

На правах рукописи



НАСРУЛЛАЕВА ДИЛАФРУЗ ХИКМАТУЛЛОЕВНА

**МОДЕЛЬНЫЙ СИНТЕЗ
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ**

02.00.04 – Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Душанбе – 2016

Работа выполнена в научно-исследовательском отделе Агентства по ядерной и радиационной безопасности Академии наук Республики Таджикистан и на кафедре общей и неорганической химии Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими.

Научный руководитель: **Бадалов Абдулхайр**
доктор химических наук, профессор, профессор
кафедры «Общая и неорганическая химия»
ТТУ им. акад. М.С. Осими

Официальные оппоненты: **Шерматов Нурмахмад**
доктор технических наук, профессор, профессор
кафедры «Вычислительной математики и механики»
ТНУ

Хакимова Дильбар Кудратовна
кандидат химических наук, ст. преподаватель
кафедры «Естественнонаучные дисциплины» ДФ
НИТУ «МИСиС»

Ведущая организация: Таджикский государственный педагогический университет им. С.Айни, кафедра общей и неорганической химии

Защита состоится « ____ » _____ 2016 г. в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе, ул.Айни, 299/2.

E-mail: gulchera@list.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И.Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Абулхаев В.Д.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Потребность стремительно развивающейся новой техники и технологии в получении особо чистых металлов и материалов, катализаторов с высокими селективными особенностями, веществ с заданными свойствами послужила толчком к развитию ряда новых областей химии, в том числе химии неорганических гидридов.

Высокая теплота сгорания наиболее легких водородных соединений – бериллия, бора и алюминия, определяет применение этих веществ в качестве эффективных горючих компонентов энергетически высокочемкого твердого ракетного топлива.

Исследования в области синтеза и свойств гидридных соединений металлов в СССР были начаты школой В.И.Михеевой. Большой вклад в химию и создание научных основ технологии водородных соединений алюминия и бора сделан Л.И.Захаркиным, В.В.Гавриленко, Н.Т.Кузнецовым, Б.М.Булычевым; тонкую синтетическую химию гидридов развивали Т.Н.Дымова, К.Н.Семененко, А.Н.Горбунов; химию полиэдрических борогидридных систем – К.А.Солнцев и сотр.; химию борогидридов тяжелых элементов – В.В.Волков, К.Г.Мякишев.

В химии комплексных гидридов изучение строения, термической устойчивости и определение термодинамических характеристик боро- и алюмогидридов металлов являются актуальной задачей. Кроме того, программированный синтез водородных соединений бора и алюминия является модельной схемой при автоматизированном процессе.

Целью и задачи диссертационной работы являются развитие способов получения и изучение термодинамических и энергетических характеристик боро- и алюмогидридов металлов и гидрида алюминия. Пополнение банка термодинамических величин химических соединений новыми данными.

В настоящей работе решены следующие задачи:

- осуществление целенаправленного синтеза боро- и алюмогидридов для разработки и осуществления их модельного синтеза;

- термодинамический анализ процесса образования комплексных боро- и алюмогидридных соединений элементов IA, IIA групп и лантаноидов;
- определение и системный анализ энтальпии образования газообразных ионов лантаноидов;
- определение энергии кристаллической решетки алюмогидридов лантаноидов по уравнению Капустинского;
- определение и системный анализ термодинамических характеристик и энергии кристаллической решетки борогидридов лантаноидов;
- разработка синтеза борогидридов лантаноидов механохимическим методом;
- разработка программированного синтеза алюмогидрида лития, гидрида алюминия и борогидридов лантаноидов.

Научная новизна работы заключается в обобщении и установлении закономерности изменения термодинамических и энергетических характеристик боро- и алюмогидридов металлов. Вычислены энергии кристаллических решеток боро- и алюмогидридов лантаноидов. Найдены условия получения алюмогидридов калия, рубидия, цезия и некоторых алюмогидридов лантаноидов. Разработан программированный синтез некоторых комплексных гидридов бора и алюминия.

Практическая значимость работы заключается в получении термодинамических и энергетических характеристик боро- и алюмогидридов металлов, которые пополнят банк данных термодинамических величин комплексных гидридов, что способствуют более широкому применению гидридных соединений в научных и практических целях.

Установлены практически легко реализуемые условия получения алюмогидридов щелочных металлов и борогидридов лантаноидов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты термодинамических характеристик боро- и алюмогидридов металлов;
- результаты вычисления энергий кристаллических решеток (ЭКР) боро- и алюмогидридов лантаноидов;

- результаты синтеза некоторых борогидридов лантаноидов;
- математическая обработка результатов синтеза;
- программированный синтез алюмогидрида лития, гидрида алюминия и борогидридов лантаноидов.

Публикации. Результаты работы отражены в 20 научных публикациях, из которых 6 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, Докладах и Известиях Академии наук Республики Таджикистан, Журнале физической химии, а также в материалах 12 международных (Россия, Франция, Испания, Таджикистан) и республиканских конференциях и семинарах.

Апробация работы. Отдельные части диссертационной работы доложены и обсуждены на конференциях и семинарах: международных - 17th Inter. conference on «Solid Compounds of Transition elements» (Annecy, France, 2010); 18 и 19 международной конференции «Химическая термодинамика в России» (Самара, 2011; Москва, 2013); XXV международная Чугаевская конференция. по координационной химии» (Суздаль, Россия, 2011); 6-ая Междунар. научно-практическая конф. «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2012); European Congress «FEMS-EUROMAT-13» (Sevilla, Испания, 2013); XIV международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (Россия, СПб, 2013); республиканских – «Радиологический мониторинг биосреды и радиационная безопасность Таджикистана» (Душанбе, 2010); «Проблемы современной координационной химии» (Душанбе, 2011); «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана» (Душанбе, 2011); «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2011).

Вклад автора заключается в нахождении способов и решении поставленных задач, применении экспериментальных и расчётных методов для достижения намеченной цели, обработке, анализе и обобщении полученных экспериментальных и расчётных результатов работы, также их публикации, формулировке и составлении основных положений и выводов диссертации.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из 4-х глав, заключения, выводов и списка литературы, включающая 223 наименований. Работа изложена на 117 стр. компьютерного набора, включает 36 таблиц и 17 рисунков.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная и практическая ее значимость.

В первой главе приведены литературные сведения по физико-химическим, структурным, термическим и термодинамическим свойствам гидрида алюминия, боро- и алюмогидридов элементов IA, IIA подгрупп и лантаноидов (*Ln*). Обобщены сведения по программированному синтезу водородных соединений алюминия и бора. Сделано заключение и составлены задачи диссертационной работы.

Во второй главе приведены общие сведения термодинамических характеристик и обоснование синтеза простых и комплексных гидридов металлов IA, IIA подгрупп и лантаноидов. Проведён сравнительный термодинамический анализ характеристик боро- и алюмогидридов с боро- и алюмогалогенидами (*F*, *Cl*) щелочных (ЩМ) и щелочноземельных (ЩЗМ) металлов с координационными числами 4 и 6.

Третья глава посвящена системному анализу термических и термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов (III). Расчётными и полуэмпирическими методами определены термодинамические характеристики алюмо- и борогидридов лантаноидов. На их основе с помощью составленного цикла Борна-Габера рассчитаны энергии кристаллической решётки борогидридов лантаноидов (III).

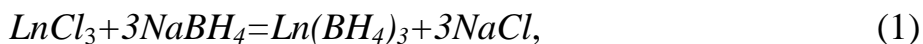
Четвёртая глава посвящена синтезу некоторых боро- и алюмогидридов металлов IA группы и лантаноидов механохимическим методом. Приведены сведения о программированном модельном синтезе гидрида алюминия, алюмогидридов лития, калия, рубидия и цезия, также борогидридов лантаноидов.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

2.1. Синтез боро- и алюмогидридов металлов

механохимическим методом.

Синтез борогидридов лантаноидов осуществлён по основному методу обменной реакцией между хлоридами лантаноидов (III) и избытке (20-30 мас%) борогидрида натрия по уравнению



где Ln – La , Ce , Pr , Nd , Gd и Lu .

Процесс проведён с использованием планетарной и центробежной мельниц. Анализ исходных веществ и продуктов на содержание бора, алюминия, лантаноидов, лития, натрия, гидридного водорода, углерода и хлора осуществлён по стандартным методикам. Результаты синтеза и анализа несольватированных и сольватированных борогидридов лантаноидов (III) приведены в таблице 1.

Таблица 1

Взаимодействие хлоридов лантаноидов с $NaBH_4$ в центробежной мельнице

| | Взято, | | Соотношение реагентов | τ , мин | Элементы | | | Выход, % | Соединение |
|---|----------|----------|-----------------------|--------------|----------|------|-----|----------|-------------------------|
| | $LnCl_3$ | $NaBH_4$ | | | Ln | B | H | | |
| 1 | 15,0 | 9,0 | 1 : 3.85 | 10 | 74.7 | 17.2 | 6.3 | 48 | $La(BH_4)_3$ |
| 2 | 15,0 | 9.3 | 1 : 4.0 | 15 | 74.2 | 17.3 | 6.4 | 56 | $Ce(BH_4)_3$ |
| 3 | 15,0 | 9.3 | 1 : 4.0 | 20 | 75.5 | 17.1 | 6.3 | 43 | $Pr(BH_4)_3$ |
| 4 | 15,0 | 8.5 | 1 : 3.75 | 30 | 76.0 | 16.7 | 6.0 | 37 | $Nd(BH_4)_3$ |
| 5 | 9,0 | 5,8 | 1 : 4,6 | 30 | 37,5 | 7,6 | 2,8 | 83,5 | $Gd(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ |
| 6 | 12,0 | 9,7 | 1 : 6,0 | 30 | 47,8 | 8,8 | 3,2 | 89,0 | $Lu(BH_4)_3 \cdot 2ТГФ$ |

Алюмогидриды щелочных металлов – K , Rb и Cs синтезированы по реакции



в планетарной мельнице без участия растворителя. Продукт после синтеза обработан тетрагидрофураном (ТГФ) для удаления остатков непрореагированного $NaAlH_4$ и затем чистые алюмогидриды K , Rb и Cs экстрагировали диглимом.

При синтезе алюмо- и борогидридов лантаноидов для интенсификации процесса механохимическим методом применены планетарные и центробежные мельницы.

Идентификация исходных и полученных соединений наряду с химическим элементным анализом произведена с применением рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии и термогравиметрии.

2.2. Расчётные и полуэмпирические методы

В работе широко применены различные полуэмпирические и расчётные методы определения термодинамических характеристик гидридных соединений.

Использованы следующие расчётные методы:

- для оценки энтропии некоторых боро- и алюмогидридов ЦМ применено правило аддитивности энтропии по методу Латимера по формуле

$$S_{298M(\text{ЭН}_4)_2}^0 = \frac{-\Delta G_{298}^0 + \Delta H_{298}^0}{T} + S_{298M}^0 + 2S_{298Э}^0 + 4S_{298H_2}^0; \quad (3)$$

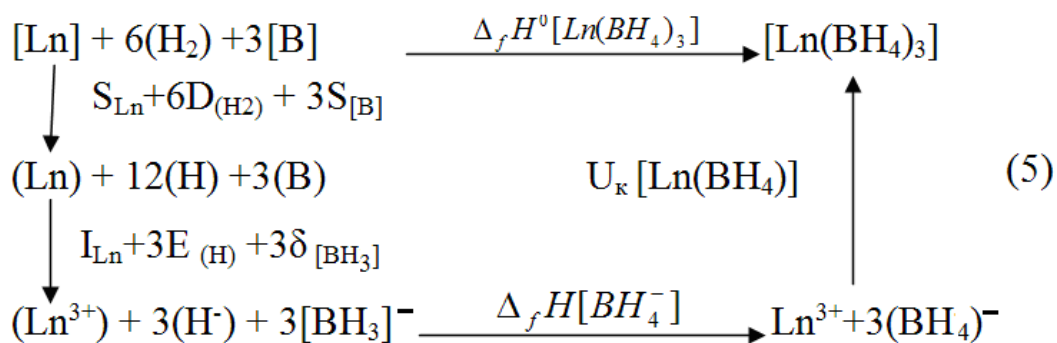
- для расчёта энергии кристаллической решётки (U_K) боро- и алюмогидридов лантаноидов применено уравнение Капустинского

$$U_K = \frac{1200,5 \cdot V \cdot z_k \cdot z_a}{r_k + r_a} \left[1 - \frac{0,345}{r_k + r_a} + 0,00435(r_k + r_a) \right], \quad (4)$$

где: V - число ионов в одной формульной единице; z - заряды катиона и аниона и r - их радиусы;

- для расчёта энтальпии образования ($\Delta_f H_{298}^0$) газообразных ионов Ln^{3+} и борогидридов лантаноидов использован полуэмпирический метод, который учитывает влияние 4f-электронов (N_f), спинов (S) и орбитальных (L) моментов движения ионов лантаноидов на определяемую характеристику ($\Delta_f H$);

- для определения энергии кристаллической решётки борогидридов лантаноидов нами составлен цикл Борна-Габера



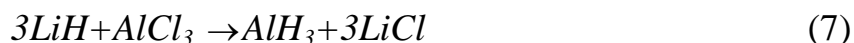
где: Ln – лантаноиды; круглые скобки – газообразное, квадратные скобки – твёрдое состояние веществ; S – энтальпия сублимации, D – энтальпия диссоциации, δ – энтальпия образования и E – средство к электрону компонентов системы.

Исходя из этого цикла значение U_K определено по следующему уравнению:

$$\begin{aligned}
 U_K [\text{Ln}(\text{BH}_4)_3] &= -\Delta_f H^0[\text{Ln}(\text{BH}_4)_3] + S[\text{Ln}] + 6D[\text{H}_2] + 3S[\text{B}] + \\
 &+ I[\text{Ln}] + 3E[\text{B}] - 3\delta[\text{BH}_4] = -\Delta_f H^0 [\text{Ln}(\text{BH}_4)_3] + \{S[\text{Ln}] + \\
 &+ I(\text{Ln})\} + 6\{(1/2)D[\text{H}_2] + E[\text{H}]\} + 3S[\text{B}] - 3\delta[\text{BH}_4]^- = \\
 &= -\Delta_f H^0 [\text{Ln}(\text{BH}_4)_3] + \Delta_f H(\text{Ln}^{3+}) + 3\Delta H(\text{H}^-) - 3\delta[\text{BH}_4]^- = \\
 &= -\Delta_f H^0 [\text{Ln}(\text{BH}_4)_3] + \Delta_f H(\text{Ln}^{3+}) + 3\Delta_f H^0 (\text{BH}_4)^- \quad (6)
 \end{aligned}$$

2.3. Модельный синтез гидрида алюминия, алюмогидрида лития и борогидридов лантаноидов

Нами разработан программированный синтез гидрида алюминия по схеме:



с автоиницированием процесса гидридом алюминия. Гидрид лития взаимодействует с инициатором – гидридом алюминия с образованием алюмогидрида лития. Под действием промежуточного продукта происходит расщепление хлорида алюминия с образованием гидрида алюминия. Такой «шагающий» механизм процесса периодически повторяется до получения заданной массы конечного продукта – гидрида алюминия.

Количество дозируемых реагентов на каждом шаге процесса (7) подчиняется стехиометрии реакции и закономерно связано с выведенными

нами полиномами (таблице 2). Продукция, полученная на каждом шаге, является инициатором последующего шага процесса (7), соответствующей диаграмме (рис.1).

Таблица 2

Полиномы для программирования синтеза AlH_3 с аутоиницированием
(обобщённая модель синтеза)

| № реагент- | № шага | | | | |
|------------------------|-----------------------------|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | n |
| I реагент LiH | a | $\frac{a \cdot (\frac{1}{3} + x)}{x}$ | $\frac{a \cdot (\frac{1}{3} + x)^2}{x^2}$ | $\frac{a \cdot (\frac{1}{3} + x)^3}{x^3}$ | $\frac{a \cdot (\frac{1}{3} + x)^{n-1}}{x^{n-1}}$ |
| II реагент $AlCl_3$ | $\frac{a}{3}$ | $\frac{a \cdot (\frac{1}{3} + x)}{3x}$ | $\frac{a \cdot (\frac{1}{3} + x)^2}{3 \cdot x^2}$ | $\frac{a \cdot (\frac{1}{3} + x)^3}{3 \cdot x^3}$ | $\frac{a \cdot (\frac{1}{3} + x)^{n-1}}{3 \cdot x^{n-1}}$ |
| Инициатор AlH_3 | $a \cdot x$ | $a \cdot (\frac{1}{3} + x)$ | $\frac{a \cdot (\frac{1}{3} + x)^2}{x}$ | $\frac{a \cdot (\frac{1}{3} + x)^3}{x^2}$ | $\frac{a \cdot (\frac{1}{3} + x)^{n-1}}{x^{n-2}}$ |
| Продукт AlH_3 | $a \cdot (\frac{1}{3} + x)$ | $\frac{a \cdot (\frac{1}{3} + x)^2}{x}$ | $\frac{a \cdot (\frac{1}{3} + x)^3}{x^2}$ | $\frac{a \cdot (\frac{1}{3} + x)^4}{x^3}$ | $\frac{a \cdot (\frac{1}{3} + x)^n}{x^{n-1}}$ |

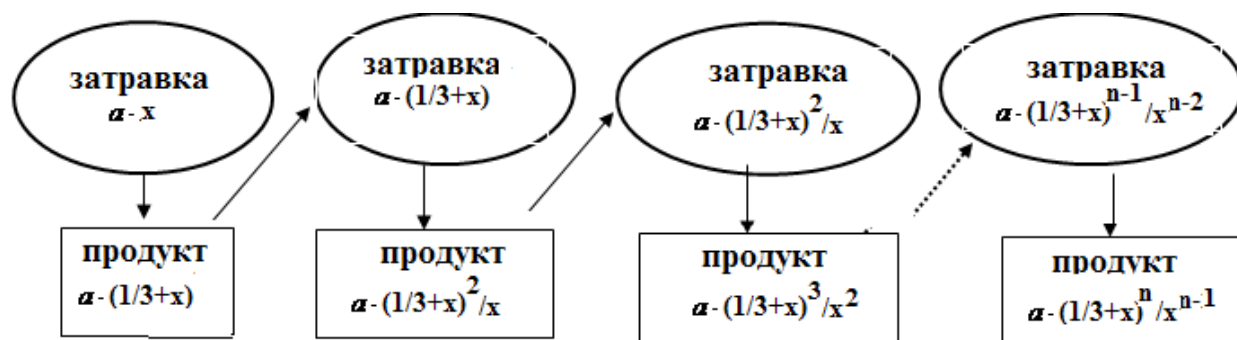


Рис.1. Диаграмма получения конечной продукции методом аутоиницирования. (a - количество начального реагента в молях, $x=1+b/100$, b - избыток иницирующего реагента по отношению к a в процентах).

Нами разработана принципиальная технологическая схема получения гидрида алюминия, соответствующая модельному синтезу.

Модельный синтез алюмогидрида лития осуществлен для реакции



в среде диэтилового эфира. Протеканию процесса способствует тонкоизмельчённый LiH и введение в систему небольшого количества $LiAlH_4$ в качестве инициатора. Промежуточным продуктом процесса является гидрид алюминия, образующийся по реакции



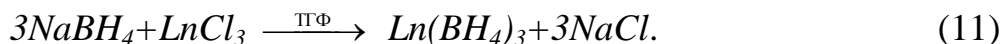
Результаты программированного синтеза алюмогидрида лития с автоиницированием приведены на таблице 3.

Таблица 3

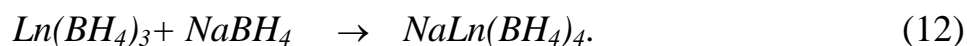
Программированный обобщенный расчет количества дозируемых реагентов в синтезе $LiAlH_4$ с автоиницированием

| № | $AlCl_3$ на шаге (моль) | Сумма $AlCl_3$ (моль) | LiH на шаге (моль) | Сумма LiH (моль) | Инициатор $LiAlH_4$ (моль) | Продукт $LiAlH_4$ (моль) | Затраты, % |
|----|-------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------|----------------------------|--------------------------|------------|
| 1 | 1,00 | 1,00 | 4,00 | 4,00 | 3,30 | 4,29 | 76,92 |
| 2 | 1,30 | 2,30 | 5,20 | 9,20 | 4,29 | 5,58 | 59,17 |
| 3 | 1,69 | 3,99 | 6,76 | 15,96 | 5,58 | 7,25 | 45,52 |
| 4 | 2,20 | 6,19 | 8,79 | 24,75 | 7,25 | 9,43 | 35,01 |
| 5 | 2,86 | 9,04 | 11,42 | 36,17 | 9,43 | 12,25 | 26,93 |
| 6 | 3,71 | 12,76 | 14,85 | 51,02 | 12,25 | 15,93 | 20,72 |
| 7 | 4,83 | 17,58 | 19,31 | 70,33 | 15,93 | 20,71 | 15,94 |
| 8 | 6,28 | 23,86 | 25,10 | 95,43 | 20,71 | 26,92 | 12,26 |
| 9 | 8,16 | 32,02 | 32,63 | 128,06 | 26,92 | 35,00 | 9,43 |
| 10 | 10,60 | 42,62 | 42,42 | 170,48 | 35,00 | 45,49 | 7,25 |

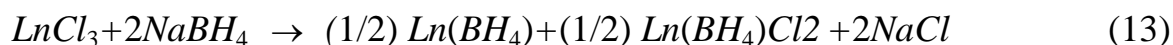
Синтез борогидридов лантаноидов осуществлен обменной реакцией хлоридов лантаноидов (III) с $NaBH_4$ в среде тетрагидрофурана (ТГФ) по уравнению:



Показано, что при избытке $NaBH_4$ по стехиометрии образуется двойной комплекс состава $NaLn(BH_4)_4$ согласно уравнению

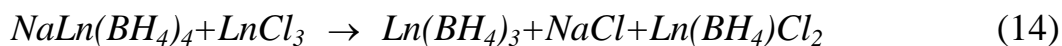


Установлено, что процесс (11) протекает по более сложному механизму при разделительном поочередном дозировании реагентов – $LnCl_3$ и $NaBH_4$ в реакционной среде в стехиометрических количествах, с аутоиницированием процесса $Ln(BH_4)_3$. Механизм процесса (11) можно представить следующим образом. Первая стадия протекает по схеме:



с образованием инициатора $Ln(BH_4)_3$ и удалением $NaCl$.

На следующей стадии полученный $Ln(BH_4)_3$ взаимодействует с $NaBH_4$ с образованием двойного комплексного гидрида $NaLn(BH_4)_3$, который инициирует последующую реакцию



Смешанный борохлорид лантаноида взаимодействует с последующими порциями $NaBH_4$ ступенчато в обменной реакции до образования $Ln(BH_4)_3$. Такой ступенчатый характер позволяет остановить процесс на любой стадии по мере накопления необходимого количества борогидрида лантаноида. На первой стадии процесса лишь около 10% исходных веществ вступают в реакцию (13), а основная часть – на последующих стадиях аутоиницирования.

Составленные нами полиномы для расчета и результаты программированного синтеза $Ln(BH_4)_3$ с аутоиницированием приведены в таблице 4 и таблице 5 соответственно.

2.4. Системный анализ термодинамических характеристик соединений лантаноидов

Для расчёта и оценки различных термодинамических характеристик соединений лантаноидов по циклу Борна-Габера необходимо наличие значений характеристик всех компонентов отдельных ступеней цикла.

Таблица 4

Полиномы моделирования синтеза $Ln(BH_4)_3$ с автоиницированием

| № шага, | Реагенты | | | Инициатор $Ln(BH_4)_3$ | Продукт |
|---------|---|----------------|-----------------|---|---|
| | I $NaBH_4$ | II $LnCl_3$ | III $NaBH_4$ | | |
| 1 | a | | | $a \left(1 + \frac{b}{100}\right)$ | $a \left(2 + \frac{b}{100}\right)$ |
| 2 | $a \frac{\left(2 + \frac{b}{100}\right)}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)}$ | | | $a \left(2 + \frac{b}{100}\right)$ | $a \frac{\left(2 + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)}$ |
| 3 | $a \frac{\left(2 + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$ | | | $a \frac{\left(2 + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)}$ | $a \frac{\left(2 + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$ |
| 4 | $a \frac{\left(2 + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$ | | | $a \frac{\left(2 + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$ | $a \frac{\left(2 + \frac{b}{100}\right)^4}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$ |
| ... | ... | | | ... | ... |
| n | $a \frac{\left(2 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$ | | | $a \frac{\left(2 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-2}}$ | $a \frac{\left(2 + \frac{b}{100}\right)^n}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$ |

2.4.1. Системный анализ энтальпии образования газообразных ионов лантаноидов (III)

Отрывочный характер и большой разброс имеющихся сведений по энтальпии образования газообразных ионов лантаноидов (III) ($\Delta_f H_{298}^0, Ln_{(газ)}^{3+}$) не позволяют провести сравнительный анализ и установить закономерности изменения данной характеристики для всего ряда лантаноидов.

Таблица 5
Программированный обобщенный расчет количества реагентов в синтезе $Ln(BH_4)_3$ с автоиницированием

| | $NaBH_4$ на шаг (моль) | Сумма $NaBH_4$ (моль) | $LnCl_3$ на шаг (моль) | Сумма $LnCl_3$ (моль) | Инициатор $Ln(BH_4)_3$ (моль) | Продукт $Ln(BH_4)_3$ (моль) | Загр. % |
|----|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------------|-----------------------------|---------|
| 1 | 3.00 | 9.00 | 3.00 | 3.00 | 3.30 | 6.30 | 52.38 |
| 2 | 5.73 | 26.18 | 5.73 | 8.73 | 6.30 | 12.03 | 27.44 |
| 3 | 10.93 | 58.98 | 10.93 | 19.66 | 12.03 | 22.96 | 14.37 |
| 4 | 20.87 | 79.86 | 20.87 | 40.54 | 22.96 | 43.84 | 7.53 |
| 5 | 39.85 | 199.41 | 39.85 | 80.39 | 43.84 | 83.69 | 3.94 |
| 6 | 76.08 | 275.48 | 76.08 | 156.46 | 83.69 | 159.76 | 2.07 |
| 7 | 145.24 | 711.20 | 145.24 | 301.70 | 159.76 | 305.00 | 1.08 |
| 8 | 277.27 | 1543.02 | 277.27 | 578.97 | 305.00 | 582.27 | 0.57 |
| 9 | 529.34 | 3131.04 | 529.34 | 1108.31 | 582.27 | 1111.61 | 0.30 |
| 10 | 1010.56 | 6162.71 | 1010.56 | 2118.87 | 1111.61 | 2122.17 | 0.16 |
| 11 | 1929.25 | 11950.44 | 1929.25 | 4048.11 | 2122.17 | 4051.41 | 0.08 |
| 12 | 3683.10 | 22999.75 | 3683.10 | 7731.22 | 4051.41 | 7734.52 | 0.04 |

С помощью полуэмпирического метода по уравнению

$$\Delta_f H_{La^{3+}}^0 = \Delta_f H_{La^{3+}}^0 + \alpha N_f + \beta S + \gamma' L_{(Ce-Eu)} (\gamma'' L_{(Tb-Yb)}), \quad (15)$$

нами определены и/или уточнены стандартные величины энтальпии образования газообразных ионов лантаноидов (III) $\Delta_f H_{298}^0, Ln_{(газ)}^{3+}$. Рассчитанные значения коэффициентов уравнения (15), равные: $\alpha=32,36$; $\beta=-9,00$; $\gamma'=9,83$ и $\gamma''=4,04$, показывают долевое участие каждого компонента уравнения (15) в

искомой энтальпии образования газообразных ионов лантаноидов (III). В таблице 6 приведены расчетные и литературные величины энтальпии образования $Ln_{(газ)}^{3+}$. Из таблице 6 видно, что наибольшее расхождение результатов наблюдается в цериевой подгруппе, особенно для Pr^{3+} .

Таблица 6
Энтальпия образования ($\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль) газообразных ионов лантаноидов

| $\Delta_f H_{298}^0$ | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| расчет | 3881 | 3971 | 4018 | 4056 | 4084 | 4102 | 4160 | 4076 | 4157 | 4202 | 4244 | 4281 | 4314 | 4392 | 4334 |
| литера -тура | 3881 | 3928 | 4571 | 4025 | 4071 | 4071 | 4193 | 4076 | 4176 | 4188 | 4221 | 4247 | 4273 | 4385 | 4334 |

Из рис.2 видно, что зависимость изменения $\Delta_f H^0$ газообразных ионов Ln^{3+} от порядкового номера этих металлов имеет сложный характер с чётким разделением по группам.

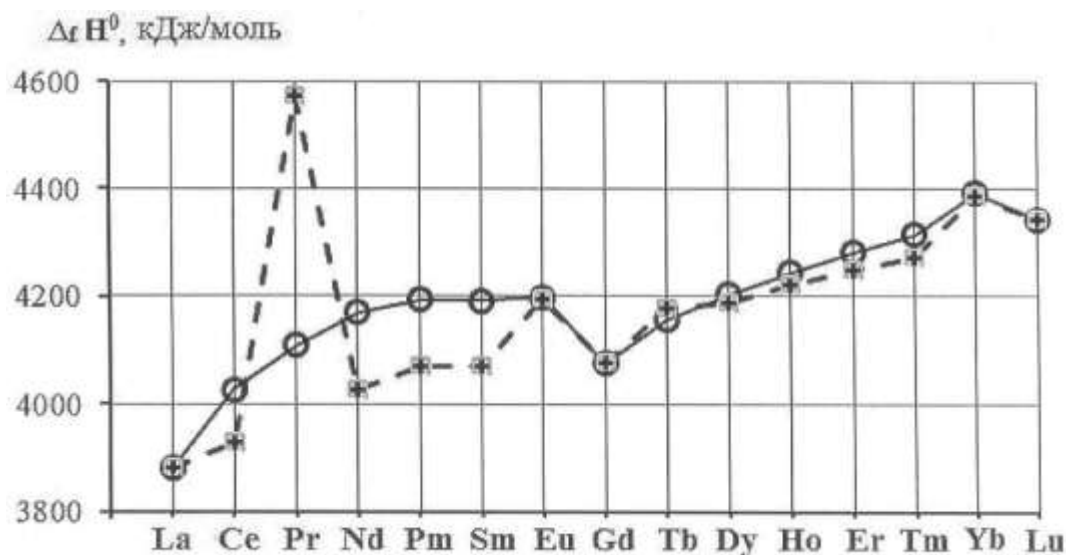


Рис.2. Зависимость изменения энтальпии образования газообразных ионов (Ln^{3+}) от природы лантаноидов (○ - расчетные, □ - литературные данные).

2.4.2. Энергия кристаллической решётки алюмогидридов

лантаноидов

Расчёт энергии кристаллической решётки (U_K) алюмогидридов лантаноидов осуществлен по уравнению Капустинского (4). Неизвестное значение термодимического радиуса иона AlH_4^- определено нами по методу разностей Киреева, исходя из разности U_K сходных соединений с одинаковым анионом, а именно алюмогидридов и борогидридов щелочных металлов. Оно оказалось равным $r_{AlH_4^-} = 0,29$ нм.

Вычисленные величины U_K алюмогидридов лантаноидов приведены в таблице 7.

Таблица 7

Вычисленные по уравнению (4) значения U_K алюмогидридов лантаноидов ($Ln(AlH_4)_3$)

| Ln | La | Ce | Pr | Nd | Pm | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Lu |
|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| U_K | 3406,5 | 3422,0 | 3437,6 | 3445,4 | 3453,3 | 3461,2 | 3469,2 | 3477,2 | 3493,3 | 3501,4 | 3509,5 | 3517,7 | 3525,9 | 3437,6 | 3542,5 |

Для соединений цериевой подгруппы наблюдается заметное повышение U_K от $La \rightarrow Pr$ (с шагом $\Delta U = 16$ кДж/моль) и далее от $Nd \rightarrow Eu$ почти линейное повышение U_K ($\Delta U = 8$ кДж/моль) (рис.3).

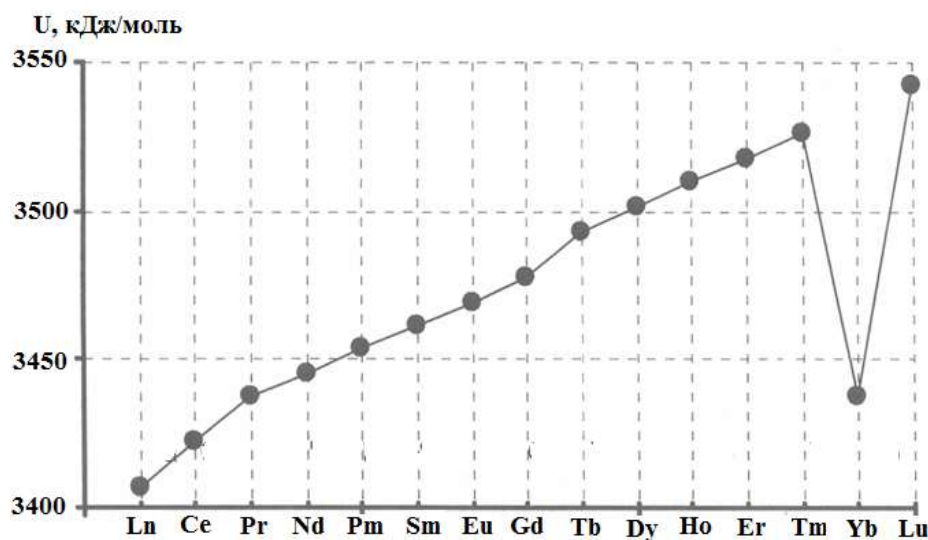


Рис.3. Изменения U_K алюмогидридов лантаноидов от порядкового номера.

Для алюмогидридов иттриевой подгруппы также наблюдается заметное повышение U_K от *Gd* к *Td* ($\Delta U=16$ кДж/моль) и далее линейное увеличение U_K от *Tb* до *Lu* ($\Delta U=8$ кДж/моль). Наблюдается явное отклонение U_K для алюмогидрида иттербия от общей закономерности в связи с полным заполнением 4f-орбитали электронами.

2.4.3. Системный анализ энтальпии образования и энергии кристаллической решётки борогидридов лантаноидов

Расчёт термодинамических характеристик $Ln(BH_4)_3$ произведён с помощью полуэмпирического метода по уравнению (15). При расчётах использованы значения энтальпии образования борогидридов *La*, *Nd*, *Sm*, *Gd* и *Lu* как базовые данные. Полученные наиболее полные сведения о термодинамических характеристиках для всех компонентов по циклу Борна-Габера для комплексных борогидридов лантаноидов позволили составить термохимический баланс и рассчитать величины энергий кристаллических решёток этих соединений.

Результаты расчёта U_K борогидридов лантаноидов по циклу Борна-Габера приведены в таблице 8.

Таблица 8

Энтальпия образования ($\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль) и энергия кристаллической решётки (U_K , кДж/моль) борогидридов лантаноидов

| <i>Ln</i> | r, Å | $-\Delta_f H_{298}^0$ | U_K | | | |
|-----------|------|-----------------------|--------|---------|--------------|--------|
| | | | (6) | (4) | Δ , % | (15) |
| La | 1,16 | 506 | 3664,1 | 3811,09 | 7,5 | 3664,1 |
| Ce | 1,14 | 567 | 3747,5 | 3788,56 | 3,7 | 3751,6 |
| Pr | 1,13 | 604 | 3794,4 | 3840,22 | 3,1 | 3814,3 |
| Nd | 1,12 | 615 | 3843,9 | 3850,02 | 1,5 | 3845,2 |
| Pm | 1,09 | 632 | 3840,0 | 3879,75 | 1,9 | 3866,5 |
| Sm | 1,08 | 632 | 3849,6 | 3889,76 | 2,0 | 3871,5 |
| Eu | 1,07 | 548 | 3905,1 | 3899,82 | 0,8 | 3901,5 |
| Gd | 1,05 | 553 | 3811,1 | 3920,10 | 3,6 | 3811,1 |
| Tb | 1,04 | 571 | 3875,0 | 3930,32 | 2,3 | 3883,0 |
| Dy | 1,03 | 578 | 3913,3 | 3940,59 | 1,8 | 3923,9 |
| Ho | 1,02 | 585 | 3947,5 | 3950,92 | 1,8 | 3957,7 |
| Er | 1,00 | 598 | 3971,4 | 3971,73 | 1,1 | 3984,5 |
| Tm | 0,99 | 606 | 3996,2 | 3982,22 | 0,7 | 4004,3 |
| Yb | 0,99 | 533 | 4047,8 | 3982,22 | 0,4 | 4057,0 |
| Lu | 0,97 | 622 | 3998,8 | 4003,37 | 0,7 | 3998,8 |

При расчетах по уравнению Капустинского (4), где $V=4$ - число ионов в одной формульной единице, использованы значения радиусов катионов лантаноидов (Ln^{3+}) с координационным числом 8, характерные для рассматриваемых соединений и установленные по результатам рентгеноструктурных исследований борогидридов лантаноидов.

Для сравнения результатов произведен расчет U_K полуэмпирическим методом по уравнению (15).

Из рис.4 наглядно видны характерные особенности изменения термодинамических свойств борогидридов лантаноидов в пределах группы.

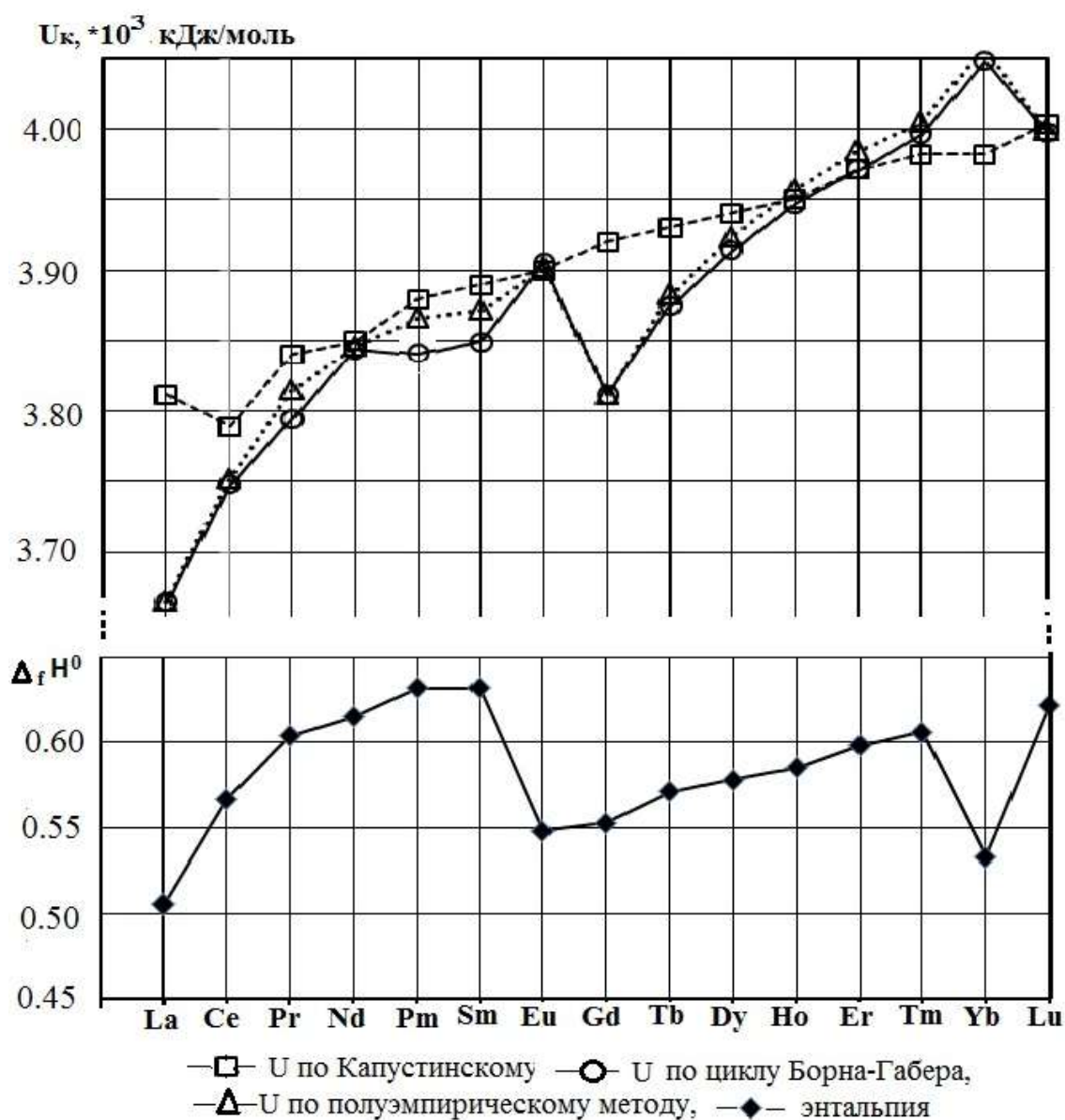


Рис. 4. Зависимость U_K (а) и $\Delta_f H^0$ (б) борогидридов лантаноидов от порядкового номера.

Отметим почти прямолинейный характер этой зависимости, полученной по уравнению Капустинского, которое предполагает чисто ионную природу связи и учитывает только изменение размера катиона ионов лантаноидов. Взаимосогласованные результаты, полученные другими методами, указывают на сложный характер изменения термодинамических свойств борогидридов лантаноидов.

Таким образом, полученные результаты позволили выявить следующие особенности в изменениях термодинамических характеристик борогидридов:

а) с увеличением заряда ядра атома лантаноидов:

- наблюдается симбатное изменение и увеличение величин энтальпии образования и энергии кристаллической решетки борогидридов лантаноидов;

- кривые этих зависимостей имеют идентичный характер с проявлением тетрад-эффекта и с четким разделением подгрупп лантаноидов;

- отклонение характеристик для соединений европия и иттербия от общей закономерности, связанное с их частичным или полным заполнением электронами 4f-орбиталей атомов этих элементов, экстрастабилизацией в кристаллическом поле и спин-орбитальным взаимодействием 4-f-электронов.

б) отличие значений U_K , рассчитанных по термодинамическому циклу и формуле Капустинского указывает на определённую долю ковалентной природы химической связи в борогидридах, при доминирующем характере ионной связи.

в) совпадение значений U_K , рассчитанных разными методами для борогидридов европия и иттербия, указывает на чисто ионный характер связи в соединениях этих металлов.

ВЫВОДЫ

1. Проведено термодинамическое обоснование процесса синтеза бинарных и комплексных гидридов металлов IA и IIIA подгрупп. Выявлены роли энтальпийного и энтропийного факторов на величину энергии Гиббса образования гидридных соединений.

2. Получены более полные сведения об энтальпии образования газообразных ионов лантаноидов (III). Установлено, что закономерности

изменения этой величины от порядкового номера лантаноидов имеют сложный характер с чётким разделением по подгруппам и изломом у гадолиния. Установлено доминирующее значение числа 4f-электронов в значениях энтальпии образования газообразных ионов лантаноидов (III).

3. По методу разностей В.А.Киреева оценен термодинамический радиус иона $[AlH_4]^-$ и по уравнению А.Ф.Капустинского рассчитана энергия кристаллической решетки (U_K) алюмогидридов лантаноидов. Установлено, что зависимость U_K алюмогидридов от порядкового номера лантаноидов делится на два участка, соответствующие естественным лантаноидным подгруппам. При этом наблюдается явное отклонение U_K для алюмогидрида иттербия от общей закономерности.

4. По составленному термодинамическому циклу Борна-Габера и двум независимым полуэмпирическим методам рассчитаны U_K борогидридов лантаноидов. Установлено, что:

- с увеличением заряда ядра атома лантаноида наблюдается симбатное возрастание величин энтальпии образования и энергии кристаллической решетки борогидридов лантаноидов. Зависимости этих характеристик от порядкового номера лантаноидов имеют идентичный характер с проявлением «тетрад-эффекта» и с чётким разделением по подгруппам лантаноидов;

- отличия значений U_K , рассчитанных по термодинамическому циклу Борна-Габера и по уравнению Капустинского, указывают на определенную долю ковалентной связи в борогидридах, при доминирующем характере ионной связи в борогидридах лантаноидов.

5. Найдены оптимальные условия синтеза алюмогидридов щелочных металлов и борогидридов лантаноидов механохимическим методом с последующим процессом очистки с содержанием вещества более 99%.

6. Разработан и осуществлен программированный синтез алюмогидрида лития, гидрида алюминия и борогидридов лантаноидов. Программированный синтез с автоиницированием позволяет расширить сырьевую базу, обеспечивая возможность в синтезе гидридов металлов осуществлять управления процесса.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. **Насруллаева, Д.Х.** Энергия кристаллической решетки борогидридов лантаноидов / Д.Х. Насруллаева, А. Бадалов, Х. Насруллоев // Сборник научных трудов сотрудников Агентства по ядерной и радиационной безопасности Академии наук Республики Таджикистан «Радиологический мониторинг биосреды и радиационная безопасность Таджикистана», Душанбе, 2010, с. 144-147.
2. **Насруллаева, Д.Х.** Синтез борогидридов редкоземельных металлов механохимическими методами / Д.Х. Насруллаева, Б.А. Гафуров, И.З. Хакёров, В.Я. Саидов // Сборник научных трудов сотрудников Агентства по ядерной и радиационной безопасности Академии наук Республики Таджикистан «Радиологический мониторинг биосреды и радиационная безопасность Таджикистана», Душанбе. 2010. С. 152-153.
3. Badalov, A. Borohydrides of lanthanum: thermodynamical properties of neodymium and samarium systems / A. Badalov, **D.H. Nasrulloeva**, I.U. Mirsaidov, B.A. Gafurov // Proceedings of the 17th International Conference on «Solid Compounds of transition elements», Annency, France, 2010, p. 38.
4. Badalov, A. Thermodynamic characteristics of Lanthanum, neodymium and samarium borohydrides / A. Badalov, **D.H. Nasrulloeva**, I.U. Mirsaidov, B.A. Gafurov // Proceedings of the 17th International Conference on «Solid Compounds of transition elements», Annency, France, 2010, p. 39.
5. Гафуров, Б.А. Энергия кристаллической решетки комплексных тетрагидроалюминатов лантаноидов / Б.А. Гафуров, А. Бадалов, И.У. Мирсаидов, **Д.Х. Насруллаева**, Х. Насруллоев, Д.Т. Исоев // Материалы республиканской научно-практической конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», Душанбе, ТТУ, 2011, с. 27-29.
6. Бадалов, А. Энергетические характеристики комплексных борогидридов металлов / А. Бадалов, Б.А. Гафуров, **Д.Х. Насруллаева**, Х. Насруллоев // Материалы республиканской научно-практической конф. «Проблемы современной координационной химии», Душанбе, ТНУ, 2011, с. 43-44.

7. Бадалов, А. Синтез алюмогидрида лития с аутоиницированием / А. Бадалов, **Д.Х. Насруллаева**, Б.А. Гафуров //Материалы семинаров АН РТ, Агентства по ядерной и радиационной безопасности «2011 год-Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана», Душанбе, 2011, с. 84-89.
8. Бадалов, А. Термодинамическое обоснование синтеза гидридов металлов / А. Бадалов, **Д.Х. Насруллаева**, Б.А. Гафуров//Материалы семинаров АН РТ, Агентства по ядерной и радиационной безопасности «2011 год-Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана», Душанбе, 2011, с. 55-56.
9. Гафуров, Б.А. Системный анализ термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, **Д.Х. Насруллаева**, И.У. Мирсаидов// Материалы XVIII Междунар. конф. «Химическая термодинамика в России». –Ч.1, Самара, 2011, с. 104.
10. Мирсаидов, У.М. Аутоиницированный механизм процесса синтеза комплексных борогидридов лантаноидов / У.М. Мирсаидов, Б.А. Гафуров, А. Бадалов, **Д.Х. Насруллаева**//Тез. докл. XXV Междунар. Чугаевской конф. по координационной химии и II молодёж. конф.-школы «Физико-химические методы в химии координационных соединений», Суздаль, Россия, 2011, с. 306-307.
11. Мирсаидов, У.М. Моделирование синтеза борогидридов лантаноидов с аутоиницированием / У.М. Мирсаидов, **Д.Х. Насруллаева**, А. Бадалов, Б.А. Гафуров, М.Ю. Акрамов // ДАН РТ, 2011, т. 54, № 2, с. 119-123.
12. Гафуров, Б.А. Энергия кристаллической решетки комплексных борогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, **Д.Х. Насруллаева**, А. Бадалов, У.М. Мирсаидов, Х. Насруллоев // ДАН РТ, 2011, т. 54, № 3, с. 216-221.
13. Мирсаидов, У.М. Моделирование синтеза некоторых комплексных гидридов бора и алюминия / У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, **Д. Насруллаева**, Б.А. Гафуров // Изв. АН Республики Таджикистан, 2011, т. 3(144), с.78-85.
14. Бадалов, А. Энергетические характеристики борогидридов лантаноидов / А. Бадалов, Б.А. Гафуров, **Д.Х. Насруллаева**, У.М. Мирсаидов, М. Исломов, Д. Исоев // Материалы 6-ой Междунар. научно-практической конференции

«Перспективы развития науки и образования». Ч.2, Душанбе, 2012, с. 136.

15. Бадалов, А. Закономерности в изменениях термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов / А. Бадалов, Б.А. Гафуров, **Д.Х. Насруллаева**, И.У. Мирсаидов, Х. Насруллоев // Материалы XIV Междунар. конф. по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-13), СПб, 2013, с. 54.
16. Мирсаидов, У.М. Моделирование синтеза и термодинамические характеристики процесса десольватации тристетрагидрофуранатов борогидридов лантаноидов / У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, **Д.Х. Насруллаева**, Б.А. Гафуров // Журн. физ. химии РАН, 2013, т. 87, № 10, с. 1630-1635.
17. Badalov, A. Thermochemical calculations of the thermodynamic characteristics of lanthanides borohydrides / A. Badalov, B. Gafurov, I.U. Mirsaidov, **D. Nasrulloeva** // Certificate of European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (FEMS-EUROMAT-2013), Sevilla, 2013, p. 197.
18. Гафуров, Б.А. Термодинамическая устойчивость борогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, **Д.Х. Насруллаева**, И.У. Мирсаидов, М.С. Исломова // Материалы XIX Междунар. конф. по химической термодинамике в России (RCCT-2013), Москва, 2013, с. 99.
19. Mirsaidov, U.M. Simulating the Synthesis and Thermodynamic Characteristic of the Desolvation of Lanthanide Borohydride tris-Tetrahydrofuranates / U.M. Mirsaidov, A. Badalov, **D.H. Nasrullaeva**, B.A. Gafurov // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2013, v. 87, № 10, p. 1601-1606.
20. Мирсаидов, У.М. Системный анализ энтальпии образования газообразных ионов лантаноидов / У.М. Мирсаидов, Б.А. Гафуров, А. Бадалов, Х. Насруллоев, **Д.Х. Насруллаева** // ДАН РТ, 2015. –Т.58. -№2. –С.145-148.

Разрешено к печати _____ 2016 г. Подписано к печати
__ __ 2016г. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16.
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,5. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии ООО «Эр-граф».
734016, г.Душанбе, ул.Набиева, д. 218
Тел.: (+992 37) 227-39-92