алюмогидрид натрия (NaAlH_4) с хлоридами алюминия перемешивают 10-20 минут механохимическим методом.

Показано, что реакция NaAlH_4 с AlCl_3 протекает в течение 10-20 мин с количественным выходом 81-82% AlH_3 , при достаточно интенсивном перемешивании.

Преимущество предложенного способа по сравнению с известными состоит в том, что используют дешёвый алюмогидрид натрия вместо алюмогидрида лития, а

также исключается применение токсичных растворителей.

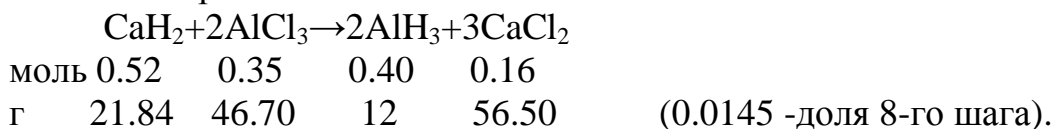
Смесь AlH_3 со следами алюмогидридов натрия и кальция обрабатывали эфиром и из эфирного раствора по традиционной методике получали несольватированный гидрид алюминия.

Модельный синтез гидрида алюминия через бинарные гидриды щёлочноземельных металлов с аутоиницированием

Принцип модельного способа синтеза водородных соединений алюминия через MH_2 (где М – Ca, Sr, Ba) и AlCl_3 состоит в иницировании процесса AlH_3 с частью гидрида металла и последующем раздельном постадийном дозировании реагентов AlCl_3 и MH_2 .

Процесс ведут с обеспечением на каждой стадии повышенной концентрации AlH_3 (15-60 г/л) и его избытке ($\text{MH}_2:\text{AlH}_3 = 1:1.05\div 1.3$). Количество дозируемых реагентов подчиняется при этом обобщённой модели, включающей степенные полиномы (таблица 4). На основе этой модели создана общая математическая программа, вычислены количества используемого в синтезе гидрида металла и AlCl_3 для 16-18 стадий (шагов) процесса. Составлена рабочая программа синтеза алюмогидридов кальция, стронция, бария и гидрида алюминия через CaH_2 и AlCl_3 на основании машинной программы.

В таблице 4 запрограммированы количества дозируемых CaH_2 и AlCl_3 на 8-ми шагах, 0.0145 доли от количества обобщённой машинной программы. Общее количество реагентов составляет:



При объёме реакционной массы 300 мл заданная концентрация AlH_3 $12/0.3=40$ г/л. В таблице 4 приведены также объёмы эфирата AlCl_3 , реакционного раствора при иницировании процесса, реакционного раствора после дозирования AlCl_3 , а также концентрации AlH_3 при иницировании – и после введения AlCl_3 .

Особое внимание необходимо уделять раздельному введению и точности дозирования реагентов CaH_2 и AlCl_3 (из бюретки) в соответствии с рабочей программой, а также сохранению в процессе синтеза высокой концентрации и избытка AlH_3 на каждом шаге. Процесс ведётся в суспензии с повышенной концентрацией 40 г/л по AlH_3 и около 220 г/л по сумме продуктов. Показано, что в ступенчатом процессе каждый шаг может быть прерван после введения бинарного гидрида металла (аутоиницирование), т. е. на ступени образования алюмогидрида.

Процесс синтеза гидрида алюминия через бинарные гидриды щёлочноземельных металлов и AlCl_3 с аутоиницированием по сравнению с использованием LiH имеет ряд преимуществ:

- бинарные гидриды щёлочноземельных металлов являются более дешёвыми реагентами по сравнению с LiH ;
- MH_2 более доступный реагент, чем гидриды щелочных металлов.

На основе составленного модельного синтеза разработана принципиальная технологическая схема синтеза AlH_3 через MH_2 и AlCl_3 (рисунок 5).

Таблица 4 - Полиномы для программирования синтеза AlH_3 с аутоиницированием (обобщённая математическая модель синтеза)

Реагенты	№ шага					
	1	2	3	4	..	N
1-й реагент МН	A	$\frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)}$	$\frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$\frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$..	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$
2-й реагент $AlCl_3$	$\frac{a}{3}$	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)}$	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$..	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$
Инициатор AlH_3	$a\left(1 + \frac{b}{100}\right)$	$a\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$..	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-2}}$
Продукт AlH_3	$a\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^4}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$..	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^n}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$

a – исходное количество МН (моль), b - % избытка инициатора на каждом шаге (ступени).

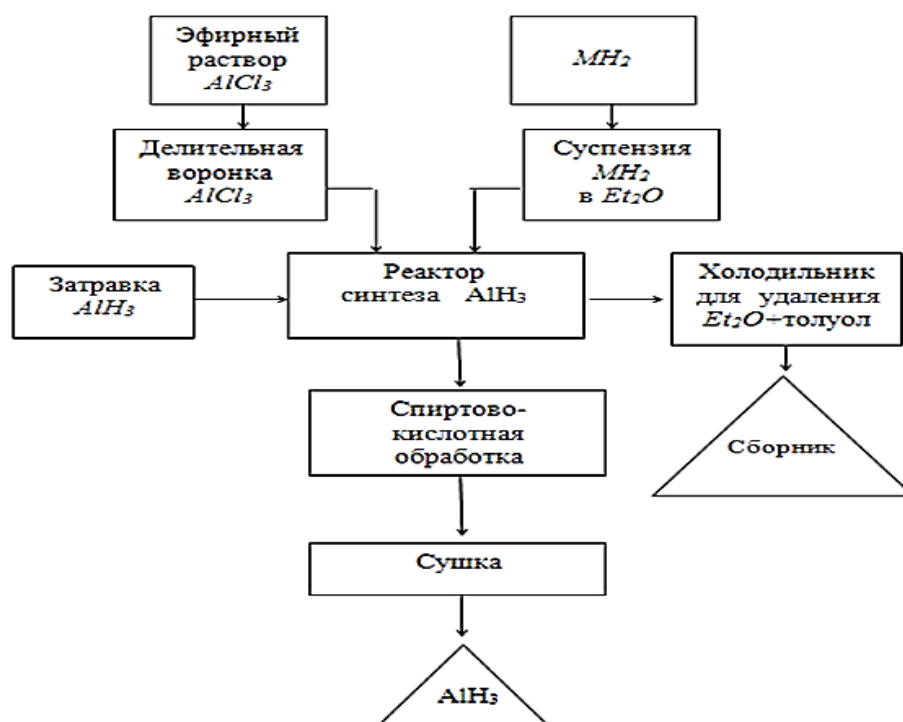


Рисунок 5 – Принципиальная технологическая схема модельного синтеза гидрида алюминия через бинарные гидриды щёлочноземельных металлов

Для получения AlH_3 на основе модельного синтеза и принципиальной схемы собрана лабораторная установка (рисунок 6) и осуществлён синтез гидрида алюминия.

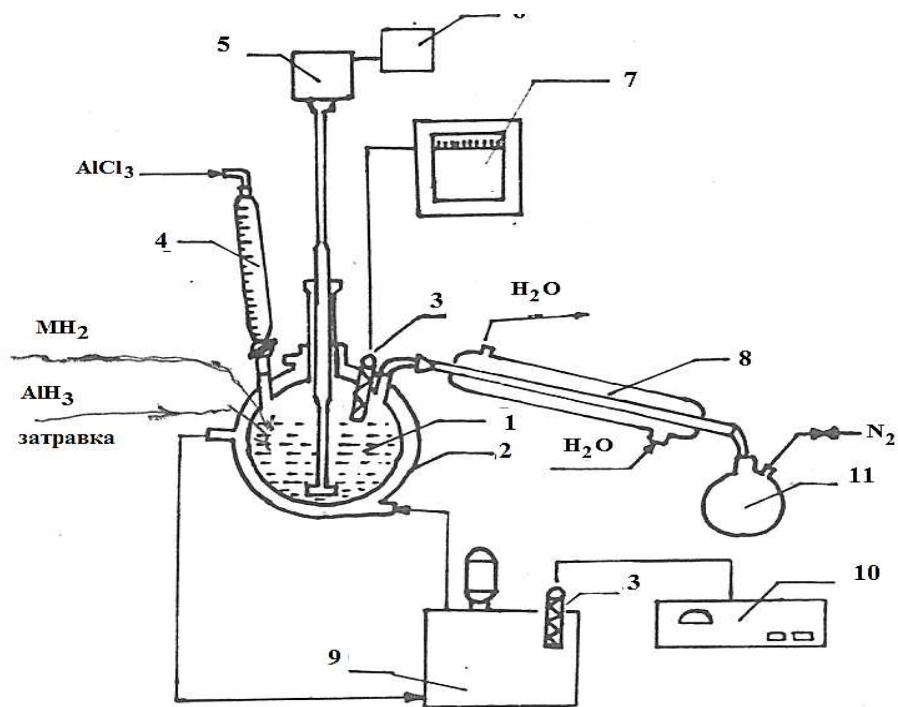


Рисунок 6 - Лабораторная установка для получения AlH_3 на основе модельного синтеза через MН_2 (1 - реактор синтеза, 2 - рубашка, 3 - термометр сопротивления, 4 - капельная воронка, 5 - перемешивающее устройство, 6 - регулятор оборотов, 7 - самопишущий мост, 8 - прямой холодильник, 9 - термостат, 10 - терморегулятор, 11 - приёмная колба

Термодинамический анализ процессов получения борогидридов и алюмогидридов щелочных металлов

Учитывая важность термодинамического анализа и обоснование технологических процессов переработки минералов, нами проведено термодинамическое обоснование процессов получения боро- и алюмогидридов ЩМ.

Рассмотрены следующие способы получения борогидридов и алюмогидридов:



Для сравнения проведён термодинамический анализ применяемого способа получения борогидридов:



Важным фактором для осуществления исследуемых процессов является подбор растворителя. Действительно, осуществление реакций (1)-(3) и подобных определяется отношениями растворимости реагентов и продуктов, а также донорной силой растворителя. Высокая донорная сила способствует взаимодействию, однако приводит к получению сольватированных борогидридов, поскольку атомы или ионы металлов ведут себя, как кислоты.

Рассчитаны термодинамические характеристики процесса (1) получения борогидрида лития взаимодействием бинарного гидроксида с хлоридом бора в среде диэтилового эфира. Полученные величины термодинамических характеристик

соединений в процессе получения борогидридов щелочных металлов Таблицы химических элементов (ТХЭ) (уравнение (1)) приведены в таблице 5.

Анализ имеющихся термодинамических сведений позволил исправить данные для бинарных гидридов рубидия и цезия (*), и установить закономерности их изменения в зависимости от природы щелочных металлов ТХЭ.

Из таблицы 5 видна общая тенденция уменьшения термодинамической устойчивости бинарных гидридов с ростом порядкового номера металлов IА. Среди бинарных гидридов щелочных металлов наибольшую термодинамическую устойчивость имеет гидрид лития. При переходе от лития к натрию наблюдается резкое уменьшение термодинамической устойчивости гидридов ($\Delta(\Delta_f H = 34,2$ кДж/моль)). По своим характеристикам бинарный гидрид натрия близок к гидридам подгруппы калия. При переходе от натрия к калию наблюдается малое повышение термодинамической устойчивости гидридов. В ряду подгруппы КН \rightarrow RbH \rightarrow CsH наблюдается незначительное уменьшение ($\Delta(\Delta_f H = 3,7$ кДж/моль)) термодинамической устойчивости гидридов с минимумом в середине у гидрида рубидия.

Из данных таблицы 5 и рисунка 7 видно, что с ростом порядкового номера щелочных металлов ТХЭ наблюдается повышение термодинамической вероятности протекания процесса получения борогидридов ЦМ.

Таблица 5 - Справочные и оценённые термодинамические характеристики соединений и процесса ($\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$, кДж/моль; S^0 , Дж/(моль·К))

МН				МВН ₄			
М	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$	S^0	М	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$	S^0
Li	90,5	68,3	20,0	Li	190,8	125,0	75,9
Na	56,3	33,5	40,0	Na	188,6	123,9	101,3
K	57,7	34,0	50,0	K	227,4	160,3	106,3
Rb	52,3	30,1*	63,7*	Rb	236,8	173,9	117,2
Cs	54,0	31,7*	73,0*	Cs	243,7	181,4	131,8
MCl				BCl ₃	427,2	387,4	206,3
Li	408,6	384,4	59,3	Процесс (1) $4MН + BCl_3 \xrightarrow{Et_2O} MВН_4 + 3MCl$			
Na	411,2	384,1	72,1				
K	436,5	408,5	82,6	M	$-\Delta H^0_{\text{проц.}}$	$-\Delta S^0_{\text{проц.}}$	$-\Delta G_{\text{проц.}}$
				Li	627,4	32,5	617,7 ⁽¹⁾ 617,6 ⁽²⁾
Rb	435,4	407,8	95,9	Na	769,8	48,7	755,3 ⁽¹⁾ 756,1 ⁽²⁾
Cs	443,0	414,5	101,2	K	878,9	52,2	863,3 ⁽¹⁾
				Rb	906,6	57,3	889,5 ⁽¹⁾
				Cs	929,3	62,9	910,6 ⁽¹⁾

Примечание: * - оценено методами сравнительного расчёта;

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

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

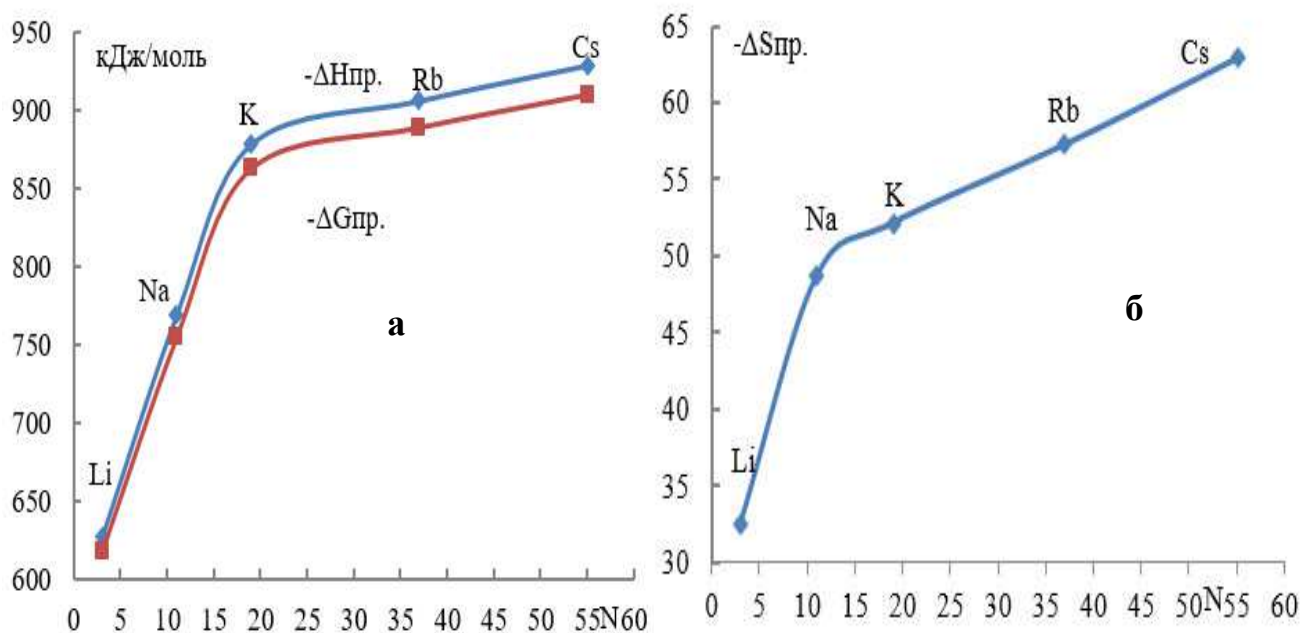


Рисунок 7 - График зависимости энтальпии, энергии Гиббса (а) и энтропии (б) процесса получения MBH₄ от природы (N) металлов

Полученные полные термодинамические характеристики всех компонентов исследуемых систем позволили обосновать термодинамическую вероятность протекания получения борогидридов щелочных металлов по схеме (1), которые приведены в таблице 5. Совпадение значений величины $\Delta G^0_{\text{проц.}}$, рассчитанной разными способами, свидетельствует о достоверности исходных термодинамических величин. Закономерности изменения термодинамических характеристик (энтальпии, энергии Гиббса и энтропии) процесса получения борогидридов щелочных металлов по схеме (1) имеют идентичный характер.

При переходе $\text{LiH} \rightarrow \text{NaH} \rightarrow \text{KH}$ наблюдается резкое увеличение энергии Гиббса процесса (1) в пределах $\Delta(\Delta G_{\text{пр.}}) = (110 \rightarrow 135)$ кДж/моль. При переходе $\text{LiH} \rightarrow \text{NaH}$ увеличение энтропии составляет $\Delta(\Delta S_{\text{пр.}}) = 16,2$ Дж/(моль·К). Для перехода $\text{KH} \rightarrow \text{RbH} \rightarrow \text{CsH}$ изменение составляет в среднем $\Delta(\Delta G_{\text{пр.}}) = 24 \pm 4$ кДж/моль и $\Delta(\Delta S_{\text{пр.}}) = 4$ и 5 Дж/(моль·К).

Рассчитаны термодинамические характеристики процесса (2) получения алюмогидрида натрия взаимодействием бинарного гидрида с хлоридом алюминия, который протекает в среде диэтилового эфира, а процесса (3) получения борогидрида калия через бинарный гидрид калия с дибораном, который протекает в среде диэтилового эфира.

Полученные величины термодинамических характеристик соединений и процесса получения боро- и алюмогидридов щелочных металлов по схемам (2) и (3) приведены в таблице 6.

Показано, что с ростом порядкового номера металла термодинамическая вероятность протекания процесса (3) возрастает. При переходе от системы с участием LiH к системе NaH наблюдается увеличение энергии Гиббса процесса (3) в пределах $\Delta(\Delta G_{\text{пр.}}) = 50$ кДж/моль. При переходе $\text{NaH} \rightarrow \text{KH}$ наблюдается почти двукратный прирост изменения энергии Гиббса процесса, который составляет 105

кДж/моль, а для металлов подгруппы калия – около 20 кДж/моль. При переходе LiH→NaH изменение энтропии увеличивается и составляет $\Delta(\Delta S_{\text{пр.}})=-18,0$ Дж/(моль·К). При переходе NaH→KH происходит уменьшение изменения энтропии в пределах $\Delta(\Delta S_{\text{пр.}})=-38,0$ Дж/(моль·К).

Таблица 6 - Справочные и оценённые термодинамические характеристики соединений и процесса ($\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$, кДж/моль; S^0 , Дж/моль·К).

MAlH ₄				Соединения			
M	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$	S^0		$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	S^0
Li	122,6	44,7	78,7	AlCl ₃	-704,2	-628,8	109,3
Na	115,7	38,7	89,7	B ₂ H ₆	36,4	87,6	232,1
K	163,6	94,6	119,0			106,0*	
Rb	170,0	99,0	130,0				
Cs	177,0	110,3	150,0				
4MH + AlCl ₃ $\xrightarrow{Et_2O}$ MAlH ₄ + 3MCl (2)				2MH + B ₂ H ₆ $\xrightarrow{Et_2O}$ 2MBH ₄ (2)			
M	$-\Delta H_{\text{проц.}}$	$\Delta S_{\text{проц.}}$	$-\Delta G_{\text{проц.}}$	M	$-\Delta H_{\text{проц.}}$	$-\Delta S_{\text{проц.}}$	$-\Delta G_{\text{проц.}}$
Li	282,2*	67,3*	302,3 ⁽¹⁾ 295,9 ⁽²⁾	Li	100,6	114,7	66,4 ⁽¹⁾ 40,4 ⁽²⁾
Na	419,9*	36,7*	430,8 ⁽¹⁾ 429,1 ⁽²⁾	Na	155,2	132,7	115,7 ⁽¹⁾ 98,0 ⁽²⁾
K	538,1*	57,5*	555,2 ⁽¹⁾	K	248,2	94,1	220,2 ⁽¹⁾ 208,8 ⁽²⁾
Rb	562,8*	53,6*	578,8 ⁽¹⁾	Rb	270,8	99,5	241,1 ⁽¹⁾ 224,2 ⁽²⁾
Cs	585,0*	52,3*	600,6 ⁽¹⁾	Cs	282,0	76,9	259,1 ⁽¹⁾ 244,8 ⁽²⁾

Примечание: * - оценено методами сравнительного расчёта и разностей

Анализ имеющихся сведений и результаты расчётов, приведённых в таблицах 5 и 6, показали, что рассчитанные по двум методикам величины $\Delta G^0_{\text{проц.}}$ для реакций (1) и (2) совпадают или отличаются в пределах ошибки эксперимента, а для реакции (3) они заметно различаются. Возможно, источником ошибки является несколько заниженное литературное значение величины энергии Гиббса образования диборана, равное $\Delta_f G^0 B_2H_6=87,6$ кДж/моль. По нашим расчётам величина данной характеристики диборана может иметь значение, равное $\Delta_f G^0 B_2H_6=106,0\pm 2$ кДж/моль.

Математическое моделирование закономерности изменения термодинамических характеристик процессов получения гидридов щелочных металлов в зависимости от природы металла

На основании проведенных исследований проведено математическое моделирование закономерности изменения термодинамических свойств гидридов щелочных металлов в зависимости от их природы металлов.

Моделирование проведено по стандартной программе MICROSOFT OFFICE и MATLAB. Математические уравнения закономерностей изменения термодинамических характеристик составлены по уточнённым для бинарных гидридов (RbH

и CsH) и процесса (1) получения борогидридов ЩМ. Термодинамические характеристики соединений и процессов получения борогидридов и алюмогидридов типичных элементов Li, Na обрабатывались отдельно, так как они выпадают из общих закономерностей. Для них линейный характер тренда соединений и процессов получения отличается между собой углом наклона. Отклонение свойств типичных металлов Li и Na от общей закономерности обусловлено их электронным строением, появлением кайносимметричных р-орбиталей у атома Li и виртуальных d-орбиталей у атома Na.

На рисунке 8 приведены графики закономерности изменения термодинамических характеристик процесса получения борогидридов металлов IA (по уравнению (1)) в зависимости от их природы.

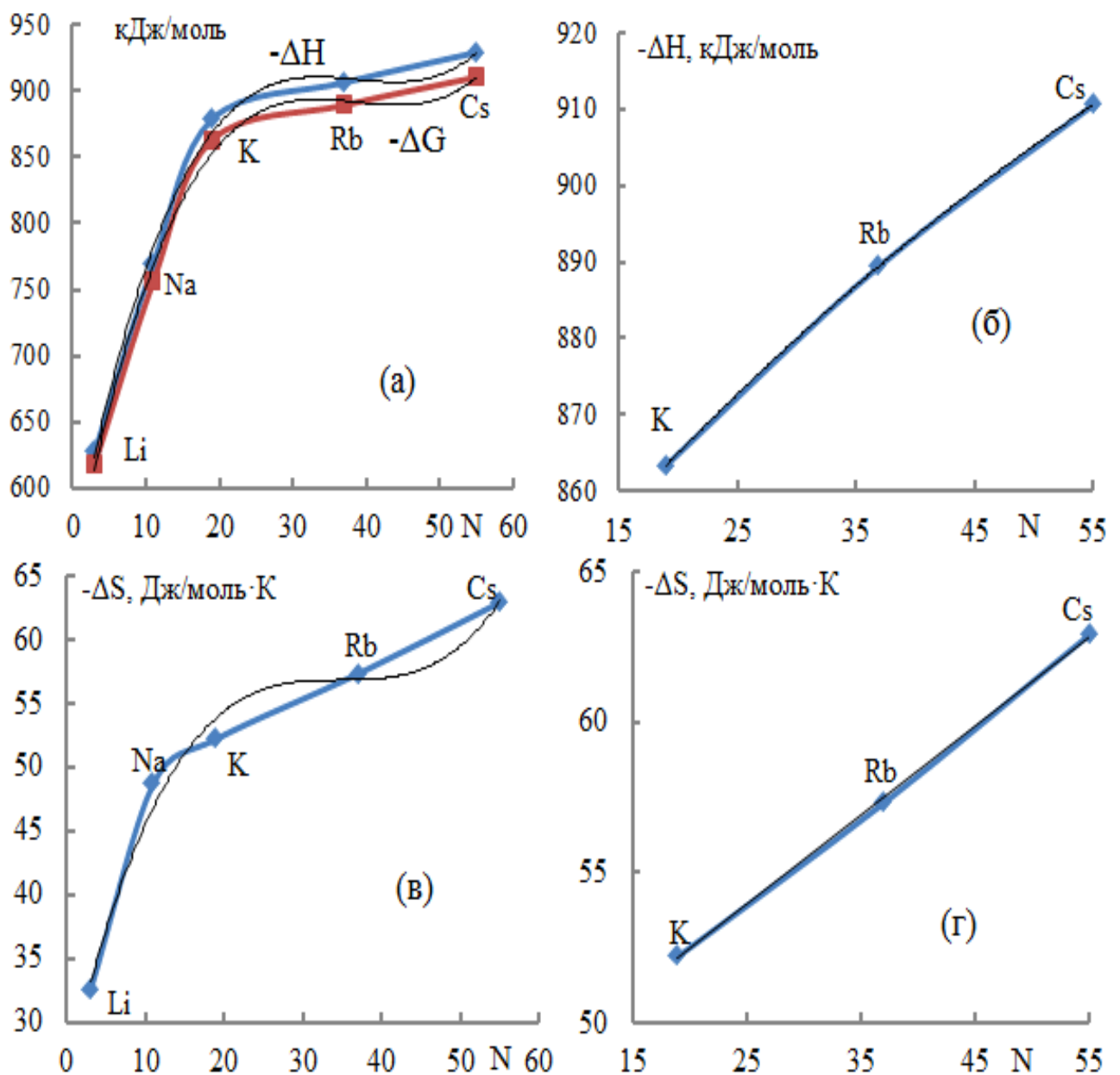


Рисунок 8 - График закономерности изменения термодинамических характеристик процесса (1) получения борогидридов металлов: (а), (в) - IA группы; (б), (г) - подгруппы калия

Полученные результаты (рисунок 8) подтверждают также недостаточную корректность проведения моделирования закономерности изменения свойств соединений элементов IA и процессов с их участием в пределах всей группы. Наблюдается следующая особенность системы с участием атомов натрия:

- по изменению энтальпии и энергии Гиббса они находятся в промежуточном состоянии между системами лития и калия;

- по изменению энтропии они ближе расположены к подгруппе калия.

При математической обработке уравнений закономерности изменения термодинамических характеристик процессов получения алюмогидридов (по уравнению (2)) и борогидридов (по уравнениям (1) и (3)) щелочных металлов не учитывались величины термодинамических характеристик соединений типичных элементов Li, Na, так как они выпадают из общих закономерностей, характерных для каждой группы соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации:

1. Установлены оптимальные условия получения хлоридов бора и алюминия путём хлорирования боросодержащих и алюмосиликатных руд Таджикистана с последующим получением из них боро - и алюмогидридов щелочных металлов в среде органических растворителей в присутствии восстановителя – угля [8, 13-А].
2. Определены условия получения борогидридов щелочных металлов из эфирных растворов BCl_3 с добавлением BF_3 и алюмогидридов из эфирных растворов $AlCl_3$ при интенсивном перемешивании с эфирами бинарных гидридов лития и натрия [1, 8, 13-А].
3. Синтезированы алюмогидриды калия, рубидия и цезия в среде диглима, разработан метод их отчистки и получены образцы высокой степени чистоты. Определена плотность алюмогидридов пикнометрическим методом [1, 3, 4, 8-А].
4. Предложен механохимический метод получения гидрида алюминия из алюмогидридов натрия и $AlCl_3$ в планетарной мельнице с последующим выделением несольватированного гидрида алюминия [1, 6-А].
5. Разработан модельный синтез гидрида алюминия через бинарные гидриды ЦЗМ с аутоиницированием. Модельный синтез обеспечивает возможность автоматизировать процесс получения AlH_3 [1, 6-А].
6. Разработаны принципиальные технологические схемы получения борогидридов и алюмогидридов ЦМ путем хлорирования боросодержащих и алюмосиликатных руд Таджикистана [1, 6-А].
7. Получены наиболее полные сведения термодинамических характеристик процессов получения борогидридов и алюмогидридов щелочных металлов. Установлены закономерности изменения термодинамических характеристик процессов в зависимости от природы металлов. Системы с участием типичных элементов лития и натрия по своим характеристикам отличаются от систем с участием металлов подгруппы калия – калия, рубидия и цезия. Составлены математические модели установленных закономерностей [3, 4-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов:

- разработанные технологии хлорирования боросодержащих и алюмосиликатных руд Таджикистана можно использовать для получения хлоридов бора и алюминия, которые можно применять, в частности, для синтеза гидридных соединений;
- разработанные механохимические методы с применением аутоинициирования позволяют применять более дешёвые реагенты и получить чистый гидрид алюминия;
- полученные справочные термодинамические характеристики гидридных соединений и процессов их получения пополнят банк термодинамических величин, что поспособствует в научно обоснованном подборе оптимальных способов и условий получения борогидридов и алюмогидридов щелочных металлов.

СПИСОК НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в научных журналах, рекомендованных ВАК при Президенте Республики Таджикистан:

[1-А]. Mirsaidov, U.M. Modeling of Synthesis of Aluminum Hyride via Binary Hydrides of Alkaline Earth Metals / U.M. Mirsaidov, M.Yu. Akramov, I.U. Mirsaidov, O.A. Azizov // Journal of applied Solution Chemistry and Modeling. -2018. -№7. –P.9-13.

[2-А]. Mirsaidov, U.M. Regularities of thermodynamic characteristics changes of binary hydrides of s-elements, aluminium and lanthanides (II and III) and their modeling / U.M. Mirsaidov, M.Yu. Akramov, O.A. Azizov, A. Badalov // Applied solid state chemistry scientific-practice journal. – 2018. -№4(5). -P.112-119.

[3-А]. Азизов, О.А. Определение плотности алюмогидридов калия, рубидия и цезия /О.А. Азизов, С.И. Бакум, М. Хикматов // ДАН РТ. -2019. -№7-8. -С.454-457.

[4-А]. Азизов, О.А. Особенности выделения и очистки алюмогидридов калия, рубидия и цезия / О.А. Азизов, С.И. Бакум, А. Бадалов, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук.-2018. -№4(173). -С.112-117.

Статьи, опубликованные в материалах научных конференций, симпозиумов и семинаров:

[5-А]. Хакёров, И.З. Свойства боро- и алюмогидридов редкоземельных металлов / И.З. Хакёров, **О.А. Азизов** // XIV Нумановские чтения «Вклад молодых учёных в развитие химической науки»: Сборник материалов. - Душанбе, Институт химии АН РТ, 2017. -С.63-65.

[6-А]. **Азизов, О.А.** Математическое моделирование синтеза гидрида алюминия - компонента твёрдого ракетного топлива / **О.А. Азизов**, М.Ю. Акрамов, А. Бадалов, И.У. Мирсаидов // Материалы конференции «Современные проблемы математики и её приложений». –Душанбе,2018. –С.159-160.

[7-А]. Насруллаева, Д.Х. Математическое моделирование синтеза борогидридов лантаноидов – водородоносительных комплексов / Д.Х. Насруллаева, **О. А. Азизов**, М.Ю. Акрамов, У.М. Мирсаидов // Материалы конференции «Современные проблемы математики и её приложений». -С. 173-174.

[8-А]. Акрамов, М.Ю. Неорганические минералы и новые материалы на их основе / М.Ю. Акрамов, Б.А.Гафуров, **О.А.Азизов**, А.Б. Бадалов // Матер. междунац.

научно-пр. конференции «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан». - Душанбе, ИХ АН РТ, 2018. -С.78-80.

[9-А]. Акрамов, М.Ю. Анализ термодинамических свойств бинарных гидридов / М.Ю. Акрамов, Б.А. Гафуров, **О.А. Азизов**, А. Бадалов // Матер. Междун. научно-пр. конф. «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан». –С. 81-83.

[10-А]. **Азизов, О.А.** Системный анализ термодинамических свойств бинарных гидридов s-элементов, алюминия и лантаноидов (II), (III) / **О.А. Азизов**, Ф.А. Хамидов, М.Ю. Акрамов, А. Бадалов //XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Респ.Таджикистан». –Душанбе, ИХ АН РТ,2019.-С.77-79.

[11-А]. Акрамов, М.Ю. Термодинамический анализ тетрагидридоборатов лантаноидов / М.Ю. Акрамов, **О.А. Азизов**, Д.Х. Насруллоева, А. Бадалов, З.Т. Якубов // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан». – Душанбе, ИХ АН РТ,2019. –С.196-198.

[12-А]. Бадалов, А. Особенности закономерности изменения термодинамических характеристик бинарных гидридов элементов 1А группы / А. Бадалов, И.У. Мирсаидов, **О.А. Азизов**, М.Ю. Акрамов // Междун. конф., Душанбе, Таджикский технический универ. им. акад. М.С. Осими, 2019. – С.199-202.

[13-А]. Мирзоев, Д.Х. Получение эфирата хлористого алюминия из аргиллитов и каолиновых глин / Д.Х. Мирзоев, Ш.Д. Аъзамов, Ш.Д. Отаев, **О.А. Азизов**, Д.Х. Джураев // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан». – Душанбе, ИХ АН РТ, 2019. -С.29-30.

[14-А] **Азизов, О.А.** Получение боро- и алюмогидридов щелочных металлов из местных сырьевых материалов Таджикистана/ **О.А. Азизов**, А. Бадалов, И.У. Мирсаидов // Сборник статей респуб. научно-теорет. конференции «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», посвященной 60-летию химического факультета ТНУ и памяти д.х.н., проф., академика Академии наук РТ И.У. Нуманова, 2020. -С.308-309.

Изобретений:

[15-А]. Малый патент № ТЈ 896 от 12.04.2018. Способ получения гидрида алюминия механохимическим методом / У.М. Мирсаидов, **О.А. Азизов**, А.Б. Бадалов, М.Ю., Акрамов. -ГПВ РТ. Бюл. №135, 2017. - 6 с.

[16-А]. Малый патент № ТЈ 1100 от 26.06.2020. Способ переработки алюмосиликатов методом активации / Д. Х. Мирзоев, **О.А. Азизов**, Отаев Ш. Д., Каюмов А. М. Аъзамов Ш.О., Мисратов Ж. А., Мирсаидов У. М. - ГПВ РТ. Бюл. 161, 2020– 4с.

[17-А]. Малый патент № ТЈ 1109 от 19.08.2020. Способ получения алюмогидридов металлов из алюмосиликатных руд / У.М. Мирсаидов, Д.Х. Мирзоев, Ш.Д. Отаев, **О.А. Азизов**, А. Бадалов, Ш.О. Аъзамов. -ГПВ РТ. Бюл. №163, 2020. - 4 с.

**АКАДЕМИЯИ МИЛЛИИ ИЛМҲОИ ТОҶИКИСТОН
АГЕНТИИ АМНИЯТИ ЯДРОӢ ВА РАДИАТСИОНӢ**

Бо ҳуқуқи дастнавис

УДК 546.621



АЗИЗОВ Олимҷон Азизович

**ҲОСИЛКУНИИ БОРОГИДРИДҲО, АЛЮМОГИДРИДҲОИ
МЕТАЛҲОИ ИШҚОРӢ, ГИДРИДИ АЛЮМИНИӢ АЗ
МАЪДАНҲОИ МИНЕРАЛИИ ТОҶИКИСТОН ВА ХОСИЯТҲОИ
ФИЗИКАВӢ-ХИМИЯВИИ ОНҲО**

АВТОРЕФЕРАТИ

**диссертатсия барои дарёфти дараҷаи илмии
номзади илмҳои техникаӢ аз рӯи ихтисоси
05.17.01 – Технологияи моддаҳои ғайриорганикӣ**

Душанбе – 2020

Диссертатсия дар шўъбаи илмию тадқиқотӣ ва хизматрасониҳои техникии Агентии амнияти ядрой ва радиатсионии Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон иҷро шудааст.

Роҳбари илмӣ: доктори илмҳои техникӣ, дотсент,
директори Агентии амнияти ядрой ва
радиатсионии Академияи миллии илмҳои
Тоҷикистон
Мирсаидзода Илҳом

Муқарризони расмӣ: доктори илмҳои техникӣ, дотсенти кафедраи
пайвастагии калонмолекулавӣ ва технологияи
химиявии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон
Самихов Шонаврӯз Раҳимович

доктори илмҳои химия, профессори кафедраи
фармасевтӣ ва химия токсикологии Донишгоҳи
давлатии тиббии Тоҷикистон ба номи Абӯали
ибни Сино
Раҷабов Умаралӣ

Муассисаи пешбар: Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон
ба номи С. Айнӣ

Ҳимояи диссертатсия 25 ноябри соли 2020, соати 11⁰⁰ дар ҷаласаи Шӯрои диссертатсионии 6D.KOA-007 назди Институти кимиёи ба номи В.И.Никитини Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон баргузор мегардад.
Суроға: 734063, ш. Душанбе, хиёбони Айнӣ, 299/2,
E-mail: z.r.obidov@rambler.ru

Бо матни пурраи диссертатсия метавонед дар китобхонаи илмӣ ва сомонаи Институти химияи ба номи В.И.Никитини Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон шинос шавед: www.chemistry.tj

Автореферат дар санаи «___» _____ соли 2020 тавзеъ шудааст.

Котиби илмӣ
Шӯрои диссертатсионӣ,
номзади илмҳои химия

Маҳкамов Ҳ.Қ.

МУҚАДДИМА

Мубрамӣ ва зарурати баргузори таҳқиқот. Химия ва технологияи пайвастагиҳои бор ва алюминий соҳаи қолибтарин ва ояндадори технологияи муосир мебошанд.

Борогидридҳои ва алюмогидридҳои металлҳо қобилияти ғаъоли ба реаксия раванӣ дошта, интиқолдиҳандагони босамарӣ гидроген мебошанд (масалан, борогидриди литий, ки 18% гидрогени гидридӣ дорад). Онҳо ҳамчун манбаҳои гидроген, барқароркунандаҳои ғаъол ва катализаторҳо дар равандҳои полимеризатсия, табдилдиҳии гурӯҳҳои функционалии пайвастаҳои органикӣ ва истехсоли нимноқилҳо, барои рӯйпӯшҳои наворҳо истифода мешаванд. Энергияи ғунҷоиши назарраси онҳо имкон медиҳад, ки борогидридҳо ва алюмогидридҳои металлҳоро ҳамчун чузъҳои сӯзишвории саҳти мушаққо истифода шаванд. Намояндаи гурӯҳи ЭН₄ (дар онҷо Э = В, Аl) будани борогидридҳо ва алюмогидридҳои металлҳоро барои истехсоли борогидридҳо, карборанҳо, пайвастагиҳои АlН₃, ки дорои анионҳои полиэдрӣ ва полигидридборидӣ, инчунин рӯйпӯшкунии сатҳи металлҳо бо бор истифода мешаванд. Боро- ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ (МИ) реагентҳои асосӣ дар химия ва ташхис мебошанд, ва дар айни замон истехсоли боро- ва алюмогидридҳои литий ва натрий дар микёси саноатӣ қорӣ шудаанд.

Раванди истехсоли боро- ва алюмогидридҳои металлҳо бисёр марҳилавӣ ва заҳматталаб буда, реагентҳои анъанавии гаронбаҳоро талаб мекунад.

Дар қори мазкур бо мақсади паст кардани арзиши раванди боро- ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ ва гидриди алюминий пешниҳод шудааст, ки реагентҳои ибтидоӣ – хлоридҳои бор (ВСl₃) ва алюминий (АlСl₃) бевосита аз маъданҳои боросиликатҳо ва алюмосиликатҳо бо роҳи хлоронӣ ҳосил намуда минбаъд баҳри истехсоли боро- ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ ва гидриди алюминий истифода намоем.

Борогидридҳои металлҳои ишқорӣ бешубҳа пайвастагиҳои қолибанд, ҳамчун барандаи ҳосиятҳои гидрогени электроманфӣ бо тамоми хусусиятҳои он: аксуламали шадид бо об, бо моддаҳои дорои гурӯҳи гидроксидӣ, қобилияти барқарор кардани пайвастаҳои ғайриорганикӣ ва органикӣ мебошанд.

Дарҷаи омӯхташудаи масъалаи илмӣ. Дар адабиёт усулҳои синтези борогидридҳои металлҳо, тозақунӣ ва ҳосиятҳои физикию химиявии М_n(ВН₄)_n васеъ тавсиф карда шудаанд. Бо мақсади интиқоби шароитҳои истифодаи амалии борогидридҳои металлҳо, устувории ҳароратӣ ва хусусиятҳои термодинамикии М_n(ВН₄)_n васеъ омӯхта шудаанд.

Дар адабиёт ба ҳосиятҳои химиявии борогидридҳои металлҳои ишқорӣ диққати зиёд дода мешавад, аз ҷумла ба: реаксияи гидролиз, солвататсия, таҷзияи мубодилавӣ, барқароршавии моддаҳои ғайриорганикӣ ва органикӣ. Дар адабиёт инчунин ҷадвалҳои ҳалшавандагии МВН₄ дар ҳалқунандаҳои ғайриорганикӣ ва органикӣ, ҳосилшавии солватҳо, ҳосияти электрохимиявии онҳо – электролиз, рафтори полярографӣ дар муҳити обӣ ва ғайриобӣ оварда шудаанд.

Борогидридҳои металлҳои ишқорӣ баҳри ҳосил намудани: гидроген, диборанҳо ва дигар борогидрогенҳо; боридҳои металлҳо; борогидридҳои металлҳои

гузариши ва гидридҳои бухоршаванда; системаҳои коллоидӣ; синтези пайвастагиҳои полиэдри борогидридҳо; барои металлизатсия кунони сатҳи сафолин ва пластикӣ; дар унсурҳои сӯзиши; барқарор намудани рангҳо, сафед намудани мӯина ва дигарҳо васеъ истифода мешаванд.

$MВН_4$ ҳамчун барқароркунандаи фаъол ва катализатор дар раванди полимеризатсияи гуруҳҳои функционалии пайвастагиҳои органикӣ, дар ҳосил намудани нимноқилҳо, дар химияи аналитикӣ барои таҳлили миқдор ва сифат истифода мешаванд.

Алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ ($МАИН_4$) инчунин дар соҳаҳои гуногуни технология васеъ истифода мешаванд. Ба осонӣ гидролизшудани $МАИН_4$ барои муайян кардани об, гидроксидҳо ва дигар намудҳои гидрогенҳои ҳаракаткунанда дар пайвастагиҳои гуногуни органикӣ истифода мешавад. $МАИН_4$ барои гирифтани рӯйпӯшҳо, синтези дигар гидридҳои мураккаб, полимерҳо дар асоси гидридҳо, унсурҳои сӯзишворӣ ва ғайра истифода мешавад.

ТАВСИФИ УМУМИИ ТАҲҚИҚОТ

Мақсади таҳқиқот ин таҳқиқот ва вусъатдиҳии тарзҳои ҳосилкунии боро- ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ (МИ) бевосита аз маъданҳои бор дошта ва алюмосиликатӣ бо роҳи хлоронӣ бо ҳамбастагии минбаъдаи хлорҳои бор ва алюминий бо гидридҳои бинарӣ, инчунин синтез кардани гидриди алюминий бо усули механохимиявӣ, мебошад.

Таҳияи синтези моделии гидриди алюминий тавассути гидридҳои бинарӣ дар металлҳои ишқорзаминӣ (МИЗ).

Объекти таҳқиқот. Объекти тадқиқоти ин маъданҳои бордор, данбуридҳои Ак Архар, аргаллитҳои Чашмаи Санг ва каолинҳои сафолини Зидде мебошанд. Тадқиқоти раванди табодули мутақобилаи хлоридҳои бор ва алюминий бо гидридҳои бинарӣ ва ҳосилкунии гидриди алюминий бо тарзи механохимиявӣ мебошад.

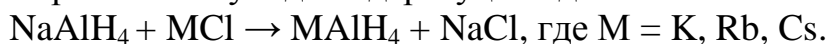
Мавзӯи таҳқиқот. Ин ҳосил намудани боро- ва алюмогидридҳои МИ бо усули хлоронидани маъданҳо ва коркарди усулҳои самараноки истехсоли гидриди алюминий мебошад.

Масъалаҳои таҳқиқот:

- омӯхтани раванди хлоронии маъданҳои бор ва алюмосиликатӣ барои ҳосилкунии хлоридҳои ибтидоии бор ва алюминий;

- ҳосилкунии борогидридҳои металлҳои ишқорӣ бо ҳамёрии гидриди литий (натрий) бо омехтаи $ВСl_3$ ва $ВF_3$, дарёфти шароит барои ҳосилкунии борогидридҳои МИ;

- ҳосилкунии алюмогидридҳои вазнини МИ - калий, рубидий ва цезий тавассути реаксияи мубодила дар муҳити диглим:



- тоза кардани алюмогидридҳои калий, рубидий ва цезийи дараҷаи тозагии баланддошта аз маҳлулҳои диглимӣ ва муайян кардани зичии ин алюмогидридҳои металлҳо;

- омӯхтани таъсири мутақобилаи алюмогидриди натрий ва калсий бо $AlCl_3$ бо усули механикӣ-химиявӣ ва ҳосилкунии намунаҳои AlH_3 . Омӯзиши хусусиятҳои

термодинамикии AlH_3 ;

- гузаронидани асосноккунии термодинамикии раванди ҳосилкунии боро- ва алюмогидридҳои МИ. Муқаррар намудани қонуниятӣ тағирёбии ҳосиятҳои равандҳо вобаста аз табиати металлҳо ва моделсозии онҳо.

Усулҳои таҳқиқот. Таҳқиқоти физикию химиявии ашёи хом ва маҳсули коркарди он бо истифода аз усулҳо ва асбобҳои муосир: таҳлили рентгенофазаӣ (ТРФ), резонанси ҳастамагнитӣ (РХМ), спектроскопии инфрасурх (ИС), усули механохимиявӣ ба истифода аз осиеҳои саққогин ва усулҳои таҳқиқоти химиявӣ. Синтези моделии гидриди алюминий бо воситаи гидридҳои бинарии МИЗ бо автофаълкунӣ таҳия шудааст. Таҳлили тавсироти термодинамикии боро- ва алюмогидридҳои МИ таҳия шудааст. Модели риёзии раванди ҳосил намудани пайвастагиҳои гидридҳои комплекси МИ тартиб дода шудааст.

Соҳаи таҳқиқот. Рисолаи илмӣ ба соҳаи технологияи моддаҳои ғайриорганикӣ мувофиқ аст ва дар он усулҳои ба даст овардани пайвастагиҳои гидридҳои бор ва алюминийи металлҳои ишқорӣ оварда шудааст.

Марҳилаҳои таҳқиқот:

- ҳосил намудани хлоридҳои бор ва алюминий аз данбуридҳои Ак Архар, аргалитҳои Чашмаи Санг ва каолинҳои сафолини Зиддии Тоҷикистон;

- ба даст овардан ва омӯзиши ҳосиятҳои борогидриди литий, гидридҳои алюминийи натрий, калий, рубидий ва цезий;

- таҳияи усули механохимиявии истеҳсоли гидриди алюминий ва таҳияи схемаи асосии технологияи он;

- таҳлили муназзами ҳосиятҳои термодинамикии гидридҳои бинарии металлҳои ишқорӣ, муқаррар намудани намунаҳои тағирёбии ҳосиятҳо ва омода намудани модели математикии онҳо.

Пойгоҳи асосии иттилоотӣ ва озмоиши таҳқиқот. Таҳқиқоти физикавӣ-химиявии ашё ва маҳсули коркарди онҳо бо истифодаи усулҳо ва дастгоҳҳои муосир, таҳлили рентгенофазаӣ (РФА), резонанси ҳастаи магнитӣ (ЯМР), ИК-спектроскопӣ ва усули механохимиявӣ бо истифодаи майдакунаки чархӣ анҷом шудааст.

Эътимоднокии натиҷаҳои диссертатсионӣ. Бо усулҳои претсизионии таҳлили таркиб, дараҷаи тозагӣ ва сохтори пайвастагиҳои гидридҳои МИ муқаррар шудаанд. Синтези моделии таҳия шуда имконият медиҳад бо автоматикунони раванди ҳосилкунии гидриди алюминий аз гидридҳои МИЗ бо натиҷаи баланди пайдоиши маҳсулот.

Ҳисоби тавсиротҳои термодинамикии пайвастагиҳои гидридӣ ва коркарди статистикии синтези моделии гидриди алюминий бо истифодаи барномаҳои компютери "MICROSOFT OFFICE" ва "MATLAB".

Навгониҳои илмӣ таҳқиқот иборат аз коркарди:

- раванди хлоронии бордор ва алюмосиликатҳои Тоҷикистон баҳри ҳосилкунии хлоридҳои бор ва алюминий;

- асоси технологияи ҳосилкунии боро- ва алюмогидридҳои литий ва натрий аз хлоридҳои бор ва алюминий;

- модели синтези гидриди алюминий бо истифодаи гидридҳои бинарии МИЗ

бо усули механихимиявӣ;

- тарҳи принципалии синтези боро ва алюмогидридҳои МИ;
- дар ҳосил намудани шароити мусоиди раванди синтези алюмогидридҳои калий, сезий ва рубидий;
- асосноккунии термодинамикии раванди синтези боро-ва алюмогидридҳои МИ, қонуниятҳои тағирёбии хусусиятҳои термодинамикӣ ва моделсозии онҳо муқаррар карда шудаанд.

Аҳамияти назарии таҳқиқот. Дар коркарди асосҳои назарияви хлоркунонии боро - ва алюмосиликатҳои маҳаллӣ баҳри ҳосил кардани гидридҳои комплекси МИ, синтези барномавии гидриди алюминий аз таъсири мутаққобилии алюмогидридҳои натрий ва МИЗ, синтези моделии он бо воситаи гидридҳои бинарии МИЗ. Асоскунонии термодинамикии бо нишондоди омилҳои энталпи ваэнтропи дар раванди ҳосилкунонии боро - ва алюмогидридҳои МИ.

Аҳамияти амалии таҳқиқот. Хлориди бор ва алюминий аз маъданҳои Тоҷикистон ҳосил карда, минбаъдан барои истехсоли боро- ва алюмо- гидридҳои МИ истифода мешаванд. Нақшаи принципалии технологияи синтези борогидридҳои литий ва натрий пешниҳод карда шудааст. Усули барномарезишудаи синтези гидрид алюминий бо усули механохимиявӣ таҳия шудааст.

Хусусиятҳои термодинамикии бадастомада танҳо барои истинод мебошанд ва бойгонии миқдорҳои термодинамикиро пур мекунанд.

Як қатор патентҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон гирифта шуданд.

Нуқтаҳои ҷимояшавандаи диссертатсия:

- асосҳои технологияи шароитҳои синтези хлоридҳои аввалияи бор ва алюминий;
- асосҳои технологияи синтези борогидридҳо ва алюмогидридҳои литий ва натрий;
- синтез ва тозакунии алюмогидридҳои калий, рубидий, цезий ва муайян намудани зичии онҳо;
- барномасозӣ шудани синтези гидриди алюминий бо истифодабарии гидридҳои бинарии МИЗ;
- таҳияи нақшаҳои принципалии технологияи синтези боро- ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ;
- асосноккунонии термодинамикии равандҳои ҳосилкунии боро- ва алюмогидридҳои МИ, муқаррар кардани қонуниятҳои тағирёбии онҳо вобаста ба хусусияти металлҳо.

Саҳми шахсии докталаб дар дарёфти роҳҳо ва ҳалли масъалаҳои гузошташуда, истифодаи усулҳои таҷрибавӣ ва ҳисобӣ барои ноил гаштан ба мақсадҳои гузошташуда, коркард, таҳлил ва ҷамъбасти натиҷаҳои таҷрибавӣ ва ҳисобии рисола, инчунин нашри онҳо таҷассум ёфтааст.

Таъйиди диссертатсия ва иттилоот оид ба истифодаи натиҷаҳои он. Натиҷаҳои асосии рисола дар конференсияҳои зерин маъруза ва муҳокима карда шудаанд:

- байналмилалӣ: Конференсияи байналмилалӣ илмӣ ва амалии "Дурнамои

истифодаи маводҳои базангзанӣ тобовар дар истеҳсолоти Ҷумҳурии Тоҷикистон" (Душанбе, 2018); Конференсияи байналмилалӣ "Проблемаҳои актуалии физикаи муосир" (Душанбе, 2018); Конференсияи VIII байналмилалӣ "Дурнамои рушди илм ва маориф" (Душанбе, 2019).

- ҷумхурявӣ: Хонишҳои XIII Нуманов «Дастовардҳои илми химия дар 25 соли истиқлолияти давлатии Ҷумҳурии Тоҷикистон» (Душанбе, 2016); Хонишҳои XIV Нуманов «Саҳми олимони ҷавон дар рушди илми химия» (Душанбе, 2017); Хонишҳои XV Нуманов "Академик И.У. Нуманов ва рушди илми кимиё дар Тоҷикистон» (Душанбе, 2019); «Масъалаҳои муосири математика ва татбиқи он» (Душанбе, 2018).

Интишори натиҷаҳои диссертатсия. Аз рӯйи мавзӯи диссертатсия дар 14 мақола нашр шудаанд, ки аз онҳо 2 мақола дар маҷаллаҳои ба феҳристи Комиссияи олии аттестатсионии назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон дохил шуда, 2 мақола дар маҷаллаҳои байналмилалӣ ва 10 мақола дар маводи конфронсиҳои сатҳи байналмилалӣ ва ҷумхуриявӣ дошта. 3 патенти Ҷумҳурии Тоҷикистон гирифта шудаанд.

Сохтор ва ҳаҷми диссертатсия. Рисолаи диссертатсионӣ аз муқаддима, се боб, мулоҳиза, хулоса рӯйхати адабиёт ва замима иборат аст. Диссертатсия дар 136 саҳифаи компютери ҳуруфчини шуда, аз он ҷумла, 11 ҷадвал, 40 расм, 188 адад рӯйхати адабиёт ва нусхаи патентҳо иборат аст.

МУҲТАВОИ АСОСИИ ТАҲҚИҚОТ

Дар **боби аввал** манбаъҳои адабиёт оид ба ҳосилкунии ва ҳосиятҳои боро- ва алюмогидридҳои металлҳо ва гидриди алюминий баррасӣ шудаанд. Ҳосилкунии борогидридҳои s- d- ва 4f-унсурҳо, хусусиятҳои физикию химиявии алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ, ҳосилкунии алюмогидридҳои металлҳои ишқорзаминӣ ва баъзе хусусиятҳои онҳо таҳлил шуда, инчунин хусусиятҳои гидриди алюминий ва тарзҳои ҳосилкунии он оварда шудаанд.

БОБИ 1. ҲОСИЛКУНИИ МАВОДИ ИБТИДОӢ, СИНТЕЗИ БОРОГИДРИДҲО ВА ГИДРИДҲОИ МЕТАЛИ ИШҚОРӢ

Ҳосил намудани трихлориди бор аз маъданҳои боросиликат. Дар расми 1 нақшаи дастгоҳ барои омӯختани раванди хлоронӣ оварда шудааст. Раванди хлоронӣ аз ду марҳила иборат аст, дар марҳилаи аввал хлоронӣ дар ҳарорати 400-500°C бо мақсади хориҷ кардани пайвастаҳои оҳандор гузаронида мешавад. Пеш аз хлоронидан ашёи хоми аввалия дар ҳарорати 600-700 °C гудохта мешавад, сипас маъданро дар реактори хлоронӣ ҷойгир менамоем.

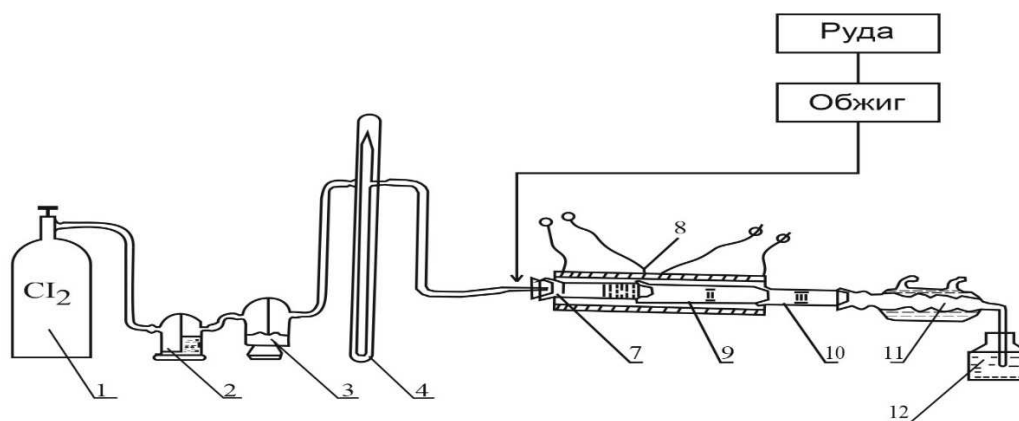
Дар ҷадвали 1 таркиби химиявии ашёи хоми боросиликати аввалия оварда шудааст. Минералҳои асосии маъданташакулдиҳандаи ҷинсҳои данбурит инҳоянд: датолит, аксинит, гидроборасит, гранат, пироксенҳо (ё геденбергит), абрақи гидратӣ, монтмориллонит, калсит ва кварс. Ҷинси холиро гач, карбонатҳои калсий, маъданҳои гилӣ (абрақи гидратӣ, монтмориллонит) ва кварс ташкил медиҳанд.

Дар марҳилаи аввал раванди хлоронӣ дар ҳарорати 600-700 °C дар давоми

120 дақиқа барои аз байн бурдани ионҳои оҳан анҷом дода шуданд. Барои пурра тоза кардани ионҳои оҳан дар раванди хлоронӣ то 30% барқароркунанда (ангишт) аз вазни хока илова карда шуд.

Ҷадвали 1 – Таркиби химиявии данбурити аввалияи кони Ак-Архар

Таркиб, мас%	Пайвастагиҳо												
	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	ғайраҳо
	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



Расми 1 - Нақшаи дастгоҳ барои омӯختани хлоронидани дамбуритҳои кони Ак-Архар дар ҳарорати паст (1 – баллон бо хлор; 2 – зарфи шишагии Тищенко барои фурубарандаҳои моеъ (конс. H₂SO₄); 3 – зарфи шишагии Тищенко барои фурубарандаҳои сахт; 4 – реометр; 5 – маъдан; 6 – тафдон барои сӯзонидан; 7 – реактор; 8 – тафдони электрикӣ; 9 – термопара; 10 – тафдони ду қисма; 11 – яхдон; 12 – фурубаранда бо маҳлули 10% -и ишқор (NaOH))

Параметрҳои оптималии раванди хлоронии ашёи хоми гудохташудаи бор бо ҳосилкунии оксиди Fe₂O₃ инҳоянд: ҳарорати раванд - 600 °С, давомнокии раванд - 110 дақиқа, таркиби барқароркунанда дар шихта 30%.

Пас аз хориҷ кардани ионҳои оҳан, дуҷум марҳилаи раванди хлоронӣ бо мақсади гирифтани VCl₃ гузаронида шуд. Барои ин дар нақша ба ҷои ҷабанда зарф бо ҳалкунандаи органикӣ (диэтил эфир ё тетрагидрофуран) ҷойгир карда шуд. Дастгоҳ барои ҳосилкунии хлориди бор аз қисмҳои зерин иборат аст: баллон бо хлор, шишачаи Тищенко барои ҷабандаҳои моеъ, реактор, термопара, яхдон, ҷабанда бо ҳалкунандаи органикӣ.

Параметрҳои оптималии раванди хлоронии ашёи хоми бории сӯзондашуда бо ҳосилкунии оксиди B₂O₃ инҳоянд: ҳарорати раванд - 900 °С, давомнокии раванд - 100 дақиқа, таркиби барқароркунанда дар гудохта 30%.

Ҳосил намудани хлориди алюминий аз гилҳои аргиллитӣ ва каолинӣ. Ҳаногоми хлоронии аргиллитҳо ва гилҳои каолинӣ мумкин аст ба осонӣ эфирати хлориди алюминий - AlCl₃ • Et₂O –ро гирем, зеро дар зерин таъсири ҳароратҳои 800-900 °С хлориди алюминий дар ҳузури барқароркунанда – ангишт, табхир мешавад.

Барои ба даст овардани эфиратҳои холис, пеш аз ҳама аз маъданҳои пайвастагиҳои оҳан бояд дур карда шаванд.

Барои ба даст овардани эфиртҳои хлориди алюминий, аргиллитҳо ва гилҳои каолинӣ - ашёи хоми маъданҳои Тоҷикистон, ки ашёи хоми минералии дастрас, истифода шуданд. Манбаи хлор дар Тоҷикистон низ мавҷуд аст.

Раванди ҳосилкунии эфиратҳои $AlCl_3$ дар дастгоҳи модернизатсия кардашудаи мо гузаронида шудааст, ки дар расми 1 нишон дода шудааст.

Барои ҳосил намудани эфирати $AlCl_3$, маъданҳои алюмосиликати (аргелитҳо, каолинҳо) пешакӣ мегудозанд ва сипас бо кислотаҳои минералӣ (HCl , H_2SO_4) бо мақсади хориҷ кардани пайвастагиҳои оҳан коркард карда мешаванд, баъдан маъдан ба реактор барои хлоронидан ҷойгир карда мешавад. Хлоронино дар ҳарорати $800-1000\text{ }^\circ C$ гузаронида мешавад, ки таркиби барқароркунанда (ангишт) дар шихта 30% аст. Андозаи зарраҳои маъдани алюмосиликати ва ангишт 0,1 мм аст.

Ҳосилкунии эфирати хлориди алюминий ($AlCl_3 \cdot Et_2O$) аз усулҳои дигар бо бартарӣ фарқ мекунад, зеро $AlCl_3 \cdot Et_2O$ бевосита дар натиҷаи таъсири хлор бо маъдани алюмосиликат, ки қаблан аз маъдан ионҳои оҳанро тоза карда шудааст. Маҳлули эфирии $AlCl_3$ барои мавҷудияти алюминий ва хлор таҳлил карда шуда буд.

Ҳамин тариқ, усули самараноки ҳосилкунии эфирати хлориди алюминий алюминий барои ҳосилкунии алюмогидрати металлҳо ва гидриди алюминий, нишон дода шудааст.

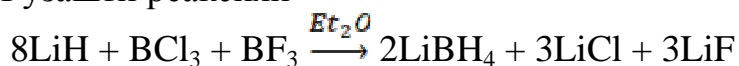
Маҳлулҳои $AlCl_3$ дар тетрагидрофуран барои ҳосилкунии алюмогидридҳои натрий низ бо усули зикршуда ҳосил карда шудаанд.

Дар рисола усулҳои зерини таҳлил истифода шуданд: комплексометрия (муайян кардани алюминий), фотометрияи алангавӣ (муайян кардани метали ишқорӣ), йодо- ва газометрия (муайян кардани гидрогени гидридӣ) аргентометрия (муайян кардани хлор).

Ҳосилкунии борогидридҳои металлҳои ишқорӣ. Ҳосилкунии борогидриди литий. Барои синтез кардани борогидриди литий, эфирҳои хлориди бор - BCl_3 ва эфирҳои фториди бор - BF_3 ва гидриди литий истифода шудаанд.

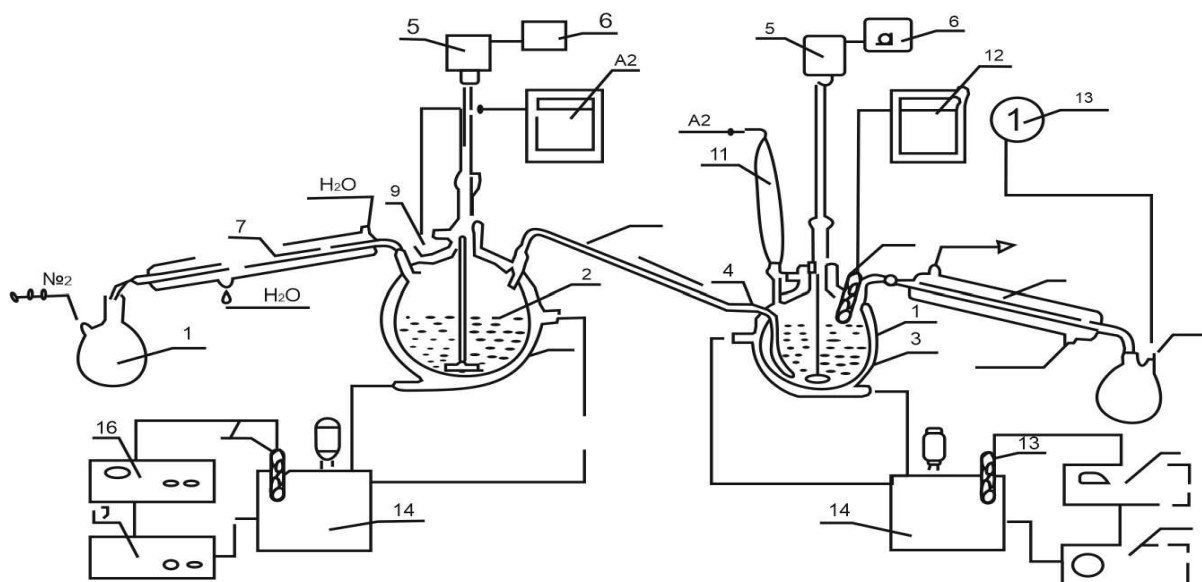
Раванди синтез ва кристаллизатсияи $LiBH_4$ дар дастгоҳи таҷрибавӣ сурат гирифтааст, ки нақшаи онҳо дар расми 2 нишон дода шудааст.

Гузашти реаксияи



ба энергияи солвататсияи $LiBH_4$ ва муносибати мусоиди ҳалшавандагии BCl_3 , BF_3 ва $LiBH_4$, ки ба осонӣ дар эфир ҳал мешаванд, вобастагӣ дорад. Гидриди литий (аз ҷиҳати химиявӣ тоза) барои таркиби гидриди гидроген ва литий таҳлил карда шуд.

Пас аз синтези $LiBH_4$ дар реактор, таркиби хлор дар маҳлул муайян карда шуд. Ҳангоми набудани хлор маҳлул ба реактор (2) барои кристаллизатсияи $LiBH_4$ интиқол дода шуд. Раванди кристаллизатсия бо илова кардани бензол анҷом дода шуд. Дар таҷрибаи маъмулӣ 10 г LiH ва маҳлули эфирии дорои 100 г $BCl_3 : BF_3$ гирифта шуд. 103,5 г $LiBH_4 \cdot Et_2O$ гирифтанд.



Расми 2 – Нақшаи дастгоҳи озмоишӣ барои синтез ва кристаллизатсияи гидриди алюминий (1- реактор барои синтез; 2 – кристаллизатор; 3 – девора; 4 – сифон; 5 – асбоби омехтакунӣ; 6 – танзимкунаки миқдори гардишҳо; 7 – яхдони рост; 8- колбаи қабулкунӣ; 9 – термометри муқовиматӣ; 10 – худнависи КСМ-4; 11 – қифи чакрагӣ; 12 – найчаи тефлонӣ; 13 – манометр; 14 – термостат; 15 – термометри муқовимат; 16 – танзимкунаки ҳарорат БТ-71; 17 – блоки барномасозии ҳарорат БПТ-71

Гидриди натрий дорои зиёда аз 98% моддаҳои асосӣ мебошад. Барои синтез кардани NaBH_4 дар тетрагидрофуран дар реактори (1) пешакӣ суспензияи NaNH_2 дар ТГФ тайёр карданд, баъдан маҳлули $\text{BCl}_3 + \text{BF}_3$ илова карданд. Дар таҷрибаи муқаррарӣ 20 г NaNH_2 дар ТГФ маҳлули $\text{BCl}_3 + \text{BF}_3$ гирифта шуд. Ҳосилкарда шуд 89,8 г $\text{NaBH}_4 \cdot \text{ТГФ}$. Дар солвати $\text{NaBH}_4 \cdot \text{ТГФ}$ толуол барои гирифтани NaBH_4 –и тоза, ки таркиби моддаи асоси 98,1%, илова карда шуд.

Ҳосилкунии алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ

Дар усули таҳиякардаи мо, AlCl_3 бевосита аз маъданҳои алюмосиликати Тоҷикистон, ки ашёи хоми минералии дастрас мебошад, гирифта мешавад. Манбаҳои хлор дар Тоҷикистон низ мавҷуданд.

Раванди ҳосилкунии хлориди алюминийи беоб дар дастгоҳе, ки дар расми 2 тавсиф шудааст, сурат мегирад.

Барои ҳосил намудани реагенти аввалия - AlCl_3 , маъдани алюмосиликат барои бартараф кардани оҳан аз маъдан бо кислотаҳои минералӣ коркард карда мешавад. Сипас маъдан дар реактор ҷойгир карда мешавад, ки дар он бо барқароркунанда (ангишт) барои гирифтани AlCl_3 аввалия дар ҳарорати 800-900 °С, омехта мекунад.

Эфирти бадастомада (барои NaAlH_4 -ТГФ) мустақиман бо суспензияи гидридҳои бинарии MH (дар он ҷо M - метали ишқорӣ) тибқи реаксия зерин таъсир мекунад:

$$4\text{MH} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{MAlH}_4 + 3\text{MCl}, \text{ где } \text{M} = \text{Li}, \text{Na}.$$

Ҳадафи усули пешниҳодшуда эҷоди усули нави ҳосилкунии алюмогидридҳои металлҳо ҳангоми таъсир бо AlCl_3 бевосита аз маъданҳои

алюмосиликат дар раванди хлоронӣ, мебошад. Илова бар ин, масъалаи гузошташуда бо истифодабарии ашёи хоми маҳаллии Тоҷикистон ҳалли худро ёфтааст. Дар раванди синтез кардани алюмогидридҳои металлҳо ба сифати худфаъолкунӣ 0,5-1,0 г солвати гидриди алюминий илова карда мешавад. Баромади LiAlH_4 аз 91,5 то 93% -ро ташкил медиҳад.

Синтез ва тозакунии алюмогидридҳои вазнини металлҳо (калий, рубидий ва цезий)

Гидридҳои бинарии калий, рубидий ва цезий (МН) барои синтез кардани алюмогидриди онҳо хеле камбанд, аз ин лиҳоз мо хлориди ин металлҳо MCl -ро истифода бурдем, ки дар онҳо $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ мебошанд.

Синтези алюмогидридҳои калий, рубидий ва цезий дар муҳити диглим бо реаксияи мубодилаи зерин гузаронида шуд: $\text{NaAlH}_4 + \text{MCl} = \text{MAlH}_4 + \text{NaCl}$. Диглим (диметил эфири диэтиленгликол) ягона ҳалкунандаи ба умум дастрас, ки барои алюмогидридҳои калий, рубидий ва цезий алюминий истифода мешавад - MAlH_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

Алюмогидридҳои техникӣ $\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, тавассути мубодилаи алюмогидридҳои натрий бо хлоридҳои калий, рубидий ва цезий дар шароити ташаккулёбии NaAlH_4 дар ғудохта, гирифта шудааст. Аз нишонаҳои NaAlH_4 бо роҳи коркард бо тетрагидрофуран тоза карда шуда, сипас бо пентан шуста ва хушк карда шуд.

Усули ҳосилкунии алюмогидридҳои калий, рубидий ва цезий тоза аз ҳосилкунии маҳлулҳои диглими пурра равшан кардашуда, комилан шаффоф ва сипас гузаронидани кристаллизатсияи баландҳароратӣ бо ташаккулёбии кристалҳои калон имконият медиҳад. Кристаллҳои MAlH_4 дар ду марҳила ба даст оварда мешуданд: дар марҳилаи I – маҳлулҳои шаффофи алюмогидридҳо ҳосил мегарданд; дар марҳилаи II - кристаллизатсияи MAlH_4 .

Алюмогидридҳои техникӣ калий, рубидий, ё сезийи то хока майда карда шударо дар диглими аз перексид ва намноки тозакардашуда ба миқдори 10 г модда дар 100 мл ҳалкунанда, ҳалкарда шуд. Дар ин ҳолат, хокаҳои алюмогидридҳои калий, рубидий, цезийро ба диглими бо шиддате омехташуда истода, дар шароити дохилшавии ҳаво имконнопазир аст, кам-кам мепошанд.

Барои ҳалкунони колбаи се гардандори бо омехтакунак таҷҳизонида шуда истифода шудааст. Пас аз 20-25 дақиқаи омехтакунии дохили колбаро дар таҳнишинак гузаронида 1-2 соат нигоҳ медоранд. Сипас маҳлулро дар сентрофуга бо суръати 3-4 ҳазор давр дар як дақиқа тоб медиҳанд. Дар ин ҳолат, маҳлул дар тӯли 15-20 дақиқа равшан мегардад ва ба осонӣ бо таҳшони хубу мукамал соф табдил мегардад.

Дар кристаллизатор маҳлули комилан шаффофи алюмогидридҳои калий, рубидий ё цезий ворид карда мешавад, ки он метавонад колбаи тағи даврашакл доштаи бо дом ва насоси вакуумӣ пайваस्त буда, истифода шавад.

Пас аз бухор кардани маҳлул то 1/4 аз ҳаҷми аслии кристаллизатсияро боздошта шуд. Дарачаи зиёди бухоршавӣ танҳо дар сурати каме зардчатоб ва шаффофи модарӣ иҷозат дода мешавад.

Баъди ба охир расидани кристаллизатсия колбаро хунок кардем,

кристаллҳоро аз маҳлули модарӣ тавассути декантатсия чудо кардем ва бо тетрагидрофуран ҳангоми омехтакунии шуста шуданд. Якҷоя бо тетрагидрофуран кристаллҳо бо филтри шишаи возеҳи №1 интиқол дода шуда, полидашуд ва се маротиба ҳангоми омехтакунии хуб бо тетрагидрофуран шуста шуд.

Кристалҳои калон ҳосилшудаи алюмогидридҳо дар филтр 10-15 дақиқа дар вакуум то ба ҳока табдил ёфтани хушконида ва сипас ба контейнер барои хушкконидани ниҳой интиқол дода шуд. Хушккуниро дар вақти 1-1,5 соат оҳиста-оҳиста то ҳарорат 120 °С расонидем. Дар моддаҳои гирифташуда таркиби гидриди гидроген, алюминий ва баъзе ҳолатҳо металлҳои ишқориро муайян карда шуданд. Кристалҳои бузурги чудокардашудаи алюмогидридҳои калий, рубидий, сезий дараҷаи баланди тозагӣ доранд ва онҳо кристаллҳои хуб ташаккулёфта, кристалҳои дурахшони ба намуди ромбшакл дар ҳолати KAlH_4 , RbAlH_4 ё ҳашт тарафа дар ҳолати CsAlH_4 мебошанд. Усули пешниҳодшудаи тозакунии алюмогидридҳои калий, рубидий ва сезий имкон медиҳад, ки моддаҳои кристалли бузург доштаи тозагиашон зиёда аз 99%-ро ба даст орем (ҷадвали 2).

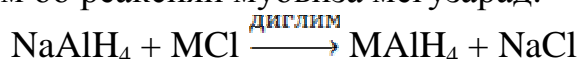
Ҷадвали 2 – Таҷрибаҳои чудокунӣ ва тозакунии тетрагидрид алюминатҳои калий, рубидий ва сезий

MAlH_4		KAlH_4	KAlH_4	KAlH_4	RbAlH_4	CsAlH_4	
MAlH_4 техникӣ, г		43.3	48.2	39.8	58.1	46.2	
Диглим, мл		400	400	400	550	400	
Моеъ барои шустан		эфир	бензол	ТГФ	ТГФ	ТГФ	
Намуди кристаллҳо		Ношафоф	Нимшаф оф	(Ромбоэдрӣ) шафоф	(Ромбоэдрӣ)	(Октаэдрӣ)	
MAlH_4 , г		22.8	21.1	20.6	28.3	26.2	
Таҳлил	H_2	(Т)	5.72	5.72	5.74	3.43	2.43
		(Х)	5.75	5.75	5.75	3.46	2.46
	Al	(Т)	38.05	38.18	38.20	23.02	16.35
		(Х)	38.48	38.48	38.48	23.16	16.46
	M	(Т)	55.38	55.32	55.46	-	-
		(Х)	55.77	55.77	55.77	73.38	81.08

Эъзоҳ: (Т) - таҷриба; (Х) – ҳисоб.

Муайян намудани зичии алюмогидридҳои калий, рубидий ва сезий

Зичии алюмогидридҳои калий, рубидий ва сезий, MAlH_4 (дар инҷо М - К, Rb, Cs), бо усули пиктометрӣ муайян карда шуданд. Алюмогидридҳои калий, рубидий ва сезий дар муҳити диглим бо реаксияи муовиза мегузарад:



Муайянкунии зичӣ бо усули пиктометрияи моеъгӣ бо истифодабарии толуол ҳамчун моеъи корӣ, ки дар болои натрийи металлӣ бо ҷолоиши минбаъда дар LiAlH_4 гузаронида шудааст.

Барои кор пикнометри навъи капилляро истифода бурдем. Сохти пикнометр имкон дод, ки тамос бо моеъро, инчунин моддаи ташхисшавандаро бо

буғҳои об ва ҳаво ба пуррагӣ аз байн барад. Канори болоии капилляр дар пикнометр ҳамчун нишона хидмат кард. Капилляр дар ҳарорати поёнтар аз тахти назораткунандаи ҳароратӣ (20 ° C) пур карда шуд, то ки дар охири назораткунаки ҳароратӣ капилляр пурра бо моеъ пур бошад. Ҳар қатраи моеъи дар рӯи капилляр баромадаро бо эҳтиётна (инчунин дар ҳарорати аз 20 °C поён) бо қоғази полоишӣ гирифта мешаванд.

Муайян кардани зичии алюмогидридҳои аз рӯи усули муқаррарӣ барои муайян кардани зичии ҷисмҳои хокаи низ гузаронида шуд. Пас аз баркашидани пикнометрҳо адади обии онҳоро, сипас зичии толуолро муайян кардем. Намунаҳои хокаҳои алюмогидридҳои металлҳоро ба пикнометрҳо дар камераи хушки он дохил кардем. Дар он ҷо, модда бо моеъи корӣ пӯшонидани шуд, ки пас аз он пикнометрро то бозистодани хоричшавии ҳавои хокаи гидриди адсорбсияшуда ба ҳолати вакуум меорем. Сипас пикнометрҳо то болояшон бо моеъи корӣ пур карда шуданд, термостатсия карда шуд ва пас аз он, ки сатҳи моеъро ба нишона мувофиқат кардан, вазни онро чен кардем. Термостатсиро дар 20 °C гузаронидем. Аз маълумоти бадастомада қимати зичии алюмогидридҳоро бо формула зерин ҳисоб

$$d = \frac{(g_1 - g) d_{H_2O}^{20} (g_3 - g)}{(g_2 - g_4 + g_1 - g_2) (g_3 - g)}$$

кардем: d – зичии моддаи тадқиқотшаванда, г/см³; $d_{H_2O}^{20}$ – зичии об дар 20°C, г/см³; g – вазни пикнометри холӣ, г; g_1 –

вазни пикнометр бо об, г; g_2 – вазни пикнометр бо толуол, г; g_3 – вазни пикнометр бо гидрид, г; g_4 – вазни пикнометр бо гидрид ва толуол, г.

Натиҷаҳои ченкуниҳо дар ҷадвали 3 оварда шудааст.

Ҷадвали 3 – Муайян намудани зичии алюмогидридҳои калий, рубидий ва сезий бо усули пикнометрияи моеъгӣ дар 20°C

Маводи тадқиқотӣ	KAlH ₄	RbAlH ₄	CsAlH ₄
Моеъи корӣ	Толуол		
Вазни пикнометр, г	22.2944	22.2944	22.2944
	19.7735	19.7735	19.7735
Рақами обӣ	11.5440	11.5440	11.5440
	10.0810	10.0810	10.0810
Вазни пикнометр бо моеъ, г	31.3437	31.3437	31.3437
	28.5353	28.5353	28.5353
Зичии толуол, г/см ³	0.8705	0.8705	0.8705
	0.8688	0.8688	0.8688
Хокаи гидрид, г	1.1598	2.4586	1.5002
	0.3372	1.2828	1.8465
Вазни пикнометр бо моеъ ва хокаи, г	31.7325	32.6573	32.2841
	28.6373	29.2209	29.6814
Зичии гидрид, г/см ³	1.325	1.867	2.332
	1.246	1.864	2.301
Зичии миёна	1.285±0.04	1.8665±0.00	2.316±0.016

Қиматҳои ба даст омадаи зичии алюмогидридҳои калий, рубидий ва сезий, ки дар таркибашон зиёда аз 99% моддаи асосиро доранд, чунинанд: барои KAlH₄ – 1.285 г/см³; RbAlH₄ – 1.866 г/см³; CsAlH₄ – 2.317 г/см³.

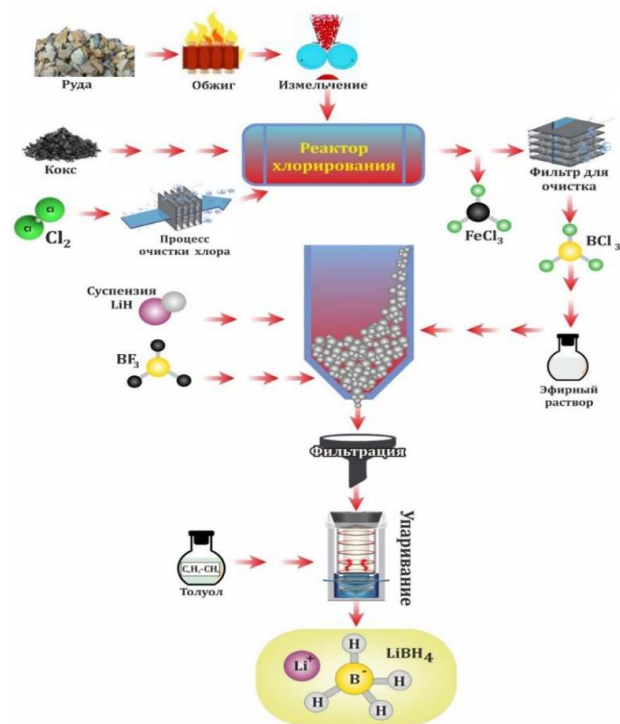
Таҳияи нақшаҳои принципалии технологии ҳосилкунии борогидридҳо ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ

Тарзи ҳосилкунии борогидридҳо ва алюмогидридҳои металлҳо бевосита аз маъданҳо аз марҳилаи гирифтани хлоридҳои бор ва алюминийи аввалия баҳри ҳосил намудани борогидридҳо ва алюмогидридҳои металлҳо, иборат аст.

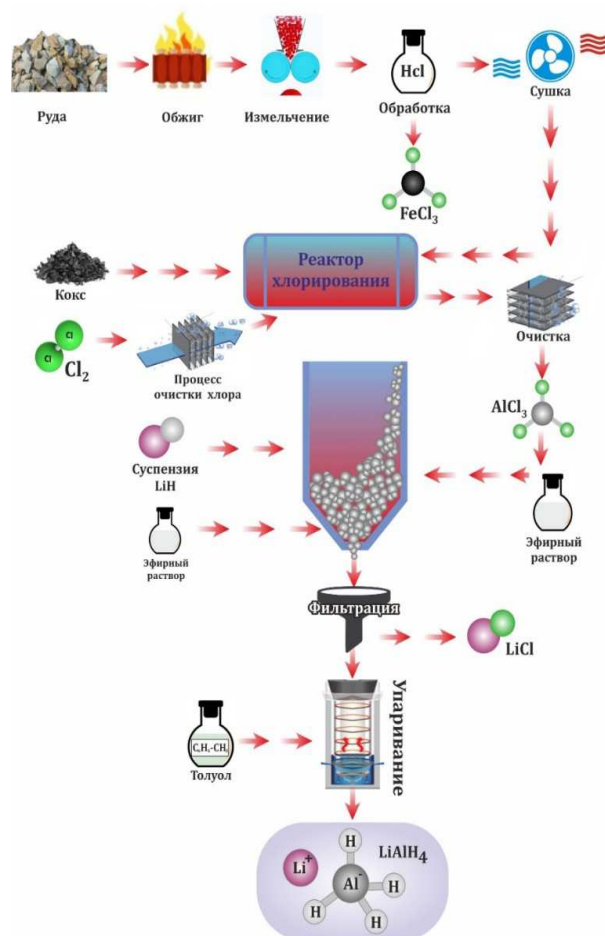
Барои ҳосил кардани хлоридҳои аввалия, хлоронии маъдан дар ҳузури барқароркунанда-ангишт бо пешакӣ ҷудо кардани пайвастагии оҳан аз таркиби маъдан, пешниҳод карда шудааст. Барои ҳосилкунии борогидридҳои метали ишқорӣ маълум шуд, ки маҳлули эфирии хлориди бор кофӣ нест ва реаксия бо иштироки LiH ва BCl_3 суст мегузарад. Мо барои ҳосилкунии LiBH_4 , омехтаи пайвастаҳои $\text{BCl}_3 + \text{VF}_3$ истифода кардем ва маълум гашт, ки онҳо реагентҳои афзалиятдошта барои синтез мебошанд.

Маҳлулҳои органикии AlCl_3 инчунин аз маъданҳои алюмосиликатӣ бо усули ба мисли ҳосилкунии BCl_3 ҳосил карда шудааст. Баъд аз ҳосилкунии AlCl_3 синтези алюмогидридҳои металлҳои гузаронида шуд. Дар асоси параметрҳои оптималӣ, намунаҳои NaAlH_4 дар муҳити ТХФ синтез карда шуданд.

Нақшаҳои принципалии технологии ҳосилкунии гидридҳои комплекси бор ва алюминий таҳия карда шуданд (расмҳои 3, 4).



Расми 3 – Нақшаҳои принципалии технологии ҳосилкунии борогидриди литий



Расми 4 – Нақшаҳои принципалии технологии ҳосилкунии алюмогидриди литий

Дар расми 3 занчири технологии истехсоли борогидриди литий нишон дода шудааст, ки аз марҳилаҳои зерин иборат аст: ҳосилкунии эфирати хлориди бор бо роҳи бартарифкунии пайвастагиҳои оҳан ва ҳосилкунии маҳлули BCl_3 . Сипас, маҳлули BCl_3 барои гирифтани LiBH_4 дар марҳилаи дуҷуми раванд истифода мешавад. Дар реактор барои синтези LiBH_4 BF_3 ва катализатор, суспензияи LiH илова мекунад, баъд аз синтез маҳлулро меполанд, бо ҳамроҳкунии толуол барои ҳосилкунии солвататсия нашудаи LiBH_4 , бугронӣ мекунад.

Дар расми 4 занчири технологии истехсоли эфирати AlCl_3 барои синтези LiAlH_4 оварда шудааст. Ин раванд низ аз ду марҳила иборат аст:

- ҳосилкунии моддаи аввалияи AlCl_3 аз маъдан;
- синтези алюмогидриди литий.

Тибқи нақшаи технологии мазкур, инчунин NaAlH_4 дар муҳити ТГФ гирифта шудааст. Аз сабаби душвор будани ҳосилкунии гидридҳои бинарии калий, рубидий ва цезий, бо усули маълум мо алюмогидридҳои онҳоро бо реаксия зерин ҳосил намудем:



Мо, ки дорои алюмогидридҳои металли аввалияем, усули механохимиявӣ синтези гидриди алюминий - ҷузъи сӯзишвории саҳти мушакист, таҳия кардем, инчунин синтези моделии гидриди алюминий тавассути гидриди калсийро таҳия кардем.

БОБИ 3. СИНТЕЗИ ГИДРИД АЛЮМИНИЙ БО УСУЛИ МЕХАНОХИМИЯВӢ ВА ТАҲЛИЛИ ТЕРМОДИНАМИКИИ РАВАНДҲОИ ҲОСИЛКУНИИ ГИДРИДҲОИ МУРАККАБ

Бо назардошти камарзишии NaAlH_4 ва $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$, мо барои синтези AlH_3 гидридҳои алюминийи зикршударо истифода бурдем. Ба сифати хлориди алюминий аз AlCl_3 бевосита аз маъдани алюмоносиликат ҳосил намуда истифода кардем.

Бартарии ин усул дар он аст, ки ба ҷои алюмогидриди литий алюмогидриди натрий арзон истифода мешавад, инчунин истифодаи ҳалқунандаҳои захрнокро аз байн меравад.

Барои ҳосилкардани гидриди алюминий бо усули механохимиявӣ бе иштироки ҳалқунандаҳо мо алюмогидриди натрий саҳт ва хлориди алюминийро истифода бурдем. Синтез дар осебҳои планитариӣ саққой ва марказгурез гузаронида шуданд.

Муайян карда шудааст, ки ҳангоми синтези AlH_3 бидуни истифодаи ҳалқунанда, осебҳои планетарӣ ё марказгурез ба омезиши босуръати реагентҳо мусоидат мекунад, реаксия бе иштироки ҳалқунанда бо суръати баланд мегузарад - дар 10-30 дақиқа мегузарад, баромади маҳсулоти ниҳой ба баромади миқдорӣ наздик аст.

Раванди синтез дар атмосфераи гази инертӣ гузаронида мешавад, аз ҷумла пурборкунии реакторҳо, коркарди омехтаҳои реаксионӣ дар осеби марказгурез, инчунин омодакунии намунаҳо барои таҳқиқот. Омехтаи алюмогидриди натрий (NaAlH_4) бо хлориди алюминий бо усули механохимиявӣ дар давоми 10-20 дақиқа омехта мекунад.

Омехтаи AlH_3 бо миқдори хеле ками алюмогидриди натрий ва калсий бо эфир коркард шуда ва бо усули анъанавӣ аз маҳлули эфирӣ гидриди алюминийи солватасия нашуда, гирифта шуд.

Синтези моделии гидриди алюминий тавассути гидридҳои бинарии металҳои ишқорзаминӣ бо тарзи худфаъолкунӣ

Принсипи усули моделии синтези пайвастагиҳои гидрогении алюминий тавассути MH_2 (дар ин ҷо M - Ca, Sr, Ba) ва $AlCl_3$ аз раванди худфаъолнокии AlH_3 бо як қисми гидриди металлӣ ва минбаъда чудоғона, бо тарзи зиннагии ба вояҳо тақсимкунии реагентҳои $AlCl_3$ ва MH_2 , иборат аст.

Равандро бо назардошти таъмини дар ҳар як марҳила баландшавии концентрасияи AlH_3 (15-60 г/л) ва барзиёдии он ($MH_2: AlH_3 = 1: 1.05 \div 1.3$) гузаронида мешавад. Миқдори реагентҳои ба вояҳо тақсим шаванд дар ин маврид ба модели ҷамбасти полиномҳои дараҷавиро дарбаргиранда, тобеъ карда мешавад (ҷадвали 4). Дар асоси ин модел, барномаи умумии математикӣ сохта шуд, миқдори гидриди металл ва $AlCl_3$, ки дар синтез истифода мешуданд барои 16-18 марҳилаи (қадам) раванд, ҳисоб карда шуданд. Дар асоси барномаи компютерӣ барномаи кории синтези тавассути CaH_2 ва $AlCl_3$, тартиб дода шудааст.

Дар ҷадвали 4, миқдори ба вояҳо тақсимшудаи CaH_2 ва $AlCl_3$ дар 8 марҳила, 0.0145 ҳисса аз миқдори бо мошин ҷамбасткардашудаи барнома, барномарезӣ шудааст. Миқдори умумии реагентҳо чунинанд:

	$CaH_2 + 2AlCl_3 \rightarrow 2AlH_3 + 3CaCl_2$				
моль	0.52	0.35	0.40	0.16	
г	21.84	46.70	12	56.50	(0.0145 - воя 8-ум зинна).

Ҳангоми ҳаҷми вазни реаксионӣ 300 мл будан, концентрасияи додашудаи AlH_3 $12/0.3 = 40$ г/л мешавад. Дар ҷадвали 4 инчунин оварда шудааст ҳаҷмиҳои эфирати $AlCl_3$, маҳлули реаксионӣ ва ғилзатии AlH_3 ҳангоми худфаъолкунӣ ва пас аз иловаи $AlCl_3$. \bar{y}

Мутобиқи барномаи корӣ диққати махсус бояд ба ҳамроҳкунии алоҳида ва дурустии миқдори реактивҳои CaH_2 ва $AlCl_3$ (аз бюретка), инчунин ба нигоҳ доштани ғализии баланд ва барзиёдии AlH_3 дар ҳар як қадам ҳангоми раванди синтез, дода шавад. Раванд дар суспензия бо ғализии зиёд 40 г/л аз рӯи AlH_3 ва тақрибан 220 г/л аз рӯи ҳаҷми умумии маҳсулот, гузаронида мешавад. Имконият мешавад, ки дар раванди марҳилавӣ ҳар як марҳила пас аз ҳамроҳ кардани гидриди бинарии металлӣ (худфаъолкунӣ) мумкин аст боздоштан, яъне дар марҳилаи ташаккулёбии алюмогидрид.

Раванди синтези гидриди алюминий тавассути гидридҳои бинарии металҳои ишқорзаминӣ ва $AlCl_3$ бо худфаъолкунӣ дар муқоиса бо истифодаи LiH як қатор афзалиятҳо дорад:

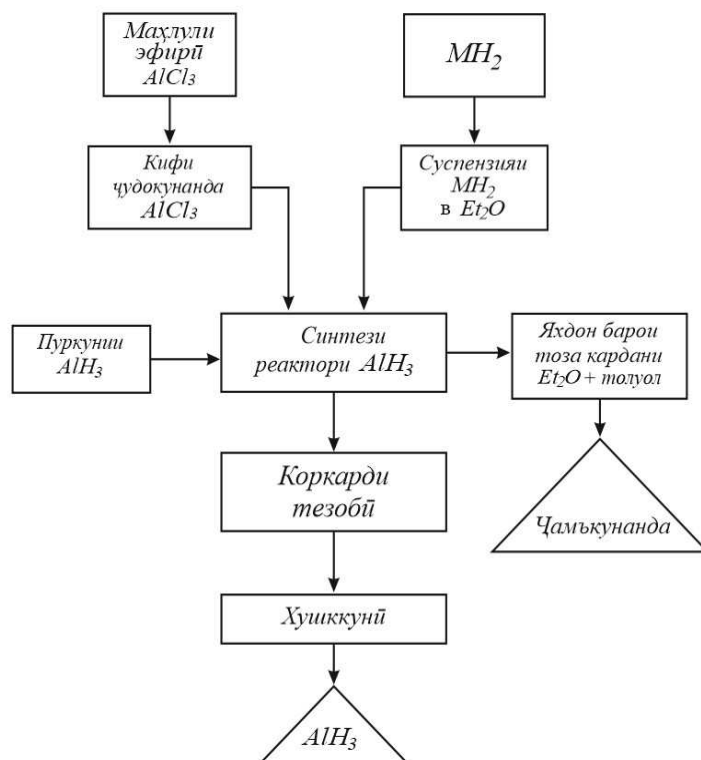
- гидридҳои бинарии металҳои ишқорзаминӣ реактивҳои нисбат ба LiH арзонтар мебошанд;
- MH_2 назар ба гидридҳои металҳои ишқорӣ реагенти нисбатан дастрас аст.

Дар асоси синтези моделии тартиб додамон, нақшаи принсипиалии технологияи синтези AlH_3 -ро тавассути MH_2 ва $AlCl_3$ таҳия карда шуд (расми 5).

Ҷадвали 4 – Полиномаҳо барои барномасозии синтези AlH_3 бо худфаълқунӣ (моделҳои математикии ҷамбасти синтез)

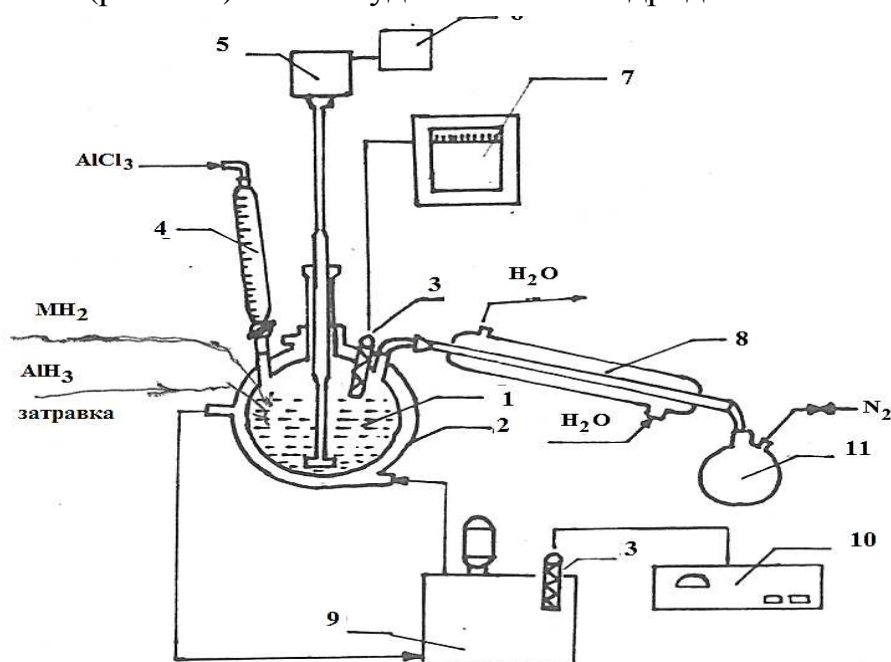
Реагентҳо	№ қадам					
	1	2	3	4	..	N
Реагенти яқум MH_2	A	$\frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)}$	$\frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$\frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$..	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$
Реагенти дуҷум $AlCl_3$	$\frac{a}{3}$	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)}$	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$.	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$
Ташаббусдеҳ AlH_3	$a\left(1 + \frac{b}{100}\right)$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)}$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$.	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$
Маҳсулот AlH_3	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)}$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^4}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^4}$.	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^n}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^n}$

a – миқдори аввалияи MH_2 (мол), b - % изофаи ташаббусдеҳ дар ҳар қадам (зина).



Расми 5 – Нақшаҳои принципалии технологияи синтези моделии гидриди алюминий бо воситаи гидридҳои бинарии металлҳои ишқорзаминӣ.

Барои ҳосилкунии AlH_3 дар асоси синтези моделӣ ва начшаи принципалӣ дастгоҳи озмоишӣ (расми 6) сохта шуд ва синтези гидриди алюминий ба иҷро шуд.

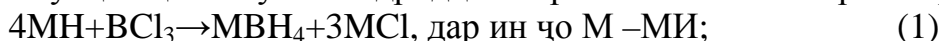


Расми 6 – Дастгоҳи озмоишӣ барои ҳосилкунии AlH_3 дар асоси синтези моделӣ бо воситаи Mn_2 (1 – реактор барои синтез, 2 - девора, 3 - термометри муҷовимат, 4 – қифи чакрагӣ, 5 – асбоби омехтакунӣ, 6 – танзимкунаки гардишҳо, 7 - худнавис, 8 – яхдони рост, 9 - термостат, 10 – танзимкунаки ҳарорат, 11 – колбаи қабулқунанда

Таҳлили термодинамикии равандҳои ҳосилкунии борогидридҳо ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ

Бо назардошти муҳимияти таҳлили термодинамикӣ ва асоснокии равандҳои технологияи коркарди маъданҳо, мо асосноксозии термодинамикии равандҳои ҳосилкунии боро- ва алюмогидридҳои МИ-ро гузаронидем.

Усулҳои ҳосилкунии гидридҳои бор ва алюминийи зерин баррасӣ шуданд:



Барпои муқоиса таҳлили термодинамикии тарзи муқаррарии ҳосилкунии борогидридҳо оварда шудааст: $2Mn + B_2H_6 = 2MBH_4$, где $M - \text{МИ}$. (3)

Интихоби ҳалқунанда омили муҳимтарини гузариши равандҳои таҳқиқшаванда мебошад. Гузариши равандҳои (1)-(3), аз таносуби ҳалшавандагии реагентҳо ва маҳсули раванд, аз қобилияти донории ҳалқунанда вобаста аст. Қобилияти баланди донории ҳалқунанда сабаби ҳосилшавии борогидридҳои солватӣ мегардад, чунки атом ё иони металлҳо ҳамчун тезоб фаъолият менамоянд.

Тавсиротҳои термодинамикии раванди (1) ҳосилкунии борогидридҳои МИ Чадвали унсурҳои химиявӣ (ҶУХ) ҳангоми таъсири мутақобилии гидридҳои бинарии МИ бо хлориди бор дар муҳити эфири диэтил ҳисобкарда шуда дар чадвали 5 оварда шудаанд. Дар асоси таҳлили маълумотҳои термодинамикӣ маълумотҳо барои гидридҳои бинарии рубидий ва сезий (*) ислоҳ, инчунин қонуниятҳои таъғирёбии онҳо вобаста аз табиати МИ ҶУХ муайян карда шудаанд.

Чадвали 5 - Тавсифоти термодинамикии маълумотӣ ва арзёбшудаи пайвастагиҳо ва раванди ҳосилшавии $MВН_4$ ($\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$, кҶ/мол; S^0 , Ҷ/(мол·К))

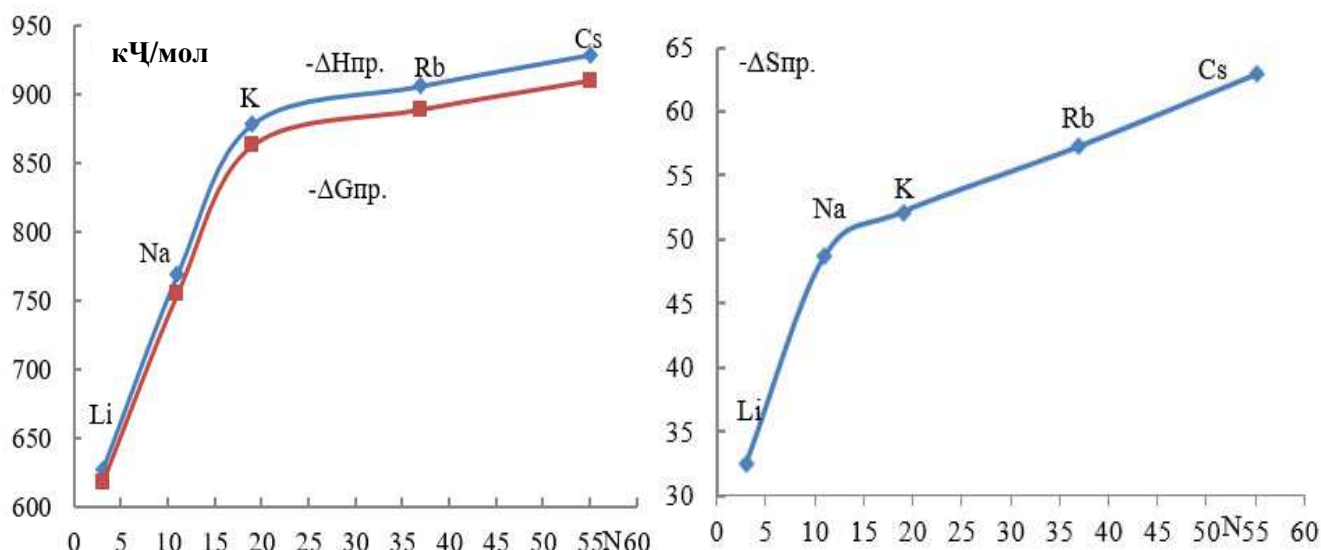
МН				МВН ₄			
М	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$	S^0	М	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$	S^0
Li	90,5	68,3	20,0	Li	190,8	125,0	75,9
Na	56,3	33,5	40,0	Na	188,6	123,9	101,3
K	57,7	34,0	50,0	K	227,4	160,3	106,3
Rb	52,3	30,1*	63,7*	Rb	236,8	173,9	117,2
Cs	54,0	31,7*	73,0*	Cs	243,7	181,4	131,8
MCl				BCl ₃	427,2	387,4	206,3
Li	408,6	384,4	59,3	Раванди (1) $4MН + BCl_3 \xrightarrow{Et_2O} MВН_4 + 3MCl$			
Na	411,2	384,1	72,1				
K	436,5	408,5	82,6	M	$-\Delta H^0_{\text{раванд}}$	$-\Delta S^0_{\text{раванд}}$	$-\Delta G_{\text{раванд}}$
				Li	627,4	32,5	617,7 ⁽¹⁾ 617,6 ⁽²⁾
Rb	435,4	407,8	95,9	Na	769,8	48,7	755,3 ⁽¹⁾ 756,1 ⁽²⁾
Cs	443,0	414,5	101,2	K	878,9	52,2	863,3 ⁽¹⁾
				Rb	906,6	57,3	889,5 ⁽¹⁾
				Cs	929,3	62,9	910,6 ⁽¹⁾

Эзоҳ: * - бо усулҳои арзёби шуда ҳисоб карда шудааст;
 (1) – бо формулаи $\Delta G^0_{\text{раванд}} = \Delta H^0_{\text{раванд}} - 298\Delta S^0_{\text{раванд}}$;
 (2) - бо формулаи $\Delta G^0_{\text{раванд}} = \sum(\Delta_f G^0)_{\text{маҳсулот}} - \sum(\Delta_f G^0)_{\text{реагентҳо}}$

Аз чадвали 5 бар меояд, ки устувории термодинамикии гидридҳои бинарӣ вобаста аз зиёдшавии рақами тартибии металлҳои IA ҶУХ майли умумии камшавӣ доранд. Бо ҳосиятҳои худ гидриди бинарии натрий ба гидридҳои зергурӯҳи калий наздик аст (расми 7).

Маълумоти пурраи тавсироти термодинамикии ҳамаи ҷузҳои системаи омӯхташаванда имконият доданд, ки эҳтимолияти термодинамикии газариши раванди ҳосилшавии борогидридҳои металлҳои ишқорӣро (речаи (1) чадвали 5) асоснок намоем. Мувофиқати қиматҳои бузургҳои $\Delta G^0_{\text{раванд}}$, ки бо усулҳои гуногун ҳисобкарда аз бозътимодии бузургҳои термодинамикии истифодашуда шаҳодат медиҳанд. Қонунияти таъғирёбии тавсиротҳои термодинамикии (энтальпия, энергия Гиббса ва энтропия) раванди ҳосилшавии борогидридҳои металлҳои ишқорӣ (речаи (1)) табиати якхела доранд (расми 8).

Қиматҳои пайдонамудаи тавсиротҳои термодинамикии пайвастагиҳо ва равандҳои боро- ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ бо равандҳои (2) ва (3) дар чадвали 6 оварда шудаанд.



Расми 7 - График вобастагии энталпия, энергияи Гиббс (а) и энтропияи (б) раванди ҳосилкунии MBH₄ вобаста аз табиати (N) металлҳо

Чадвали 6 – Таъсифоти термодинамикии маълумотӣ ва арзёбшудаи пайвастагиҳо ва равандҳои ҳосилшавии MAIH₄ ва MBH₄ (Δ_fH⁰ и Δ_fG⁰, кҶ/мол; S⁰, Ҷ/мол·К)

MAIH ₄				Пайвастагиҳо			
M	-Δ _f H ⁰	-Δ _f G ⁰	S ⁰		Δ _f H ⁰	Δ _f G ⁰	S ⁰
Li	122,6	44,7	78,7	AlCl ₃	-704,2	-628,8	109,3
Na	115,7	38,7	89,7	B ₂ H ₆	36,4	87,6	232,1
K	163,6	94,6	119,0			106,0*	
Rb	170,0	99,0	130,0				
Cs	177,0	110,3	150,0				
4MH + AlCl ₃ $\xrightarrow{Et_2O}$ MAIH ₄ + 3MCl (2)				2MH + B ₂ H ₆ $\xrightarrow{Et_2O}$ 2MBH ₄ (3)			
M	-ΔH раванд	ΔS раванд	-ΔG раванд	M	-ΔH раванд	-ΔS раванд	-ΔG раванд
Li	282,2*	67,3*	302,3 ⁽¹⁾ 295,9 ⁽²⁾	Li	100,6	114,7	66,4 ⁽¹⁾ 40,4 ⁽²⁾
Na	419,9*	36,7*	430,8 ⁽¹⁾ 429,1 ⁽²⁾	Na	155,2	132,7	115,7 ⁽¹⁾ 98,0 ⁽²⁾
K	538,1*	57,5*	555,2 ⁽¹⁾	K	248,2	94,1	220,2 ⁽¹⁾ 208,8 ⁽²⁾
Rb	562,8*	53,6*	578,8 ⁽¹⁾	Rb	270,8	99,5	241,1 ⁽¹⁾ 224,2 ⁽²⁾
Cs	585,0*	52,3*	600,6 ⁽¹⁾	Cs	282,0	76,9	259,1 ⁽¹⁾ 244,8 ⁽²⁾

Эъзоҳ: * - бо усули ҳисобкунии муқоисавӣ ва фарқиятҳо арзёбӣ шудааст

Муайян шудааст, ки бо зиёд шудани рақами тартибии металл эҳтимолияти термодинамикии гузариши равандҳои (2) ва (3) мутаносибан зиёд мешавад.

Ҳангоми гузариш аз системаи LiH ба системаи NaH зиёдшавии энергия Гиббс ба $\Delta(\Delta G_{\text{пр.}}) = 130$ (раванди(3)) ва 50 кҶ/мол (раванди (3)). Ҳангоми гузариш аз NaH \rightarrow KH чунин зиёдшавии энергияи Гиббси раванди (3) ба 105 кҶ/мол ва барои зергурӯҳи калий – тақрибан 20 кҶ/молро ташкил медиҳад. Дар гузариши LiH \rightarrow NaH зиёдшавии тағирёбии энтропия $\Delta(\Delta S_{\text{пр.}}) = -18,0$ Ҷ/(моль·К) мушоҳида мешавад. Ҳангоми гузариш аз NaH \rightarrow KH тағирёбии энтропия кам мешавад $\Delta(\Delta S_{\text{пр.}}) = 38,0$ Ҷ/(моль·К)

Таҳлили маълумот ва натиҷаи ҳисобҳои муайяншуда, ки дар ҷадвалҳои 5 ва 6 оварда шудаанд, нишон медиҳанд, ки қиматҳои $\Delta G^0_{\text{раванд}}$ барои (1) ва (2) бо ду тарз ҳисоб карда мувофиқат мекунад ё дар ҳадди хатогии таҷрибаанд. Вале барои раванди (3) онҳо бо тарзи кулӣ фарқ мекунад. Мумкин манбаи ин паст будани қимати энергияи Гиббси ҳосилшавии диборан дар адабиёт овардашуда бошад ($\Delta_f G^0 \text{B}_2\text{H}_6 = 87,6$ кҶ/мол). Мувофиқи ҳисобҳои мо он бояд $\Delta_f G^0 \text{B}_2\text{H}_6 = 106,0 \pm 2$ кҶ/моль бошад.

Муқоисаи қиматҳои энергия Гиббси равандҳои (1) - (3) омӯхташуда, ки дар ҷадвалҳои 5 ва 6 оварда шудаанд нишон медиҳанд, ки дар шароити намунавӣ эҳтимолияти калонтарини гузаштро раванди (1) дорост.

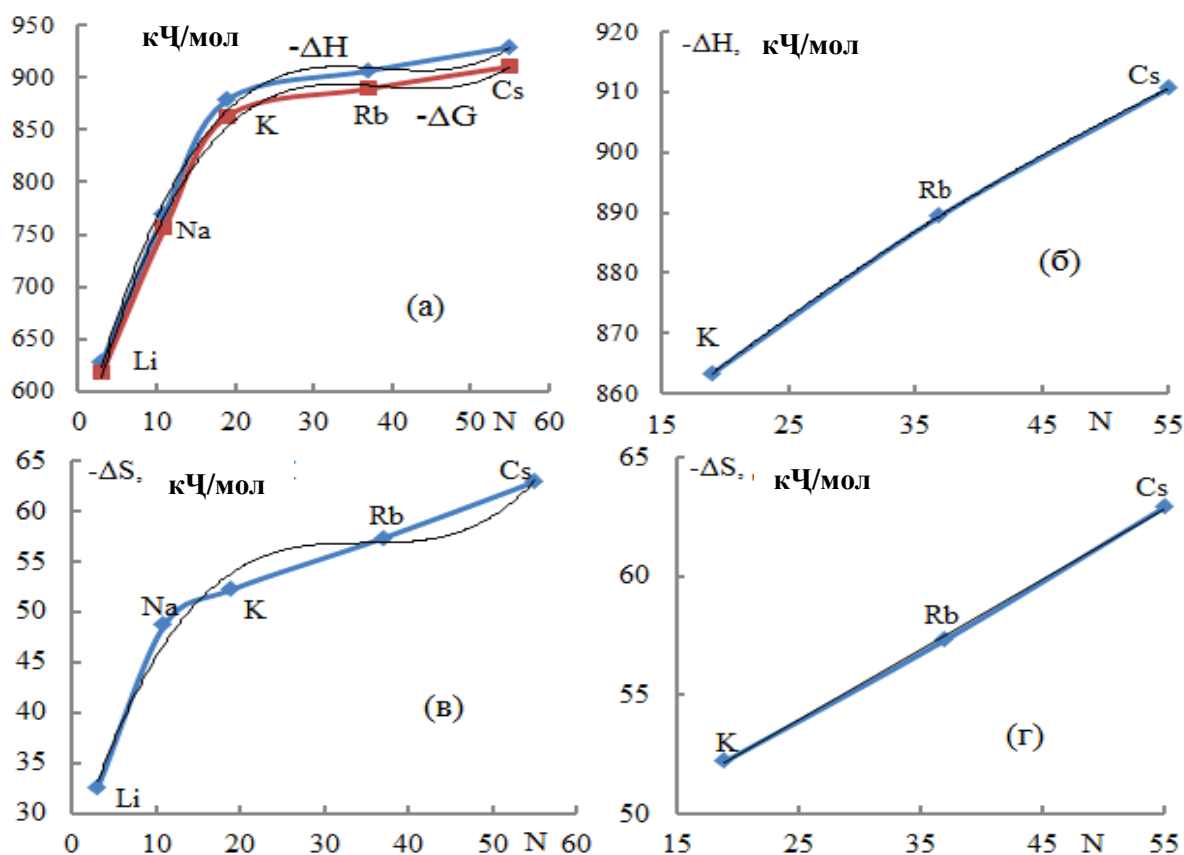
Модели математикии қонуниятҳои тағирёбии тавсироти термодинамикии раванди ҳосилшавии гидридҳои металлҳои ишқорӣ вобаста аз табиати металлҳо

Дар асоси натиҷаи таҷрибаҳо ва маълумотҳои дарёфтшуда модели математикии қонуниятҳои тағирёбии тавсиротҳои термодинамикии равандҳои ташаккули борогидридҳо ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ вобаста аз табиати металлҳо тартиб дода шуданд.

Моделсозӣ бо барномаи намунавии MICROSOFT OFFICE ва MATLAB тартиб дода шудааст. Муодилаи математикии қонуниятҳои тағирёбии тавсиротҳои термодинамикии равандҳо ташаккулёбии пайвастагиҳои гидриди металлҳои ишқорӣ бо истифодаи қиматҳои ҳосияти термодинамикии ислоҳ кардаи баъзе ҷузҳои системаҳои омӯзиши тартиб дода шуданд. Қимати ислоҳшудаи тавсироти гидридҳои бинарӣ (RbH ва CsH) истифода шудаанд барои равандҳои (1) ва (2), диборан барои раванди (3) ҳосилкунии борогидридҳо ва алюмогидридҳо металлҳои ишқорӣ.

Тавсиротҳои термодинамикии ва равандҳои ҳосилкунии борогидридҳо ва алюмогидридҳо унсурҳои типӣ Li, Na алоҳида коркард шудаанд, чунки онҳо аз қонуниятҳои умӯмии барои ҳар як гурӯҳи пайвастагиҳо хос фарқият доранд (расми 9). Табиати хаттии тағирёбии ҳосияти пайвастагиҳо ва равандҳои ҳосилкунии гидридҳои литий ва натрий аз ҳамдигар бо кунҷи худ фарқ мекунад. Фарқияти ҳосияти металлҳои типии Li ва Na аз қонуниятҳои умӯмии ҳосияти унсурҳои IA гурӯҳи ҚУХ аз сохти электроникии атоми онҳо, пайдошавии p-орбитали кайносимметрии атоми Li ва d-орбитали виртуалии атоми Na вобаста аст.

Дар расми 8 оварда шудааст графикаи қонуниятҳои тағирёбии раванди ҳосилшавии борогидридҳои металлҳои IA гурӯҳи ҚУХ (раванди (1)) вобаста аз табиати онҳо.



Расми 8 – Графики қонунияти тағирёбии тавсиротҳои термодинамикии раванди (1) ҳосилшавии борогидридҳои металлҳо: (а), (в) - IA гурӯҳ; (б), (г) - зергурӯҳи калий

Натиҷаҳои таҳқиқот (расми 8) нишон медиҳанд дурустии моделсозии қонунияти тағирёбии хосияти пайвастагиҳои унсурҳои IA гурӯҳи (ва равандҳоро) аз рӯи тақсимои онҳо ба типӣ (Li ва Na) ва зергурӯҳи калий.

Ҳангоми коркади математикии муодилаҳои қонунияти тағирёбии тавсиротҳои равандҳои ҳосилкунии алюмогидридҳо (муодилаи (2)) ва борогидридҳо (муодилаҳои (1) ва (3)) металлҳои ишқорӣ қимати тавсироти термодинамикии пайвастагиҳои Li ва Na ба инобат гирифта нашудааст.

ХУЛОСАҲО

Натиҷаҳои асосии илмии диссертатсия:

1. Шароитҳои оптималии ҳосилкунии хлоридҳои бор ва алюминий бо усули хлоронии маъданҳои бордор ва алюмосиликатҳои Тоҷикистон бо мақсади ҳосилкунии боро - ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ бо иштироки барқароркунанда – ангишт, муайян карда шуданд [8, 13-М].
2. Шароити ҳосилкунии борогидридҳои металлҳои ишқорӣ аз маҳлулҳои эфирии BCl_3 бо ҳамроҳ кардани BF_3 ва алюмогидридҳои аз маҳлулҳои эфирии $AlCl_3$ ҳангоми омезиши бошиддат бо эфиратҳои гидридҳои бинарии литий ва натрий муайян карда шуданд [1, 8, 13-М].
3. Алюмогидридҳои калий, рубидий ва сезий дар муҳити диглим синтез карда шуда, усули тозакунии онҳо ва ҳосилкунии намунаҳои дараҷаи тозагиаш баланд

таҳия карда шудаанд ва зичии алюмогидридҳои номбаршуда бо усули пикнометри муайян карда шудаанд [1, 3, 4, 8-М].

4. Усули механохимиявии ҳосилкунии гидриди алюминий аз алюмогидридҳои натрий ва $AlCl_3$ дар осеби планетарӣ бо ҷудошавии минбаъдаи гидриди алюминийи солват нашуда, пешниҳод карда шудааст [1, 6-М].

5. Синтези моделии гидриди алюминий бо воситаи гидридҳои бинарии МИЗ бо худфаъолкунӣ таҳия карда шудааст. Синтези моделӣ имкони автоматизатсиякунонии раванди ҳосилкунии AlH_3 –ро таъмин менамояд [1, 6-М].

6. Нақшаҳои принципалии технологияи ҳосилкунии борогидридҳо ва алюмогидридҳои МИ бо роҳи хлоронии маъданҳои бордор ва алюмосиликатҳои Тоҷикистон таҳия карда шудаанд [1, 6-М].

7. Маълумоти пурра оид ба тавсифи термодинамикии равандҳои ҳосилкунии борогидридҳо ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ ба даст овардашудаанд. Қонуниятҳои тайғиребии хосиятҳо тавсифи термодинамикии равандҳо вобаста аз табиати металлҳо муқаррар карда шудааст. Системаҳои бо иштироки унсурҳои типӣ литий ва натрий бо тавсифи худ аз системаҳои металлҳои зергурӯҳи калий - калий, рубидий ва сезий фарқ мекунад. Модели математикии қонуниятҳои муайяншуда тартиб дода шудааст [3, 4-М].

Тавсияҳо барои истифодаи амалии натиҷаҳо:

- технологияҳои таҳияшудаи маъданҳои хлордори бордор ва алюминий-силикати Тоҷикистонро барои ба даст овардани хлориди бор ва алюминий истифода бурдан мумкин аст, аз ҷумла барои синтез кардани пайвастагиҳои гидридӣ;

- усулҳои таҳияшудаи механохимикӣ ва худфаъолшавӣ имкон медиҳанд, ки реактивҳои арзон истифода шуда ва гидриди алюминийи ҳолис ба даст оварда шавад;

- тавсиротҳои ба даст овардашудаи термодинамикии пайвастагиҳои гидридӣ ва равандҳои тайёр кардани онҳо бонки арзиши термодинамикиро ғанӣ мегардонанд, ва ба интиҳоби усулҳои илмӣ асоснок ва шартҳои оптималии гирифтани борогидридҳо ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ мусоидат мекунад.

ФЕҲРИСТИ ИНТИШОРОТИ ИЛМИИ ДОВТАЛАБИ ДАРЁФТИ ДАРАҶАИ ИЛМӢ АЗ РӢИИ МАВЗӢИ ДИССЕРТАТСИЯ

Мақолаҳои дар маҷаллаҳои илмӣ тавсиянамудаи КОА-и назди

Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон нашршуда:

[1-М]. Mirsaidov, U.M. Modeling of Synthesis of Aluminum Hyride via Binary Hydrides of Alkaline Earth Metals / U.M.Mirsaidov, M.Yu. Akramov, I.U. Mirsaidov, **O.A. Azizov** // Journal of applied Solution Chemistry and Modeling. -2018. -№7. –P.9-13.

[2-М]. Mirsaidov, U.M. Regularities of thermodynamic characteristics changes of binary hydrides of s-elements, aluminium and lanthanides (II and III) and their modeling / U.M.Mirsaidov, M.Yu. Akramov, **O.A. Azizov**, A. Badalov // Applied solid state chemistry scientific-practice journal. – 2018. -№4(5). -P.112-119.

[3-М]. **Азизов, О.А.** Определение плотности алюмогидридов калия, рубидия и

цезия / О.А. Азизов, С.И. Бакум, М. Хикматов // ДАН РТ. -2019. -№7-8. -С.454-457.

[4-М]. **Азизов, О.А.** Особенности выделения и очистки алюмогидридов калия, рубидия и цезия / О.А. Азизов, С.И. Бакум, А. Бадалов, У.М. Мирсаидов // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2018. -№4(173). -С.112-117.

Мақолаҳои дар маводи конфронсиҳои илмӣ, симпозиумҳо ва семинарҳо нашришуда:

[5-М]. Хакёров, И.З. Свойства боро- и алюмогидридов редкоземельных металлов / И.З. Хакёров, **О.А. Азизов** // XIV Нумановские чтения «Вклад молодых учёных в развитие химической науки»: Сборник материалов. - Душанбе, Институт химии АН РТ, 2017. -С.63-65.

[6-М]. **Азизов, О.А.** Математическое моделирование синтеза гидрида алюминия - компонента твёрдого ракетного топлива / **О.А. Азизов**, М.Ю. Акрамов, А. Бадалов, И.У. Мирсаидов // Материалы конференции «Современные проблемы математики и её приложений». – Душанбе, 2018. –С.159-160.

[7-М]. Насруллаева, Д.Х. Математическое моделирование синтеза борогидридов лантаноидов – водородоносительных комплексов / Д.Х. Насруллаева, **О.А. Азизов**, М.Ю. Акрамов, У.М. Мирсаидов // Там же. -С. 173-174.

[8-М]. Акрамов, М.Ю. Неорганические минералы и новые материалы на их основе / М.Ю. Акрамов, Б.А.Гафуров, **О.А.Азизов**, А.Б. Бадалов // Материалы Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан». - Душанбе, ИХ АН РТ, 2018. -С.78-80.

[9-М]. Акрамов, М.Ю. Анализ термодинамических свойств бинарных гидридов / М.Ю. Акрамов, Б.А. Гафуров, **О.А. Азизов**, А. Бадалов // Там же. –С. 81-83.

[10-М]. **Азизов, О.А.** Системный анализ термодинамических свойств бинарных гидридов s-элементов, алюминия и лантаноидов (II), (III) / **О.А. Азизов**, Ф.А. Хамидов, М.Ю. Акрамов, А. Бадалов // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан». –Душанбе, ИХ АН РТ, 2019. -С.77-79.

[11-М]. Акрамов, М.Ю. Термодинамический анализ тетрагидридоборатов лантаноидов / М.Ю. Акрамов, **О.А. Азизов**, Д.Х. Насруллоева, А. Бадалов, З.Т. Якубов // Там же. –С.196-198.

[12-М]. Бадалов, А. Особенности закономерности изменения термодинамических характеристик бинарных гидридов элементов 1А группы / А. Бадалов, И.У. Мирсаидов, **О.А. Азизов**, М.Ю. Акрамов // Международная конференция ТТУ, 2019. – С.199-202.

[13-М]. Мирзоев, Д.Х. Получение эфирата хлористого алюминия из аргиллитов и каолиновых глин / Д.Х. Мирзоев, Ш.Д. Аъзамов, Ш.Д. Отаев, **О.А. Азизов**, Д.Х. Джураев // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан». – Душанбе, ИХ АН РТ, 2019. -С.29-30.

[14-М] **Азизов, О.А.** Получение боро- и алюмогидридов щелочных металлов из местных сырьевых материалов Таджикистана / А. Бадалов, И.У. Мирсаидов // Сборник статей республиканской научно-теоретической конференции «Основы

развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», посвященной 60-летию химического факультета памяти д.х.н., проф., ак. АН РТ И.У. Нуманова, 2020. -С.308-309.

Ихтироот:

[15-М]. Нахустпатент № ТҶ 896 аз 12.04.2018. Тарзи ҳосил намудани ҳидриди алюминий бо усули механикӣ-кимиёвӣ / У.М. Мирсаидов, **О.А. Азизов**, А.Б. Бадалов, М.Ю., Акрамов. - МПД ҚТ. Бюл. №135, 2017. - 6 саҳ.

[16-М]. Нахустпатент № ТҶ 1100 аз 26.06.2020. Тарзи коркарди маъданҳои алюмосиликатӣ бо усули фаъолгардонӣ / Д.Х. Мирзоев, **О.А. Азизов**, Ш.Д. Отаев, А.М. Каюмов, Ш.О. Аъзамов, Ж.А.Мисратов, У.М. Мирсаидов. - - МПД ҚТ. Бюл. №161, 2020. - 4 саҳ.

[17-М]. Нахустпатент № ТҶ 1109 аз 19.08.2020. Тарзи ҳосил кардани алюмогидридҳои металлҳо аз маъданҳои алюмосиликатӣ / У.М. Мирсаидов, Д.Х. Мирзоев, Ш.Д. Отаев, **О.А. Азизов**, А. Бадалов, Ш.О. Аъзамов. - МПД ҚТ. Бюл. №163, 2020. - 4 саҳ.

АННОТАТСИЯИ

диссертатсияи Азизов Олимҷон Азизович дар мавзӯи: «Ҳосил намудани борогидридҳо, алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ, гидриди алюминий аз маъданҳои Тоҷикистон ва ҳосиятҳои физикавӣ-химиявӣ онҳо» барои дарёфти дараҷаи илмии номзади илмҳои техникӣ аз рӯйи ихтисоси 05.17.01 – Технологияи моддаҳои ғайриорганикӣ

Калимаҳои асосӣ: хлорикунони маъданҳои боросиликатҳо ва алюмосиликатҳо, хлоридҳои бор ва алюминий, синтези гидридҳои боро- ва алюмогидридҳои МИ, гидридҳои бинарӣ, алюмогидридҳо, усули механохимиявӣ, модели синтезӣ, схемаи технологӣ, хусусиятҳои термодинамикӣ, қонуниятҳои тағиротӣ, моделҳои математикӣ.

Объект ва усулҳои таҳқиқот, дастгоҳҳои истифодашуда. Объекти таҳқиқот ин ҳосилкунии боро- ва алюмогидриди МИ, бо усули хлориронии маъданҳои бордошта, данбуритҳои кони Ак-Архар, аргаллити Чашма-Санг ва каолингилҳои Зиддеҳ аст. Таҳқиқоти физикавӣ-химиявӣ ашӯ ва маҳсули коркарди онҳо бо истифодаи усулҳо ва дастгоҳҳои муосир, таҳлили рентгенофазавӣ (РФА), резонанси ҳастаи магнитӣ (ЯМР), ИК-спектроскопӣ ва усули механохимиявӣ бо истифодаи майдакунаки чархӣ анҷом шудааст.

Мақсади таҳқиқот ин таҳқиқот ва вусъатдиҳии тарзҳои ҳосилкунии боро- ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ (МИ) бевосита аз маъданҳои бордошта ва алюмосиликатӣ бо роҳи хлоронӣ бо ҳамбастагии минбаъдаи хлорҳои бор ва алюминий бо гидридҳои бинарӣ, инчунин синтез кардани гидриди алюминий бо усули механохимиявӣ мебошад. Таҳияи синтези моделии гидриди алюминий тавассути гидридҳои бинарӣ дар металлҳои ишқорзаминӣ (МИЗ).

Натиҷаҳои ҳосилшуда ва навоғонҳои онҳо. Усули коркарди маъдани бордор ва алюмосиликатҳои Тоҷикистон бо таъсири хлоркунонӣ барои истихроҷи хлориди бор ва алюминий, ки барои синтези борогидридҳо ва алюмогидридҳои МИ истифода шудааст. Усули ҷудокунӣ ва тозакунии алюмогидридҳои калий, рубидий, сезий коркард ва зичии онҳо муайян карда шуд. Схемаҳои принсипиалии технологияи истеҳсоли гидридҳои бор ва алюминий МИ таҳия карда шуд. Усули механохимиявӣ ҳосил кардани гидриди алюминий, модели ҳосилкунии он аз гидридҳои бинарии МИЗ бо тарзи худфаъол таҳия карда шудааст. Баъзе хусусиятҳо: зичӣ ва спектрҳои ИС-и гидриди алюминий муайян карда шуд. Асоснокии термодинамикии усули ҳосилкунии борогидридҳо ва алюмо-гидридҳои МИ бо табодулли мутақобилии гидридҳои бинарии МИ бо хлоридҳои бор ва алюминий аз маъданҳои Тоҷикистон ҳосил намуда, гузаронида шуд. Қонуниятҳои тағироти хусусиятҳои термодинамикии гидридҳои бинарӣ ва равандҳои ҳосилшавии гидридҳои комплекси МИ вобаста аз хусусияти металлҳо муқаррар карда шуд. Гидридҳои литий ва натрий бо хусусиятҳои худ ва раванди ҳосил намудани онҳо аз аналогҳои маъмули зергурӯҳи калий фарқ мекунад. Моделҳои математикӣ ва муодилаҳои қонуниятҳои муайяншуда тартиб дода шудаанд.

Тавсияҳо оид ба истифодаи амалии натиҷаҳо:

- технологияҳои таҳияшудаи маъданҳои хлордори бордор ва алюминий-силикати Тоҷикистонро барои бадастовардани хлориди бор ва алюминий истифода бурдан мумкин аст, ки метавон истифода бурд, аз ҷумла барои синтез кардани пайвастаҳои гидридӣ;

- усулҳои таҳияшудаи механохимикӣ ва худмухтор имкон медиҳанд, ки реактивҳои арзон истифода шаванд ва гидриди алюминийи ҳолис ба даст оварда шаванд;

- хусусиятҳои бадастовардашудаи термодинамикии пайвастагиҳои гидридӣ ва равандҳои тайёр кардани онҳо бонки арзиши термодинамикро пур мекунад, ба интиҳоби илмии асоснокии усулҳо ва шартҳои оптималии гирифтани борогидридҳо ва гидридҳои алюминийи металлҳои ишқорӣ мусоидат мекунад.

Соҳаи истифодабарӣ: саноати химиявӣ.

АННОТАЦИЯ

диссертации Азизова Олимджона Азизовича на тему: «Получение борогидридов, алюмогидридов щелочных металлов, гидрида алюминия из минеральных руд Таджикистана и их физико-химические свойства», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – Технология неорганических веществ

Ключевые слова: хлорирование боросиликатных и алюмосиликатных руд, хлориды бора и алюминия, боро- и алюмогидриды ЩМ, бинарные гидриды, гидрид алюминия, механохимический способ, модельный синтез, технологическая схема, термодинамические характеристики, математическое моделирование.

Объекты и методы исследования, использованная аппаратура: Объектами исследования являются получения боро- и алюмогидриды ЩМ, путем хлорированием борсодержащих руд, данбуритов место рождения Ак-Архара и аргаллиты Чашма-Санга и каолиновые глины Зидды. Физико-химическое исследование сырья и продуктов их переработки проводены с применением современных методов и оборудования, рентгенофазовый анализ (РФА), ядерномагнитный резонанс (ЯМР), инфракрасный спектроскопия (ИК), механохимический метод с использованием шаровой мельнице и химические методы анализа.

Целью настоящей работы является исследование и развитие способов получения боро- и алюмогидридов щелочных металлов (ЩМ) непосредственно из борсодержащих и алюмосиликатных руд, способом хлорирования с итоговой взаимосвязью между хлоридами бора (BCl_3) и алюминием (AlCl_3) с бинарными гидридами и синтеза гидрида алюминия механохимическим путем. Разработка модельного синтеза гидрида алюминия через бинарные гидриды щелочноземельных металлов (ЩЗМ).

Полученные результаты и их новизна. Разработан метод переработки борсодержащих и алюмосиликатных руд Таджикистана хлорированием с целью получения хлоридов бора и алюминия, используемых для синтеза борогидридов и алюмогидридов ЩМ. Предложен способ очистки алюмогидридов калия, рубидия и цезия, определена их плотность. Разработаны принципиальные технологические схемы получения борогидридов- и алюмогидридов ЩМ. Осуществлён механохимический метод синтеза гидрида алюминия, разработан модельный синтез AlH_3 из бинарных гидридов ЩЗМ с аутоиницированием. Определены некоторые характеристики – плотность и ИК-спектры полученного AlH_3 . Проведено термодинамическое обоснование процессов получения борогидридов и алюмогидридов ЩМ взаимодействием бинарных гидридов щелочных металлов с хлоридами бора и алюминия, полученных из минеральных руд Таджикистана. Установлены закономерности изменения термодинамических характеристик бинарных гидридов и процессов получения комплексных гидридов ЩМ в зависимости от природы металлов. Соединения и процессы получения гидридов лития и натрия по своим характеристикам отличаются от типовых аналогов подгруппы калия. Проведено математическое моделирование и составлены уравнения установленных закономерностей.

Рекомендации по практическому использованию результатов:

- разработанные технологии хлорированные борсодержащих и алюмосиликатных руд Таджикистана можно использовать для получения хлоридов бора и алюминия, которых можно применять, в частности, для синтеза гидридных соединений;
- разработанные механохимические и аутоиницированные методы позволяет применять более дешёвые реагенты и получить чистый гидрид алюминия;
- полученные справочные термодинамические характеристики гидридных соединений и процессов их получения пополнят банк термодинамических величин, способствуют научно обоснованному подбору оптимальных способов и условий получения борогидридов и алюмогидридов щелочных металлов.

Область применения: химическая промышленность.

ANNOTATION

on dissertation of Azizov Olimjon Azizovich on the topic: "Obtaining borohydrides and aluminum hydrides of alkali metals and aluminum hydride from the Tajikistan mineral ores and their physicochemical properties" presented for the degree of candidate of technical sciences, specialty 05.17.01 - Technology of inorganic substances

Key words: chlorination of mineral borosilicate and aluminosilicate ores, boron and aluminum chlorides, boron and aluminum hydrides of AM, binary hydrides, hydrides of aluminum, mechanical-chemical method, model synthesis, technological scheme, thermodynamic characteristics, mathematical modeling.

Objects and methods of research, equipment used. The objects of research are the production of boron and aluminum hydrides of ShchM by chlorination of boron-containing ores, danburites from the Ak-Arkhara deposit and argallites of Chashma-Sanga and kaolin clays of Zidda. Physicochemical studies of raw materials and products of their processing were carried out using modern methods and equipment, X-ray phase analysis (XRF), nuclear magnetic resonance (NMR), infrared spectroscopy (IR), mechanochemical method using a ball mill and chemical methods of analysis.

The aim of this work is to study and develop methods for the production of boron and aluminohydrides of alkali metals (AL) directly from boron-containing and aluminosilicate ores, by chlorination with the final relationship between boron chlorides (BCl₃) and aluminum (AlCl₃) with binary hydrides and the synthesis of aluminum hydride by mechanochemical method. Development of a model synthesis of aluminum hydride through binary hydrides of alkaline earth metals (AHM).

The results obtained and their novelty. A method has been developed for the processing of boron-containing and aluminosilicate ores of Tajikistan by chlorination in order to obtain boron and aluminum chlorides used for the synthesis of borohydrides and aluminum hydrides of ShM. A method for purification of potassium, rubidium and cesium aluminum hydrides is proposed, their density is determined. Basic technological schemes for obtaining borohydrides and aluminum hydrides of SchM have been developed. A mechanochemical method for the synthesis of aluminum hydride has been carried out, and a model synthesis of AlH₃ from binary hydrides of alkali-earth metals with autoinitiation has been developed. Some characteristics have been determined - density and IR spectra of the obtained AlH₃. Thermodynamic substantiation of the processes of obtaining borohydrides and aluminum hydrides of alkali metal by interaction of binary hydrides of alkali metals with boron and aluminum chlorides obtained from mineral ores of Tajikistan has been carried out. The regularities of changes in the thermodynamic characteristics of binary hydrides and the processes of obtaining complex hydrides of alkali metals depending on the nature of metals have been established. Compounds and processes for the preparation of lithium and sodium hydrides differ in their characteristics from typical analogs of the potassium subgroup. Mathematical modeling was carried out and equations of the established regularities were drawn up.

Recommendations for the practical use of the results:

- the developed technologies for chlorinated boron-containing and aluminosilicate ores of Tajikistan can be used to obtain boron and aluminum chlorides, which can be used, in particular, for the synthesis of hydride compounds;

- developed mechanochemical and self-initiated methods allow using cheaper reagents and obtaining pure aluminum hydride;

- the obtained reference thermodynamic characteristics of hydride compounds and the processes of their preparation will replenish the bank of thermodynamic values, contribute to the scientifically grounded selection of optimal methods and conditions for obtaining borohydrides and aluminum hydrides of alkali metals.

Application: chemical industry.

Разрешено в печать 19.08.2020 г., подписано в печать 01.10.2020 г.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 3,5. Тираж 100 экз.

Отпечатано в ООО «Нури Моҳтоб».
734001, г. Душанбе, ул. Джаббор Расулов 9.