

На правах рукописи



ГАФУРОВ БОБОМУРОД АБДУКАХОРОВИЧ

**СИНТЕЗ, ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БОРО- И
АЛЮМОГИДРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ, ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ И
РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой
степени доктора химических наук

Душанбе – 2016

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии
Таджикского технического университета им. акад. М.С.Осими.

Научные консультанты: Доктор химических наук, профессор
Бадалов Абдулхайр;

доктор химических наук, профессор,
академик АН Республики Таджикистан
Мирсаидов Улмас

Официальные оппоненты:

1. Васильев Валерий Петрович -

доктор химических наук, профессор кафедры
физической химии химического факультета
МГУ имени М.В.Ломоносова;

2.Шерматов Нурмахмад - доктор
технических наук, профессор кафедры
вычислительной математики и механики
Таджикского национального университета;

3. Раджабов Умарали Раджабович - доктор
химических наук, доцент, заведующий
кафедрой фармацевтической и
токсикологической химии Таджикского
государственного медицинского университета
им. Абуали ибни Сино

Ведущая организация: Таджикский национальный университет,
кафедра физической и коллоидной химии

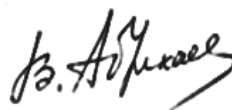
Защита состоится «30» марта 2017 г. в 10.⁰⁰ часов
на заседании диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии
им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063,
г.Душанбе, ул.Айни, 299/2.

E-mail: gulchera@list.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии
им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан и на сайте Института химии
им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан www.chemistry.tj.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2017 г.

**Учёный секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук,
Профессор**



Абулхаев В.Д.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Боро- и алюмогидриды металлов – одна из наиболее интересных и перспективных с познавательной и практической точек зрения областей энергоемких веществ.

Особое своеобразие природы водорода, его способность к образованию соединений с различными типами связей: от ионных, ковалентных и водородных до металлических, проявляется в химии алюмо- и борогидридов металлов.

В 20-50-х гг. прошлого века борогидриды металлов еще являлись редкими экзотическими соединениями, и получить их в чистом виде было трудной проблемой синтетической химии.

В середине 20 в. некоторые ионные борогидриды производились в промышленном масштабе. Были разработаны эффективные способы получения борогидридов лития и натрия. Эти борогидриды успешно используются как восстановители в тонком органическом синтезе, как источники водорода в полевых условиях (борогидрид лития содержит 18% гидридного водорода), для получения полупроводников и плёночных покрытий. Значительная энергоемкость обуславливает возможность применения $LiBH_4$ и $NaBH_4$ в качестве компонентов твёрдого ракетного топлива. Кроме того, будучи носителями BH_4 -группы, борогидриды металлов применяются для получения бороводородов, карборатов, полигидроборатных и полиэдрических гидридных анионов и для легирования бором металлических поверхностей.

К настоящему времени из ряда боро- и алюмогидридов металлов хорошо изучены лишь солеобразные алюмо- и борогидриды щелочных металлов. Значительно в меньшей степени изучены алюмо- и борогидриды переходных металлов, что обусловлено трудностями получения и исследования этих чрезвычайно реакционноспособных и часто летучих соединений, которые бурно взаимодействуют с кислородом и влагой воздуха и отличаются относительно невысокой термической стабильностью.

Химия алюмо- и борогидридов переходных металлов, сравнительно с непереходными, значительно богаче и шире. Это обусловлено двойственной функцией и различной геометрией связей BH_4 - и AlH_4 -группы с атомом комплексообразователя. Ионы BH_4 - и AlH_4 -группы могут быть концевыми и мостиковыми - $H_2\mathcal{E}H_2$ (где $\mathcal{E} - B, Al$), с моно-, би- и тридентатными способами связи, а также близкими по строению и свойствам к аналогичной группе в молекуле диборана.

Общепринятые методы синтеза алюмо- и борогидридов щелочных металлов во многих случаях непригодны для синтезов алюмо- и борогидридов переходных металлов или не позволяют получить их в достаточно чистом состоянии. Большие затруднения обычно встречаются при выделении этих соединений из состава реакции и очистке.

Большой вклад в экспериментальную химию простых и комплексных гидридов металлов внесли советские химики В.И.Михеева, Н.К.Семененко, Т.Н.Дымова, Л.И.Захаркин, В.В.Гавриленко, Б.М.Булычев, В.В.Волков, Н.Т.Кузнецов, К.А.Солнцев, А.Ф.Жигач, Б.М.Михайлов и др.

В настоящей работе поставлена задача суммировать, систематизировать и обобщить наиболее значимые достижения по способам получения и идентификации боро- и алюмогидридов металлов с привлечением физико-химических методов анализа и исследования и установлению закономерности изменения свойств этих соединений по s-, p- и f-рядам элементов. Исследована термическая устойчивость, изучены процессы термического разложения и термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов металлов. Найдены перспективные способы получения алюмо- и борогидридов f-элементов.

Особый интерес представляет определение характеристик количественных (термодинамических, температурного интервала протекания) и качественных (обратимость, воспроизводимость, стабильность, стадийность) процесса термического разложения комплексных боро- и алюмогидридов (элементов IA и IIA подгрупп и редкоземельных металлов), их сравнительный анализ в зависимости от природы анионов и катионов.

Целью и задачами диссертационной работы является развитие способов синтеза, изучение термической устойчивости, характера процесса термического разложения и определение термохимических характеристик боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA подгрупп и редкоземельных металлов (РЗМ). Установление закономерностей изменения термических и термодинамических характеристик изученных комплексных гидридов в пределах подгрупп и между подгруппами. Пополнение банка термодинамических величин химических соединений новыми данными.

В соответствии с поставленной целью в диссертационной работе решены следующие **задачи**:

- обобщены наиболее значимые достижения по синтезу и идентификации комплексных боро- и алюмогидридов металлов;
- осуществление целенаправленного синтеза, необходимого для разработки модельного синтеза боро- и алюмогидридов металлов;
- разработка оптимальных условий механохимического способа получения комплексных гидридов;
- определение термической устойчивости, схемы и термодинамических характеристик процесса термического разложения индивидуальных боро- и алюмогидридов IA и IIA подгрупп;
- определение схемы и термодинамических свойств процессов десольватации и термического разложения, также индивидуальных борогидридов РЗМ;
- определение и системный анализ термодинамических свойств гексаборидов РЗМ;

- сравнительный анализ термической устойчивости и термодинамических свойств боро- и алюмогидридов IA и IIA подгрупп;
- определение энергии кристаллической решётки боро- и алюмогидридов лантаноидов;
- системный анализ энтальпии образования газообразных ионов и борогидридов РЗМ.

Научная новизна работы заключается в:

- установлении механизма и разработке модельного синтеза боро- и алюмо-гидридов металлов;
- определении оптимальных условий механохимического способа получения комплексных гидридов;
- определении характера и термодинамических характеристик процесса термического разложения боро- и алюмогидридов IA, IIA подгрупп и РЗМ;
- разработке полуэмпирического метода оценки термодинамических характеристик гексаборидов РЗМ;
- получении наиболее полных сведений о термодинамических характеристиках гексаборидов лантаноидов и установлении закономерности изменения их в пределах ряда лантаноидов;
- получении наиболее полных величин термодинамических характеристик боро- и алюмогидридов IA, IIA подгрупп и РЗМ, в установлении характера изменения этих величин, как в пределах подгруппы, так и между подгруппами.

Практическая значимость диссертации заключается в установлении механизма и нахождении оптимальных условий синтеза боро- и алюмогидридов, в получении наиболее полных термодинамических характеристик комплексных гидридных соединений, которые пополняют банк термодинамических величин химических веществ новыми данными.

Основные результаты работы

Изучен ряд реакций образования и превращения боро- и алюмогидридов металлов механохимическим способом. Найдены оптимальные условия получения боро- и алюмогидридов 4f-элементов. Исследованы изменения и закономерности термодинамических характеристик $M^n(\Delta H_4)_n$, где $n=1\div 3$; $\Delta = B, Al$. Определены энергии кристаллических решёток боро- и алюмогидридов металлов.

Основные положения, выносимые на защиту:

- суммирование и обобщение современных достижений в области боро- и алюмогидридов металлов;
- разработка механохимического метода синтеза комплексных гидридов;
- разработка модельных синтезов AlH_3 , $MAIH_4$, $M(BH_4)_3$;
- результаты термодинамических характеристик комплексных гидридов бора и алюминия;

- энергетические характеристики боро- и алюмогидридов металлов;
- термический распад боро- и алюмогидридов металлов;
- результаты расчёта термодинамических характеристик комплексных гидридов и гексаборидов РЗМ.

Апробация работы. Отдельные результаты работы доложены и обсуждены на следующих научных конференциях, симпозиумах и семинарах:

международных: II, IV и V Международных конференциях «Водородная обработка металлов» (Украина, Донецк, 1998, 2004, 2007); «Химия и проблемы экологии» (Душанбе, 1998); «Благородные редкие металлы» (Украина, Донецк, 2000, 2003), IX, X и IX Международных конференциях «Hydrogen Mater. Scien. And Chemistry of Carbon Nanomaterials» (Украина, Крым, 2005, 2007, 2009); IX Inret. Conf. on Crystal Chem. of Intermet. Compounds (Украина, Львов, 2005); XVI-XX Междунар. конф. по химической термодинамике в России (Россия, Суздаль, 2007, 2009, 2011; Москва, 2013; Н. Новгород, 2015); Междунар. конф. «Координационные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, 2009); 17th Inter. Conf. «Solid Comp. of transition elements» (France, Annency, 2010); VI и VIII Междунар. конф. «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, ТТУ, 2012, 2016); Vth Inter. Conf. «World Hydrogen Technol. Conven. WHTC-2013» (China, Shanhai, 2013); VIIth Inter. Conf. on Rare develop. and Applic. (China, Jiangxi, 2013); XIV, XV Междунар. конф. по термическому анализу и калориметрии в России (Россия, СПб, СПбГПУ, 2013, 2016); Euromat-2013 (Испания, 2013);

республиканских: «50-летие Института химии АН РТ» (Душанбе, 1996); «40-летия Таджикского технического университета» (Худжанд, 1996; Курган-Тюбе, 1997); «40-летия химического факультета Таджикского государственного национального университета (ТГНУ)» (Душанбе, 1999); научный симпозиум «Актуальные проблемы спектроскопии» (Душанбе, ТГНУ, 2001); «Экологические проблемы и защита водных ресурсов» (Курган-Тюбе, 2002); «Водосберегающие технологии» (Душанбе, 2003); «Нумановские чтения» (Душанбе, 2009); «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, Таджикский технический университет (ТТУ), 2009, 2011); «Состояние и будущее энергетики Таджикистана» (Душанбе, ТТУ, 2009); «Проблемы современной координационной химии» (Душанбе, 2011); «2011 год – Международный год химии» (Душанбе, 2011).

Публикации. Результаты работы отражены в 76 научных публикациях, из которых 2 монографии, 21 статья в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации, в международных журналах - Universal Journal of Chemistry, International Journal of Hydrogen Energy, NATO Scien. Peace and Secur. Series 1, одно изобретение, а также в материалах и тезисах 49 конференций

Личный вклад автора заключается в обобщении значимых достижений в области комплексных боро- и алюмогидридных соединений IA, IIA

подгрупп и лантаноидов, 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.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из четырёх глав, заключения, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 250 стр. компьютерного набора, включая 96 таблиц, 43 рисунка и 280 наименований литературных источников.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформированы цель и задачи исследования, отражены их научная и практическая значимость.

В *первой главе* приведены литературные сведения по основным способам синтеза и физико-химическим свойствам боро- и алюмогидридов щелочных, щелочноземельных металлов, также d- и f-элементов. Сделано обобщённое заключение и составлены задачи диссертационной работы.

Во *второй главе* приведены сведения об особенностях работы с комплексами гидридов бора и алюминия, о синтезе и очистке боро- и алюмогидридов щелочных и щелочноземельных металлов. Обобщены сведения по синтезу борогидридов лантаноидов механохимическим методом, по синтезу некоторых алюмогидридов лантаноидов и по моделированию процесса синтеза комплексных гидридов бора и алюминия.

В *третьей главе* изложены результаты исследования схемы и термодинамических характеристик процесса термического разложения боро- и алюмогидридов щелочных металлов, математической и термодинамической обработки результатов, также сравнительный анализ термодинамических свойств боро- и алюмогидридов щелочных металлов. Приведены результаты исследования схемы процессов десольватации и термического разложения тетрагидрофуранатов элементов IIА подгруппы и их термодинамических характеристик. Проведена сравнительная оценка термической устойчивости боро- и алюмогидридов IA и IIА подгрупп.

Отражены результаты исследования схемы и термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов лантаноидов. Разработанным полуэмпирическим методом определены термодинамические свойства гексаборидов лантаноидов. Проведён системный анализ термодинамических характеристик гексаборидов и борогидридов лантаноидов.

В *четвёртой главе* приведены результаты системного анализа энтальпии образования газообразных ионов лантаноидов, расчёта энергии кристаллической решётки алюмогидридов лантаноидов по уравнению Капустинского и борогидридов лантаноидов – по циклу Борна-Габера.

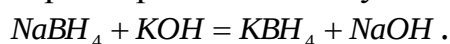
2.1. Исходные вещества. Синтез боро- и алюмогидридов металлов

Комплексные гидриды бора и алюминия представляют собой высокореакционные вещества, требующие соблюдения особых мер предосторожностей. Органические растворители очищены от перекисей и влаги кипячением над щелочью и перегонкой над гидридом кальция.

Исходные образцы борогидрида лития $LiBH_4$ получены по известной методике. Для очистки $LiBH_4$ растворён в диэтиловом эфире, затем к фильтрату добавлен толуол. Продукт высушен при 365-375 К. По результатам элементного анализа получен $LiBH_4$ со степенью чистоты 99%.

Борогидрид натрия получен дегидратацией $NaBH_4 \cdot 2H_2O$. Продукт растворён в диглиме и прозрачный раствор упаривался. Полученные кристаллы после удаления маточника промыты тетрагидрофураном (ТГФ) и высушены при 395 К в вакууме.

Борогидрид калия получен по следующей обменной реакции:

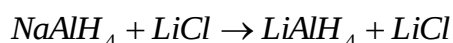
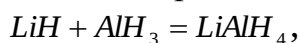


Борогидриды Mg , Ca и Sr получены по обменной реакции между борогидридом натрия и хлоридами металлов в среде ТГФ. Процесс интенсифицирован применением планетарной мельницы или кавиатора.

Борогидриды лантаноидов синтезированы механохимическим методом взаимодействием хлорида лантаноидов (III) с $NaBH_4$.

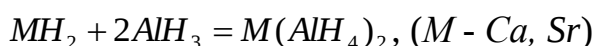
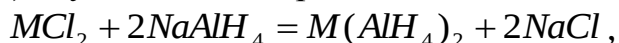
Идентификация $Ln(BH_4)_3$ произведена также методами РФА и ИК-спектроскопии.

Алюмогидрид лития получен по реакции



в планетарной мельнице. Алюмогидриды других щелочных металлов (Na , K , Rb) получены также по известной методике.

Синтез сольватированных алюмогидридов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) осуществлён по реакции



в среде ТГФ и диглима (ДГ).

Синтез сольватированных алюмогидридов лантаноидов $Ln(AlH_4)_3 \cdot 3ДГ$ (где $Ln = Nd$ и Gd), осуществлён обменной реакцией между хлоридами этих металлов с $NaAlH_4$ в среде ДГ при температурах от -30 до +15°C.

Осуществлён модельный синтез гидрида алюминия, алюмогидрида лития и борогидридов лантаноидов.

Программированный синтез гидрида алюминия осуществлен по схеме:



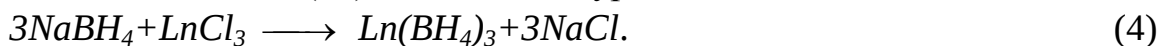
в среде диэтилового эфира.

Протеканию процесса способствует тонкоизмельчённый LiH и введение в систему небольшого количества $LiAlH_4$ в качестве инициатора.

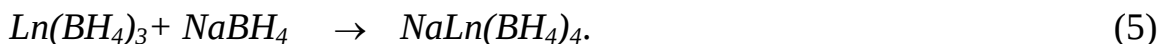
Промежуточным продуктом процесса является гидрид алюминия, образующийся по реакции



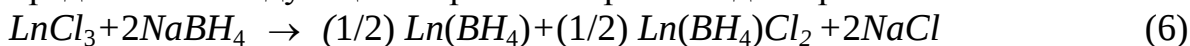
Синтез борогидридов лантаноидов осуществлен обменной реакцией хлоридов лантаноидов (III) с NaBH_4 по уравнению:



Показано, что при избытке NaBH_4 по стехиометрии образуется двойной комплекс состава $\text{NaLn}(\text{BH}_4)_4$ по уравнению

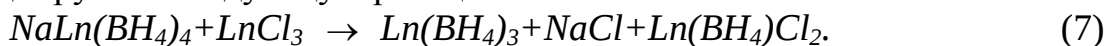


Установлено, что процесс (4) протекает по более сложному механизму при разделительном поочередном дозировании реагентов – LnCl_3 и NaBH_4 в реакционной среде в стехиометрических количествах, с автоиницированием процесса $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$. Механизм процесса (4) можно представить следующим образом. Первая стадия протекает по схеме:



с образованием инициатора $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ и удалением NaCl .

На следующей стадии полученный $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ взаимодействует с NaBH_4 с образованием двойного комплексного гидрида $\text{NaLn}(\text{BH}_4)_3$, который инициирует последующую реакцию



Смешанный борохлорид лантаноида взаимодействует с последующими порциями NaBH_4 ступенчато в обменной реакции до образования $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$. 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 (6), а основная часть – на последующих стадиях аутоиницирования.

Нами составлены полиномы для расчета и получены результаты программированного синтеза $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ с автоиницированием, которые приведены в таблицах 1 и 2, соответственно.

Таблица 1. Полиномы моделирования синтеза $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ с автоиницированием

№ шага	Реагенты			Инициатор $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$	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	$a \frac{\left(2 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$	$a \frac{\left(2 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-2}}$	$a \frac{\left(2 + \frac{b}{100}\right)^n}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$

Таблица 2. 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)	Затраты, %
1	3.0	9.0	3.0	3.0	3.3	6.3	52.4
2	5.7	26.2	5.7	8.7	6.3	12.0	27.4
3	10.9	59.0	10.9	19.7	12.0	23.0	14.4
4	20.9	79.9	20.9	40.5	23.0	43.8	7.5
5	39.9	199.4	39.9	80.4	43.8	83.7	3.9
6	76.1	275.5	76.1	156.5	83.7	159.8	2.1
7	145.2	711.2	145.2	301.7	159.8	305.0	1.1
8	277.3	1543.0	277.3	579.0	305.0	582.3	0.6
9	529.3	3131.0	529.3	1108.3	582.3	1111.6	0.3
10	1010.6	6162.7	1010.6	2118.9	1111.6	2122.2	0.2
11	1929.3	11950.4	1929.3	4048.1	2122.2	4051.4	0.1
12	3683.1	22999.8	3683.1	7731.2	4051.4	7734.5	0.04

2.2. Методы эксперимента и анализа

В работе использованы следующие методы химического анализа: комплексонометрия - для определения алюминия, щелочноземельных и редкоземельных металлов, пламенная фотометрия - для определения

щелочных металлов, йодо- и газовойолуметрия – для определения гидридного водорода, аргентометрия – для определения хлора, потенциометрия – для определения бора.

Тензиметрический метод с мембранным нуль-манометром имеет неограниченную возможность во времени для изучения замедленных процессов, протекающих в гетерогенных и гомогенных системах с гигроскопичными и легколетучими веществами.

Точность измерения давления составила ± 2 мм рт. ст. и температура в мембранной камере измерялась с точностью $\pm 0,2^\circ\text{C}$. При количественных тензиметрических опытах объём мембранной камеры измерялся с точностью $\pm 0,2 \text{ см}^3$ и масса образца - $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ г. Результаты тензиметрических опытов обработаны по методу наименьших квадратов на компьютере с использованием t-распределения Стюдента при доверительном уровне не ниже 90-95%.

Метод калориметрии растворения с изотермической оболочкой применён для определения энтальпии образования алюмогидридов щелочных металлов и сопоставления результатов с данными тензиметрии. Термометрическая и тепловая чувствительность калориметра составляла соответственно 10-4 К и 0,08 Дж.

Для идентификации продуктов синтеза, полупродуктов и продуктов их пиролиза в работе использованы методы ДТА, РФА, ИК-спектроскопии и др.

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

$$S_{298,M(\dot{Y}H_4)_2}^0 = \frac{-\Delta G_{298}^0 + \Delta H_{298}^0}{T} + S_{298,M}^0 + 2S_{298,\dot{Y}}^0 + 4S_{298,H_2}^0; \quad (8)$$

- метод сравнительного расчёта свойств сходных соединений М.Х.Карапетьянца;

- метод разностей термодинамических величин В.А.Киреева;

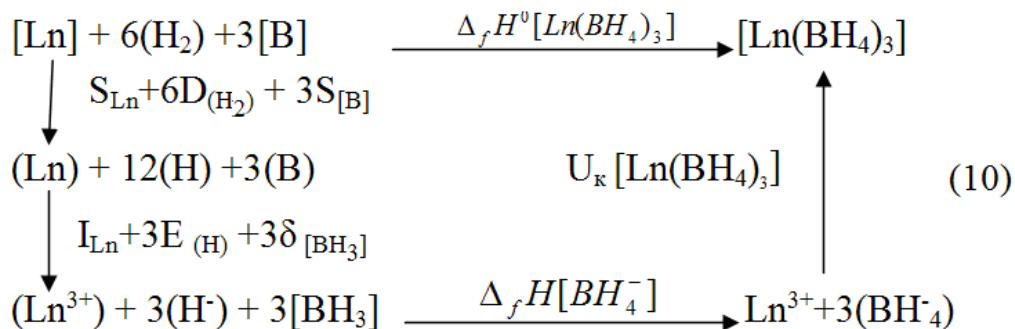
- для расчёта энергии кристаллической решётки (U_K) боро- и алюмогидридов лантаноидов применено уравнение Капустинского

$$U_K = \frac{1200,5 \cdot V \cdot z_k \cdot z_a}{r_k + r_a} \left[1 - \frac{0,345}{r_k + r_a} + 0,00435(r_k + r_a) \right], \quad (9)$$

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

- полуэмпирический метод, разработанный Н.С.Полуэктовым с сотрудниками. Метод учитывает влияние 4f-электронов (N_f), спин – (S) и орбитальных (L) моментов движения ионов лантаноидов на определяемую характеристику;

- 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 – сродство к электрону компонентов системы.

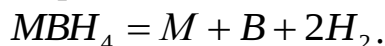
Исходя из этого цикла значение U_{K} определено по следующему уравнению:

$$\begin{aligned}
 U_{\text{K}} [\text{Ln}(\text{BH}_4)_3] &= -\Delta_f H^0 [\text{Ln}(\text{BH}_4)_3] + S[\text{Ln}] + 6D[\text{H}_2] + 3S[\text{B}] + \\
 &+ I[\text{Ln}] + 3E[\text{B}] - 3\delta[\text{BH}_4] = -\Delta_f H^0 [\text{Ln}(\text{BH}_4)_3] + \{S[\text{Ln}] + \\
 &+ I(\text{Ln})\} + \{6\{(1/2)D[\text{H}_2] + E[\text{H}]\} + 3S[\text{B}] - 3\delta[\text{BH}_4]\} = \\
 &= -\Delta_f H^0 [\text{Ln}(\text{BH}_4)_3] + \Delta_f H(\text{Ln}^{3+}) + 3\Delta H(\text{H}^-) - 3\delta[\text{BH}_4] = \\
 &= -\Delta_f H^0 [\text{Ln}(\text{BH}_4)_3] + \Delta_f H(\text{Ln}^{3+}) + 3\Delta_f H^0 (\text{BH}_4^-).
 \end{aligned} \quad (11)$$

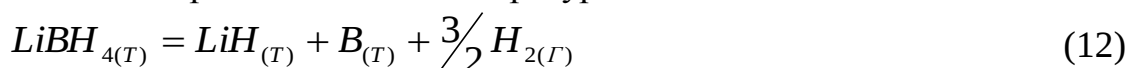
2.3. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов щелочных металлов

Процесс термического разложения борогидридов ЩМ – MBH_4 , где M – металл Li , Na и K , исследован тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром в неравновесных и равновесных условиях.

Для установления схемы процесса термического разложения борогидридов были проведены количественные тензиметрические опыты с определённым объёмом мембранной камеры и навеской образца. Результаты опытов показывают, что число молей газообразных продуктов на 25-28% больше, чем рассчитанное по предложенной в литературе схеме разложения борогидридов ЩМ:



Охлаждение мембраны с продуктами разложения жидким азотом показало, что характер прямой зависимости давления пара от температуры свидетельствует о наличии в газе только водорода. По результатам РФА продуктов пиролиза и тензиметрии предложена схема процесса термического разложения борогидридов. Борогидрид лития термически разлагается по предложенной в литературе схеме:



до определённой температуры, при которой происходит плавление борогидрида. При более высоких температурах идёт процесс разложения расплавленного борогидрида лития по схеме (12).

Процесс термического разложения борогидридов натрия и калия, также тяжёлых ЩМ протекает по иной схеме. Вначале происходит разложение борогидридов по схеме (12). При определённой температуре начинает протекать, параллельно со схемой (12), разложение бинарных гидридов ЩМ по схеме,

$$MH_{(T)} = M_{(ж)} + \frac{1}{2}H_{2(Г)}. \quad (13)$$

При более высоких температурах происходит плавление MBH_4 (где $M - Na, K, Rb, Cs$) и протекает его разложение по схеме:

$$MBH_{4(ж)} = M_{(ж)} + B_{(T)} + 2H_{2(Г)}. \quad (14)$$

Экспериментальные данные кривых зависимости давления пара от температуры (барограммы), приведённые в виде $\lg P = f(1/T)$ (рис.1) состоит из двух взаимно пересекающихся прямых линий, свидетельствующих о плавлении образцов. Обработанные данные каждой отдельной стадии процесса позволили составить уравнения барограмм (табл.3) и по ним рассчитать термодинамические характеристики процесса разложения с учётом аддитивности термодинамических свойств параллельно протекающих процессов по формуле $K_{P_{общ}} = K'_P \cdot K''_P$ (табл.3).

Таблица 3. Значения коэффициентов уравнений процесса разложения MBH_4

Соединения	$\lg P_{H_2}, \text{ мм рт.ст.} = B - \frac{1}{T} \cdot 10^3$		Интервал температур, К
	A	B	
$[LiBH_4]$	$5,28 \pm 0,15$	$12,25 \pm 0,35$	450-513
$\{LiBH_4\}$	$5,05 \pm 0,18$	$11,90 \pm 0,12$	513-550
$[NaBH_4]$	$6,34 \pm 0,05$	$11,91 \pm 0,03$	530-702
$\{NaBH_4\}$	$3,92 \pm 0,05$	$8,43 \pm 0,08$	702-750
$[KBH_4]$	$7,64 \pm 0,03$	$12,78 \pm 0,05$	610-757
$\{KBH_4\}$	$5,52 \pm 0,03$	$9,99 \pm 0,05$	757-800

Таблица 4. Стандартные термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов ЩМ

Соединения	$\Delta H_{298}^0, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\Delta S_{298}^0, \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	$\Delta G_{298}^0, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
$[LiBH_4]$	$133,2 \pm 10$	$232,0 \pm 20$	$64,1 \pm 10$
$\{LiBH_4\}$	$119,9 \pm 12$	$207,0 \pm 30$	$58,2 \pm 12$
$[NaBH_4]$	$242,5 \pm 5$	$345,5 \pm 15$	$139,7 \pm 5$
$\{NaBH_4\}$	$169,4 \pm 5$	$239,2 \pm 15$	$98,1 \pm 5$
$[KBH_4]$	$296,4 \pm 5$	$384,8 \pm 15$	$181,7 \pm 5$

{KBH ₄ }	212,9±5	273,0±15	131,5±5
---------------------	---------	----------	---------

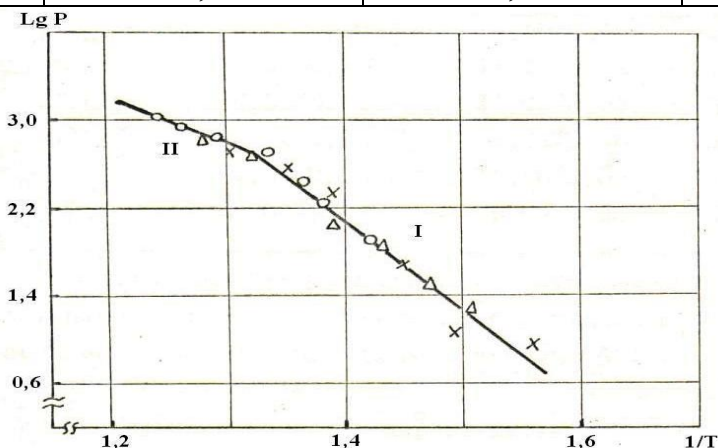


Рисунок 1. Зависимость $\lg P=f(1/T)$ процесса разложения борогидрида калия: I - [KBH₄]; II - {KBH₄}.

Оценка стандартных термодинамических характеристик процесса разложения борогидридов щелочных металлов произведена с учётом изменения теплоёмкости компонентов систем. Полученные данные позволили рассчитать термодинамические характеристики фазового перехода – плавления борогидридов и температуру их плавления (табл.5). Температура плавления MBH₄ определена при условии, когда $P_{\text{субл.}} = P_{\text{исп.}}$. При этом

$$\Delta H_{\text{исп.}}^0 - T\Delta S_{\text{исп.}}^0 = \Delta H_{\text{субл.}}^0 - T\Delta S_{\text{субл.}}^0, \text{ откуда } T_{\text{пл.}} = \frac{\Delta H_{\text{субл.}}^0 - \Delta H_{\text{исп.}}^0}{\Delta S_{\text{субл.}}^0 - \Delta S_{\text{исп.}}^0} = \frac{\Delta H_{\text{пл.}}^0}{\Delta S_{\text{пл.}}^0}.$$

Таблица 5. Термодинамические характеристики процесса плавления

Фазовый переход	ΔH^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$T_{\text{пл.}}$, К
[LiBH ₄] → {LiBH ₄ }	13,0	25,0	513
[NaBH ₄] → {NaBH ₄ }	16,7	23,0	702
[KBH ₄] → {KBH ₄ }	25,7	33,9	757

Полученные экспериментальные данные (табл.4) позволили методом сравнительного расчёта (МСР) М.Х.КаRAPETЬЯНЦА оценить термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов всего ряда ЦМ (табл.6).

В качестве сходных соединений взяты MBH₄ – MF, MBH₄ – MCl и MBH₄ – MClO₄.

Данные таблицы 6 показывают, что с возрастанием порядкового номера ЦМ симбатно увеличивается термическая стабильность соединений.

По экспериментальным данным определены термодинамические характеристики индивидуальных борогидридов Li, Na и K (табл.7). На их основе МСР рассчитаны также аналогичные характеристики борогидридов всего ряда ЦМ (табл.7).

Как видно из рисунка 2, термодинамические свойства борогидридов типических элементов – *Li* и *Na* заметно отличаются от подгруппы калия, что обусловлено наличием кайносимметричных незаполненных 2р-орбиталей у атома лития и заполненной кайносимметричной предвнешней 2р-орбитали у атома натрия.

Полученные наиболее полные сведения о термических и термодинамических свойствах борогидридов металлов позволяют провести сравнительный анализ свойств сходных гидридных соединений, прежде всего с алюмогидридами ЦМ. Такой системный и сравнительный анализ позволяет ответить на многие вопросы, имеющие теоретическое и практическое значение. В частности, для подбора оптимальных условий проведения различных соединений и материалов с заранее заданными свойствами. Поэтому возникала естественная необходимость в анализе имеющихся литературных сведений о термодинамике и температурном интервале протекания процессов термического разложения алюмогидридов ЦМ).

Таблица 6. Стандартные термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов ЦМ - MBH_4

$MBH_{4(T)}$	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹		$MBH_{4(Ж)}$	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	
	эксперимент	расчёт		эксперимент	расчёт
$LiBH_4$	133,2±10	-	$LiBH_4$	119,9±10	-
$NaBH_4$	242,5±5	240	$NaBH_4$	169,4±5	168
KBH_4	296,4±5	272	KBH_4	212,9±5	194
$RbBH_4$	-	271	$RbBH_4$	-	192
$CsBH_4$	-	280	$CsBH_4$	-	200
$FrBH_4$	-	284	$FrBH_4$	-	203

Таблица 7. Стандартные термодинамические характеристики борогидридов ЦМ

$MBH_{4(Г)}$								
MBH_4	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль			S_{298}^0 , Дж/моль·К			C_p^0 , Дж/моль·К	
	литература	эксперимент	расчёт	литература	эксперимент	расчёт	литература	расчёт
$LiBH_4$	193,8	223,9	202,4	75,8	17	82,0	82,3	84,0
$NaBH_4$	190,2	186,1	189,0	101,5	57	98,8	86,7	86,9
KBH_4	242,6	238,6	238,6	106,0	35	107,5	96,2	87,7
$RbBH_4$	246,6	-	243,0	120,9	-	122,2	-	88,7
$CsBH_4$	263,6	-	241,0	125,9	-	131,8	-	88,9
$FrBH_4$	-	-	245,0	-	-	135,6	-	90,0
$MBH_{4(Ж)}$								
$LiBH_4$	-	210,6	187	-	31	45	-	-
$NaBH_4$	-	169,3	188	-	79	62	-	-
KBH_4	-	212,9	206	-	67	70	-	-
$RbBH_4$	-	-	208	-	-	85	-	-

$CsBH_4$	-	-	211	-	-	95	-	-
$FrBH_4$	-	-	214	-	-	100	-	-

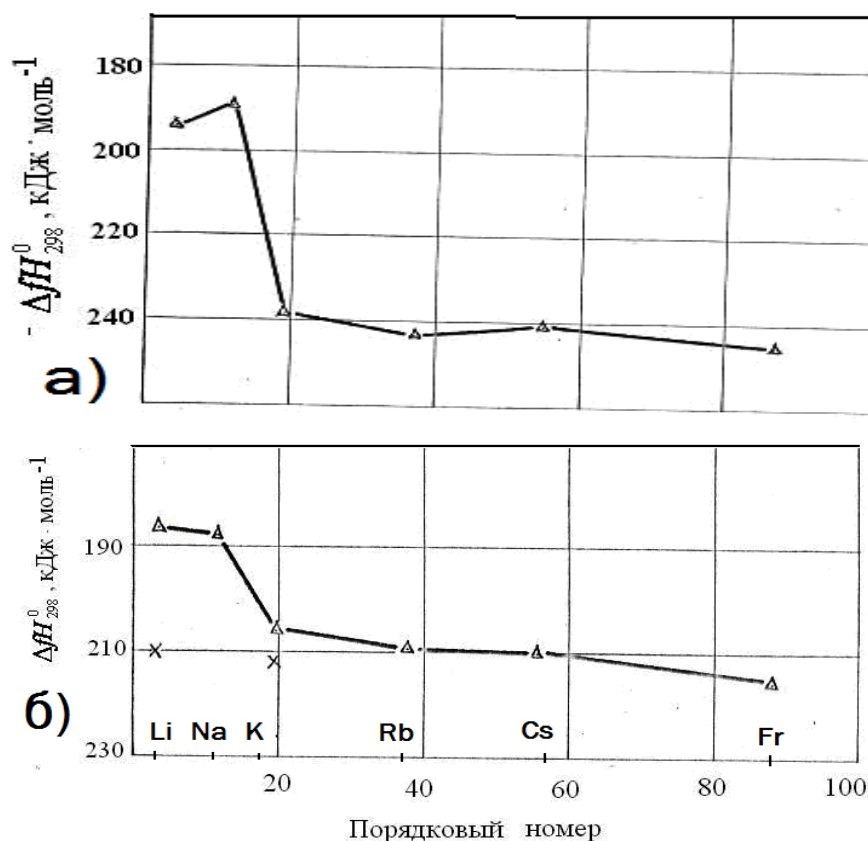


Рисунок 2. Зависимость $\Delta_f H_{298}^0$ образования а) $[MBH_4]$ и б) $\{MBH_4\}$ от порядкового номера металла.

Сравнительный анализ имеющихся термодинамических свойств процесса термического разложения боро- и алюмогидридов щелочных металлов, часть которых приведена для сравнения в таблице 8, показывает, что борогидриды термически и термодинамически более стабильны, чем алюмогидриды. Так, температура начала процесса термического разложения борогидридов (MBH_4) на 110-120 градусов выше, чем у $MAIH_4$. Отрицательное значение энергии Гиббса ($\Delta G^0 < 0$) для процессов разложения $LiAlH_4$ и $NaAlH_4$ указывает на возможность самопроизвольного протекания процесса в стандартных условиях. Однако, как показывает эксперимент, $LiAlH_4$ и $NaAlH_4$ начинают разлагаться лишь при 340 и 413 К, соответственно. По-видимому, здесь определяющий характер имеют кинетические факторы, в частности, большая энергия активации.

Появление d -орбиталей у атома алюминия усиливает способность атома к увеличению координационного числа (от 4 до 6) и образованию гексагидridoалюминатов ЦМ. Эти соединения (M_3AlH_6) термически более устойчивые, чем $MAIH_4$ и разлагаются при близких интервалах температур с MBH_4 .

Таблица 8. Некоторые термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов щелочных металлов

Щелоч- ной металл	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹				$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹			
	$[MBH_4]$	$\{MBH_4\}$	$MAIH_4$	M_3AlH_6	$[MBH_4]$	$\{MBH_4\}$	$MAIH_4$	M_3AlH_6
<i>Li</i>	194	211	120	333	125	127	51	190
<i>Na</i>	189	169	114	295	120	98	43	174
<i>K</i>	238	206	165	306	140	132	93	181
<i>Rb</i>	243	208	170	315	144	157	99	192
<i>Cs</i>	241	211	177	324	140	162	110	202
<i>Fr</i>	245	214	-	-	142	170	-	-

Изменение термодинамических свойств боро- и алюмогидридов ЩМ в пределах IА группы Периодической таблицы химических элементов (рис.3) показывает, что с увеличением порядкового номера ЩМ происходит симбатное изменение и возрастает термодинамическая стабильность этих соединений.

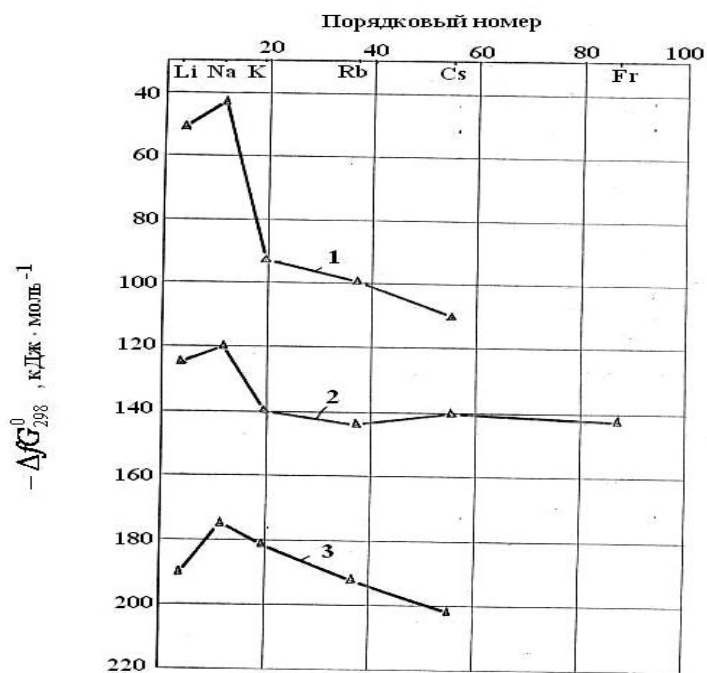


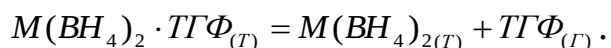
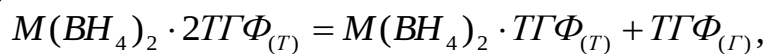
Рисунок 3. Зависимость $\Delta_f G^0$ соединений 1 - $MAIH_4$, 2 - MBH_4 и 3 - M_3AlH_6 от порядкового номера щелочного металла.

2.4. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов IIА подгруппы

Борогидриды IIА подгруппы были получены в сольватированном виде состава $M(BH_4)_2 \cdot 2TГФ$, где M – Mg , Ca , Sr . Исследование процессов десольватации и термического разложения $M(BH_4)_2 \cdot 2TГФ$ методом тензиметрии показало их ступенчатый характер (рис.4). Первые две ступени

относятся к процессу десольватации и третья – к процессу термического разложения борогидридов.

Количественные тензиметрические исследования процесса десольватации (табл.9) позволили установить следующую двухступенчатую схему десольватации:



Во избежание внутримолекулярного окисления борогидридов кислородом ТГФ и удаления ТГФ был применен модифицированный мембранный нуль-манометр. К мембранной камере был припаян длинный отросток, выходящий другим концом из печи. На холодном конце этого отростка конденсировался десольватированный ТГФ.

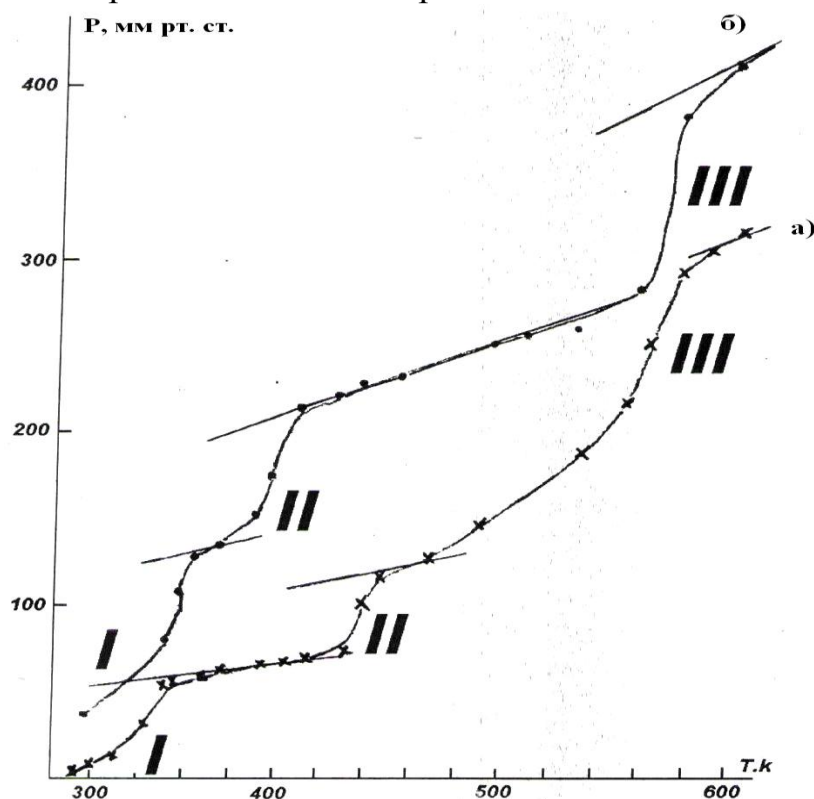


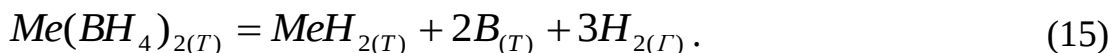
Рисунок 4. Барограмма процессов десольватации и разложения $Me(BH_4)_2 \cdot 2TGF$ в неравновесных условиях, а) - $Ca(BH_4)_2 \cdot 2TGF$, б) - $Sr(BH_4)_2 \cdot 2TGF$.

Таблица 9. Количественные измерения первой ступени десольватации $M(BH_4)_2 \cdot 2TGF$

Соединение	Условия опыта				
	$V, \text{ см}^3$	$m, \text{ г}$	$P_{TGF_{(c)}},$	$m_{TGF}, \text{ мас}\%$	n_{TGF}
$Mg(BH_4)_2 \cdot 2TGF$	11,2	0,606	280	48	0,97
$Ca(BH_4)_2 \cdot 2TGF$	28,3	0,024	155	49	0,99

Результаты исследования двух ступеней процесса десольватации $M(BH_4)_2 \cdot 2TGF$ в равновесных условиях, приведённые в виде LgP от обратной температуры, позволили составить уравнения барограмм (табл.10) и рассчитать их термодинамические характеристики (табл.11).

Исследование показало одноступенчатый характер процесса термического разложения борогидридов элементов IIА подгруппы. Количественным тензиметрическим опытом (табл.12) и РФА продуктов пиролиза (табл.13) подтверждена литературная схема процесса разложения:



Условия протекания, уравнения барограмм и термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов Mg, Ca и Sr приведены в таблице 14.

Таблица 10. Значения коэффициентов уравнения барограммы процесса десольватации $M(BH_4)_2 \cdot 2TGF$

Соединение	$lgP, \text{ мм рт.ст. (ТГФ)} = B - 1/T \cdot 10^3$		
	A	B	$\Delta T, K$
Первая ступень			
$Mg(BH_4)_2 \cdot 2TGF$	$1,5 \pm 0,03$	$3,69 \pm 0,08$	300-360
$Ca(BH_4)_2 \cdot 2TGF$	$2,18 \pm 0,03$	$4,50 \pm 0,07$	310-380
$Sr(BH_4)_2 \cdot 2TGF$	$1,98 \pm 0,03$	$5,05 \pm 0,08$	300-380
Вторая ступень			
$Mg(BH_4)_2 \cdot 2TGF$	$1,070 \pm 0,03$	$3,57 \pm 0,08$	380-430
$Ca(BH_4)_2 \cdot 2TGF$	$2,27 \pm 0,03$	$4,65 \pm 0,08$	420-460
$Sr(BH_4)_2 \cdot 2TGF$	$2,67 \pm 0,03$	$6,58 \pm 0,08$	390-430

Таблица 11. Термодинамические характеристики процесса десольватации $Me(BH_4)_2 \cdot 2TGF$

Соединение	Первая ступень			Вторая ступень		
	$\Delta T, K$	$\Delta H^0, \text{ кДж/моль}$	$\Delta S^0, \text{ кДж/моль}$	$\Delta T, K$	$\Delta H^0, \text{ кДж/моль}$	$\Delta S^0, \text{ кДж/моль}$
$Mg(BH_4)_2 \cdot 2TGF$	300-360	$28,8 \pm 2$	$70,9 \pm 6$	380-430	$32,6 \pm 2$	68,5
$Ca(BH_4)_2 \cdot 2TGF$	310-380	$41,8 \pm 2$	$86,2 \pm 6$	420-460	$43,5 \pm 2$	87,1
$Sr(BH_4)_2 \cdot 2TGF$	300-380	$37,9 \pm 2$	$96,7 \pm 6$	390-430	$51,2 \pm 2$	126,0

Таблица 12. Число молей газообразного продукта пиролиза $Me(BH_4)_2$

Соединение	Условия опыта		P_{H_2} при н.у, мм рт.ст.	Число молей	
	V мембраной камеры, см^3	m образца, г		экспери- менталь- ные	теорети- ческие
$Sr(BH_4)_2$	$30,7 \pm 0,1$	0,0276	183	3,4	3
$Mg(BH_4)_2$	$20,6 \pm 0,1$	0,0175	174	2,8	3

Таблица 13. Рентгенограмма $Ca(BH_4)_2$

№	J	d, Å	Фазы	№	J	d, Å	Фазы
1	сл.	3,93	<i>B</i>	8	ср.	2,263	<i>B</i>
2	сл.	3,18	<i>CaH₂</i>	9	сл.	1,676	<i>B</i>
3	ср.	2,971	<i>CaH₂</i>	10	ср.	1,594	<i>B</i>
4	о.сл.	2,866	<i>B</i>	11	о.сл.	1,485	<i>B</i>
5	сл.	2,812	<i>CaH₂</i>	12	о.сл.	1,378	<i>B</i>
6	сл.	2,776	<i>B</i>	13	ср.	1,301	<i>B</i>
7	сл.	2,667	<i>B</i>				

Таблица 14. Уравнения и термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов ЦЗМ

$M(BH_4)_2$	$\Delta T, K$	Уравнения барограммы $\lg P_{H_2, атм.} = B - 1/T \cdot 10^3$		ΔH_T^0 , кДж/ моль	ΔS_T^0 , Дж/ моль·К
		A	B		
$Mg(BH_4)_2$	450-560	$2,86 \pm 0,05$	$5,05 \pm 0,009$	$164,3 \pm 4$	$289,9 \pm 6$
$Ca(BH_4)_2$	480-620	$3,02 \pm 0,05$	$4,62 \pm 0,09$	$171,3 \pm 4$	$260,8 \pm 6$
$Sr(BH_4)_2$	520-620	$3,46 \pm 0,05$	$5,84 \pm 0,09$	$202,5 \pm 4$	342 ± 6

МСП с помощью следующих сравниваемых рядов сходных соединений $M'Hal - M''Hal_2$, $M'BH_4 - M''(BH_4)_2$, $M''Hal_2 - M''(BH_4)_2$ и $M'Hal - M'BH_4$ (где M' - ЦМ и M'' - ЦЗМ) определены значения теплоёмкости борогидридов элементов ПА подгруппы, что позволило определить стандартные термодинамические характеристики процесса разложения и индивидуальных борогидридов Mg , Ca и Sr . Эти сведения позволили МСП свойств исходных соединений рядов $M(ClO_4)_2 - M(BH_4)_2$ (Р-3), $MBr_2 - M(BH_4)_2$ (Р-2), $MCl_2 - M(BH_4)_2$ (Р-1), $MH_2 - M(BH_4)_2$ (Р-5) и $M'BH_4 - M(BH_4)_2$ (Р-4), где $M - Ca, Sr, Ba$, $M' - ЦМ$ и $P - \text{расчёт}$, определить стандартные термодинамические характеристики борогидридов всего ряда элементов ПА подгруппы (табл.15).

Таблица 15. Термодинамические характеристики борогидридов элементов ПА подгруппы

Соедине- ние	- ΔH ₂₉₈ ⁰ , кДж·моль ⁻¹						S ₂₉₈ ⁰ , Дж·моль ⁻¹ ·K ⁻¹		- ΔfG ₂₉₈ ⁰ , кДж·моль ⁻¹				
	литера- турные	экспе- римент	расчетные				экспе- риме- нт	расчет		литера- турные	экспери- мент	расчет	
			P-1	P-2	P-3	P-4		P-1	P-5			P-1	P-2
Be(BH ₄) ₂	107,8*	-	64,0	-	-	-	-	154	141	-	-12** оцен.	-8	-5
Mg(BH ₄) ₂	211,7	229,8	198,1	-	163,0	-	170	170	170	86,2	111,2	108	112
Ca(BH ₄) ₂	351,0	335,7	335,7	335,4	335,2	335,7	212	212	212	226	227,5	228	227
Sr(BH ₄) ₂	364,0	369,5	369,6	369,3	359,4	369,1	142	226	254	238	236,4	236	236
Ba(BH ₄) ₂	481,0	-	379,8	411,7	387,3	353,7	-	246	276	356	-	239	247
(BH ₄) ₂	-	-	401,7	438,1	414,1	384,5	-	269	293	-	-	245	254

Примечание: * - источник [241]; ** - оценено по методу разностей [230].

2.5. Сравнительная оценка термической устойчивости боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA подгрупп

Имеющиеся наиболее полные сведения о термических и термодинамических свойствах борогидридов ЩМ и ЩЗМ позволяют провести сравнительный анализ свойств этих соединений, как в пределах их естественного ряда, так и между рядами сравниваемых соединений. В качестве сравниваемых соединений взяты алюмогидриды ЩМ. Приведенные в таблице 16 данные по процессу термического разложения алюмо- и борогидридов некоторых ЩМ и борогидридов ЩЗМ показывают, что борогидриды ЩМ термически более стабильны, чем их алюмогидриды.

При сравнении свойств борогидридов IA и IIA подгрупп видно, что борогидриды IA подгруппы термически более стабильны, чем аналогичные соединения IIA подгруппы.

Таблица 16. Некоторые свойства процесса разложения боро- и алюмогидридов IA и IIA подгрупп

Соединения	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔG_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔT разложения, К
<i>LiBH₄</i>	133,2±10	64,1±10	450-513
<i>NaBH₄</i>	242,5±5	139,7±5	530-702
<i>KBH₄</i>	296,4±5	181,7±5	610-757
<i>LiAlH₄</i>	40,4±1	-5,6±3	340-400
<i>NaAlH₄</i>	50,0±3	-0,1±3	413-445
<i>KAlH₄</i>	63,0±4	28,6±4	483-560
<i>Mg(BH₄)₂</i>	154,1±4	75,3±4	460-560
<i>Ca(BH₄)₂</i>	158,7±4	89,5±4	480-600

В таблице 17 приведены значения термодинамических характеристик боро- и алюмогидридов IA и борогидридов IIA подгрупп.

Из данных таблицы 17 видно, что в пределах естественного ряда происходит возрастание устойчивости сходных гидридных соединений с увеличением порядкового номера IA и IIA подгрупп. Возрастание устойчивости комплексных соединений полидентатными лигандами IA и IIA подгрупп обусловлено электронным строением катионов, участием виртуальных орбиталей в образовании связи, возрастанием контрполяризующей способности катионов, которые приводят к упрочнению связи в комплексе. На рисунке 5 приведена зависимость изменения энтальпии образования боро- и алюмогидридов от порядкового номера металла. Как видно из рисунка 5, с возрастанием порядкового номера катиона происходит симбатное увеличение устойчивости борогидридных соединений в пределах группы периодической системы элементов.

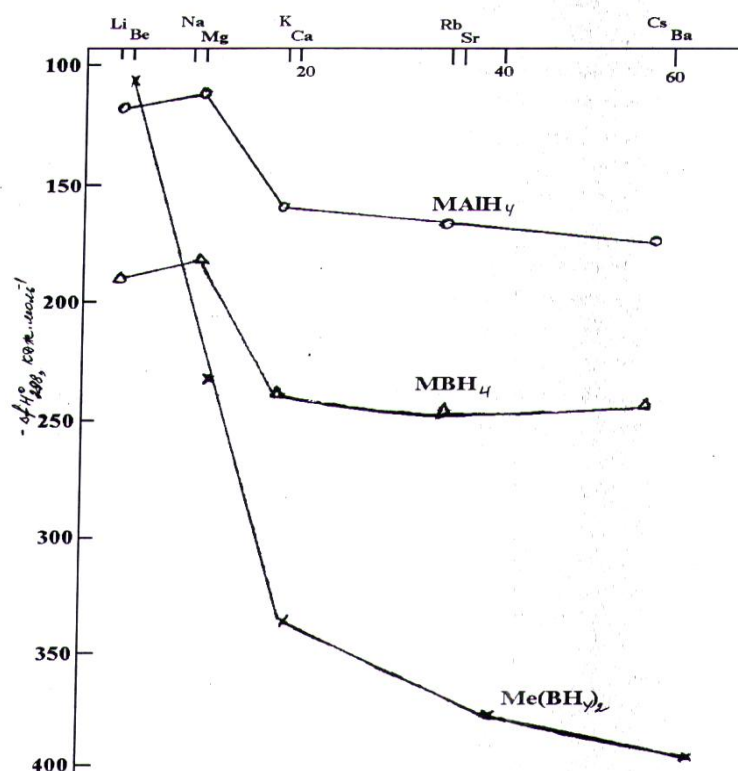


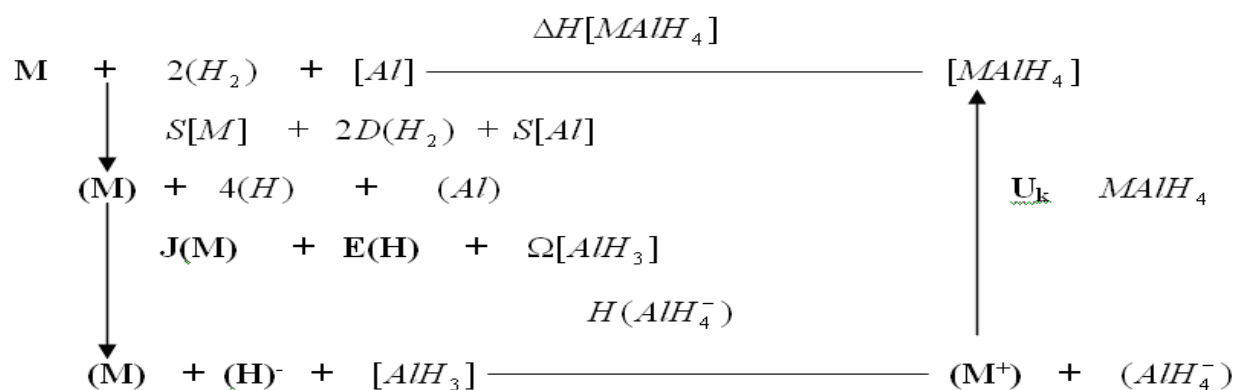
Рисунок 5. Изменение энтальпии образования боро- и алюмогидридов в зависимости от порядкового номера металла.

Таблица 17. Термодинамические характеристики комплексных гидридных соединений IA и IIA подгрупп

$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹					$-\Delta G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹				
элементы IA подгруппы			элементы IIA подгруппы		элементы IA подгруппы			элементы IIA подгруппы	
<i>M</i>	MBH_4	$MAIH_4$	<i>Me</i>	$Me(BH_4)_2$	<i>M</i>	MBH_4	$MAIH_4$	<i>Me</i>	$Me(BH_4)_2$
<i>Li</i>	193,8	120,4	<i>Be</i>	107,8	<i>Li</i>	124,8	50,9	<i>Be</i>	-8,0
<i>Na</i>	189,0	114,4	<i>Mg</i>	229,8	<i>Na</i>	119,7	43,3	<i>Mg</i>	111,2
<i>K</i>	238,6	164,5	<i>Ca</i>	335,7	<i>K</i>	140,0	92,8	<i>Ca</i>	227,5
<i>Rb</i>	243,0	170,0	<i>Sr</i>	369,5	<i>Rb</i>	144,0	99,0	<i>Sr</i>	236,1
<i>Cs</i>	241,0	177,4	<i>Ba</i>	379,8	<i>Cs</i>	140,0	110,0	<i>Ba</i>	239,0

В этой связи определенный интерес представляет рассмотрение энергетики образования комплексных боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA подгрупп. Рассмотрение производится исходя из цикла Борна-Габера.

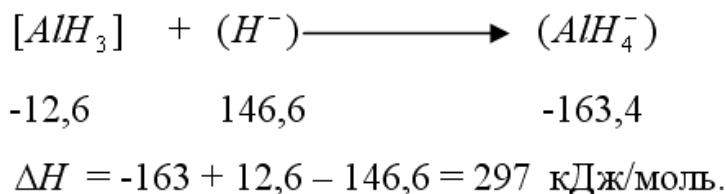
Энергетический баланс образования алюмогидрида щелочного металла из элементов может быть выражен в виде цикла:



Откуда:

$$\begin{aligned}
 U_k[\text{MAIH}_4] &= -\Delta H[\text{MAIH}_4] + S[\text{M}] + 2D(\text{H}_2) + S[\text{Al}] + J[\text{M}] + E(\text{H}), \\
 [\text{AlH}_3] &= -\Delta H[\text{MAIH}_4] + \{S[\text{M}] + J(\text{M})\} + \{D/2(\text{H}_2) + E(\text{H})\} + \\
 &+ S[\text{Al}] - \Omega[\text{AlH}_3] = -H[\text{MAIH}_4] + \Delta H(\text{M}^+) + \Delta(\text{H}^-) - \Omega[\text{AlH}_3] = \\
 &= -\Delta[\text{MAIH}_4] + \Delta H(\text{M}^+) + \Delta H(\text{AlH}_4^-).
 \end{aligned}$$

Наличие стандартной энтальпии образования гидроксида алюминия $\Delta H[\text{AlH}_3] = -12,6$ кДж/моль и энтальпии образования газообразного комплексного аюмогидрид-иона $\Delta H_{298}^0(\text{AlH}_4^-) = -163,4$ кДж/моль позволяет оценить и энергетику ступени образования газообразного (AlH_4^-) по реакции:



Энтальпия аналогичной реакции образования борогидрид-иона $(\text{BH}_3) + (\text{H}^-) \rightarrow (\text{BH}_4^-)$ – по литературным данным составляет -314,25 кДж/моль, а по реакции $\frac{1}{2}\text{B}_2\text{H}_6 + (\text{H}^-) \rightarrow (\text{BH}_4^-)$ - 255,6 кДж/моль.

В таблице 18 сопоставлены вычисленные значения энтальпии образования алюмо- и борогидрид-ионов в газообразном состоянии для реакций, предполагающих ионную и атомную модели. Полученные величины представляют интерес с точки зрения устойчивости рассматриваемых комплексных ионов. Обращает на себя внимание различие энтальпии сходных реакций. Абсолютное значение энтальпии реакций 6-7, 8-9 (табл.20) уменьшается от бора к алюминию, чего и следует ожидать для ионной и атомной моделей, принимая во внимание различие радиусов атомов и трехзарядных ионов бора и алюминия: $r_{\text{атома}}/r_{\text{иона}} = 0,88/0,2; 1,43/0,50$, соответственно.

Энтальпия образования ЭH_4^- ($\text{Э} = \text{B}, \text{Al}$) из простых веществ (табл.20, реакции 1, 2), наоборот - от бора к алюминию возрастает.

Таблица 18. Энергетика образования комплексных алюмо- и борогидрид-ионов

№ реакции	Реакция	$-\Delta H$, кДж/моль
1	$[B] + 2(H_2) + e \rightarrow (BH_4^-)$	96,4
2	$[Al] + 2(H_2) + e \rightarrow (AlH_4^-)$	163,4
3	$\frac{1}{2}B_2H_6 + (H^-) \rightarrow (BH_4^-)$	255,6
4	$(BH_3) + (H^-) \rightarrow (BH_4^-)$	314,2
5	$[AlH_3] + (H^-) \rightarrow (AlH_4^-)$	297,5
6	$(B^{3+}) + 4(H^-) \rightarrow (BH_4^-)$	8028,0
7	$(Al^{3+}) + 4(H^-) \rightarrow (AlH_4^-)$	6213,8
8	$(B) + 4H + e \rightarrow (BH_4^-)$	1487,5
9	$(Al) + 4H + e \rightarrow (AlH_4^-)$	1278,0

Реакция 1 и 2 отличаются агрегатным состоянием исходных соединений бора и алюминия. Энтальпия сублимации кристаллического AlH_3 неизвестна, но она заведомо положительна, следовательно, энтальпия присоединения гидрид-иона (H^-) к газообразному (AlH_3) также должна быть больше, чем для случая взаимодействия (BH_3) и (H^-).

Различие $\Delta H_{298}^0(BH_4^-)$ и $\Delta H_{298}^0(AlH_4^-)$ является примером, когда комплексный ион, образованный более крупным по размерам атомом алюминия, оказывается более устойчивым по отношению к распаду на элементы, чем аналогичный ион, образованный меньшим атомом бора. Это становится очевидным из их энергетической разности, выраженной через энергию кристаллической решетки:

$$\Delta = \Delta[H(BH_4^-)] - \Delta H(AlH_4^-) = U_k[MBH_4] - U_k[MAIH_4] + \Delta H[MBH_4] - \Delta H[MAIH_4].$$

Для одного и того же катиона M всегда будет больше нуля, а это означает, что $\Delta H(AlH_4^-)$ по абсолютному значению превосходит $\Delta H(BH_4^-)$.

Наблюдаемые отношения не находятся в противоречии с тем, что борогидриды по своей прочности существенно превосходят алюмогидриды. Соответствующая энергетическая разность выражается:

$$\Delta' = \{\Delta H[BH_4^-] - \Delta H[AlH_4^-]\} = -U_k[MBH_4] + U_k[MAIH_4] + \Delta H(BH_4^-) - \Delta H(AlH_4^-).$$

Легко видеть, что для одного и того же катиона значение Δ' будет <0 , поскольку оно определяется суммой первых двух членов уравнения, в котором $U_k MBH_4$ всегда превосходит $U_k MAIH_4$. Значение $\Delta H(M^+)$ исключено, а разность $-\Delta H(BH_4^-) - \Delta H(AlH_4^-) = -96,4 + 163,4 = 67$ кДж/моль - слишком мала, чтобы изменить знак.

Представление об одном только упрочнении связи за счет поляризации взаимодействующих частиц страдает односторонностью; в результате поляризации может возникнуть ряд энергетических состояний с минимумом, отвечающим наибольшей прочности связи, за которым следует состояние увеличивающейся энергией вплоть до максимума, связанного с предельной

деформацией электронных оболочек и потерей анионами своих зарядов.

Представляется, что в случае рассматриваемых (BH_3) , B_2H_6 и (BH_4^-) одностороннее поляризующее действие малого атома бора вызывает деформацию орбиталей водорода, перекрывающую состояние с минимальной энергией. В итоге, хотя при соединении атомов в (BH_3) , B_2H_6 выделяется значительная энергия, ее недостаточно для покрытия энергетических расходов, а образование (BH_4^-) из элементов сопровождается меньшим выделением энергии, чем это наблюдается для (AlH_4^-) . При образовании рассматриваемых соединений алюминия общее количество выделяющейся энергии меньше, но и энергетический расход значительно меньше.

При образовании боро- и алюмогидридов $MЭH_4$ (где $Э=B, Al$), главенствующее влияние принадлежит энергии кристаллической решетки. Контрполяризация внешнесферным катионом упрочняет связь, но для $MAIH_4$ в меньшей степени, чем в случае MBH_4 .

2.6. Термическое разложение и термодинамические характеристики процесса разложения индивидуальных борогидридов лантаноидов (III)

Разработанные в последнее время оригинальные методы синтеза борогидридов лантаноидов позволяют получать борогидриды в виде сольватов и в несольватированном виде с высокой степенью чистоты, что позволило исследовать физико-химические свойства и установить более точные сведения.

Существенным вкладом в исследование структуры борогидридных комплексов лантаноидов является установление ди- и тридентатного характера связи BH_4^- -группы с атомом металла-комплексобразователя, установленных методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и другими методами.

В настоящей работе проведено исследование термического разложения несольватированных борогидридов лантаноидов, полученных двумя методами:

- 1) механохимическим, после полного удаления растворителя;
- 2) классическим, после полной десольватации сольватированных борогидридов состава $Ln(BH_4)_3 \cdot 3TГФ$ ($Ln - La, Nd, Sm$), установленной методом тензиметрии при равновесных условиях.

Исследование процесса термического разложения борогидридов лантаноидов – La, Nd, Sm и Gd проведено методом тензиметрии в равновесных условиях. Получены уравнения барограмм процесса, определены температурный интервал и термодинамические характеристики указанных борогидридов (табл.19).

Таблица 19. Условия, уравнения и термодинамика процесса разложения борогидридов лантаноидов

$Ln(BH_4)_3$	$\Delta T, K$	$\lg P_{H_2, атм.} = B - 1/T \cdot 10^3$		ΔH_T^0 , кДж/ моль	ΔS_T^0 , Дж/ моль·К
		A	B		
$La(BH_4)_3$	430-450	4,32±0,1	8,34±0,5	414,0±20	787,0±30
$Nd(BH_4)_3$	420-500	4,36±0,1	9,1±0,5	492,0±30	811,0±40
$Sm(BH_4)_3$	450-530	4,53±0,1	8,25±0,4	518,0±30	774,0±40
$Gd(BH_4)_3$	440-550	3,23±0,1	5,83±0,5	430,0±30	753,0±40

Для определения схемы процесса термического разложения борогидридов лантаноидов проведены количественные опыты и РФА конденсированных продуктов их термического разложения. Индицированные рентгенограммы продукта пиролиза борогидрида самария (табл.20) характеризуются одинаковым расположением и интенсивностями рефлексов и сходна с рентгенограммой низкотемпературной модификации металлического самария, а остальные рефлексy проиндицированы как кубическая ячейка (пр.гр.о_h P_{m3m}) со структурой CaB_6 , относящейся к гексабориду самария (SmB_6). Аналогичные результаты наблюдались и на рентгенограммах продуктов пиролиза борогидридов гадолиния, эрбия и иттрия, что хорошо согласуется с данными авторов по исследованию продуктов пиролиза лантана и лутеция. Параметры элементарных гексаборидов лантаноидов приведены в таблице 21.

На основе рентгенограмм продуктов пиролиза предложена следующая схема термического разложения борогидридов лантаноидов:

$$Ln(BH_4)_{3(T)} = \frac{1}{2} LnB_6 + \frac{1}{2} LnH_2 + 5,5H_{2(T)}, \quad (16)$$

где $Ln - La, Nd, Sm$.

Таблица 20. Рентгенограмма продуктов разложения тетрагидробората самария

№	J	Θ	$\sin^2\Theta$, экспер.	$\sin^2\Theta$, теор.	hkl	Фазы
1	сл.	15,25	0,069185	0,069022	110	SmB_6
2	ср.	15,40				SmH_2
3	ср.	18,77	0,103535	0,103533	111	SmB_6
4	сл.	21,80	0,137914	0,138914	200	SmB_6
5	сл.	24,55	0,172629	0,172555	210	SmB_6
6	сл.	25,20				SmH_2
7	ср.	30,20				SmH_2
8	ср.	31,70	0,276120	0,276088	220	SmB_6

Таблица 21. Параметры элементарных ячеек некоторых гексаборидов лантаноидов (Å)

Соединения	a	V, Å ³	Источник
<i>LaB₆</i>	4,158	71,89	Литература
<i>SmB₆</i>	4,150	71,89	Наши данные
<i>GdB₆</i>	4,146	71,27	Наши данные
<i>ErB₆</i>	4,135	70,70	Наши данные
<i>YbB₆</i>	4,123	70,09	Наши данные
<i>LuB₆</i>	4,120	69,93	Литература

Одними из основных продуктов пиролиза борогидридов (уравнение (15)) в конденсированной фазе являются гексабориды лантаноидов. Поэтому возникла необходимость с помощью МСР (Р-1) и полуэмпирическим методом (Р-2-1) уточнить и/или оценить термодинамические характеристики гексаборидов всего ряда лантаноидов (табл.22).

С помощью МСР получены следующие уравнения расчёта теплоёмкости гексаборидов и борогидридов лантаноидов:

$$C_P^0 LnB_6 = 0,051N + 94,0 \text{ и } C_P^0 Ln(BH_4)_3 = 5,8C_P^0 \ln F_3 - 195.$$

Определённые стандартные термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов приведены в табл.23. На их основе и справочных сведений определены стандартные термодинамические характеристики борогидридов всего ряда лантаноидов (табл.24).

Таблица 22. Термодинамические характеристики гексаборидов лантаноидов

<i>LnB₆</i>	$-\Delta_f H_{298}^0, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$				$-\Delta_f G_{298}^0, \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$			$S_{298}^0, \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$		
	литературные		расчет 1	расчет 2	литературные	расчет 1	расчет 2	литературные	расчет 1	расчет 2
	[255]	оценочные [254]								
<i>LaB₆</i>	129,0	488,2	137,5	-	127,1	140,6	-	83,2	85,7	-
<i>CeB₆</i>	104,5 (Т)	341,1	140,0	148,8	-	150,1	145,9	-	90,7	93,2
<i>PrB₆</i>	-	416,3	144,6	161,8	-	151,3	158,8	-	92,4	99,9
<i>NdB₆</i>	158,8 (Т) 171,4	429,7	144,6	171,4	170,5	151,7	168,5	103,2	93,2	103,3
<i>PmB₆</i>	-	441,8	149,6	178,5	-	152,2	173,5	-	92,9	103,2
<i>SmB₆</i>	207,5 (Т)	453,9	154,2	182,7	-	153,8	178,9	-	91,5	100,3
<i>EuB₆</i>	-	469,0	-	171,8	-	-	167,2	-	90,3	87,8
<i>GdB₆</i>	167,2 (Т) (179,7)	479,4	151,3	183,1	171,4	153,8	176,4	84,4	91,1	84,9
<i>TbB₆</i>	188,1 (Т) (200,6)	492,4	175,1	195,6	-	160,5	162,6	-	92,9	94,9
<i>DyB₆</i>	-	501,6	173,9	211,1	-	159,7	153,0	-	91,1	102,0
<i>HoB₆</i>	-	514,1	183,1	216,9	-	163,0	147,1	-	93,9	105,8
<i>ErB₆</i>	-	526,7	192,7	217,4	-	165,5	145,5	-	92,4	106,2
<i>TmB₆</i>	-	539,2	188,1	212,3	-	163,8	147,0	-	93,2	103,7
<i>YbB₆</i>	-	549,7	-	196,0	-	-	150,1	-	-	94,9
<i>LuB₆</i>	-	560,1	182,2	182,2	-	162,6	162,6	-	93,2	93,2

Таблица 23. Стандартные термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов лантаноидов

Соединение	Интервал температур, К	ΔH_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹	ΔG_{298}^0 , кДж·моль ⁻¹	Разность теплоемкости, ΔC_p , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹
$La(BH_4)_3$	430-500	477.4±25	754±40	252.7	134.0
$Nd(BH_4)_3$	420-500	477.8±35	770±50	249.7	134.9
$Sm(BH_4)_3$	450-530	508.7±30	760±50	280.7	134.9

Таблица 24. Стандартные термодинамические характеристики борогидридов лантаноидов

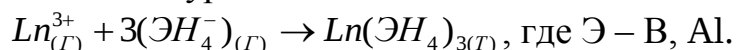
$Ln(BH_4)_3$	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж/моль	C_p^0 , Дж/моль·К
$La(BH_4)_3$	505,9±30	47±30	264,5±30	369±4
$Nd(BH_4)_3$	604,6±40	34±20	365,3±40	370±4
$Sm(BH_4)_3$	641,1±40	74±30	403,9±40	371±4
$Gd(BH_4)_3$	552,6±30	73±30	316,6±30	371±4
$Er(BH_4)_3$	595,4±40	63±30	365,7±40	373±5
$Yb(BH_4)_3$	532,9±40	54±40	292,7±40	374±5
$Lu(BH_4)_3$	621,5±30	50±30	382,5±30	374±5

2.7. Энергетические и термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов металлов

Энергетический баланс образования боро- и алюмогидридов металлов может быть выражен по циклу Борна-Габера. На его основе можно определить энергию кристаллической решётки (U) гидридных соединений.

В работах Т.Н.Дымовой определена энергия кристаллической решётки борогидридов IA и IIA подгрупп с использованием энтальпии образования газообразного борогидрид-иона, равной $\Delta_f H_{298(BH_4^-)}^0 = -96,2 \pm 20$ кДж·моль⁻¹ и его кристаллического радиуса.

Энергия кристаллической решётки обычно равна энтальпии образования одного моля алюмогидрида лантаноида из газообразных ионов лантаноидов по уравнению



Для приближенного расчёта U ионных соединений успешно применяется уравнение Капустинского (9). Сильное отличие значений U , рассчитанных по уравнению Капустинского и циклу Борна-Габера, может

свидетельствовать о доле участия ковалентной связи в общую природу химической связи в соединениях.

Нами с помощью уравнения (9) вычислены значения U алюмогидридов лантаноидов (табл.25).

Таблица 25. Расчётные значения (U_K) $Ln(AlH_4)_3$ (по уравнению (9))

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

Неизвестное значение термодинамического радиуса иона AlH_4^- найдено нами по разности энергий сходных кристаллических решёток соединений с одинаковыми анионами, а именно, алюмогидридов и борогидридов ЦМ. Оно оказалось равным $\Gamma_{AlH_4^-} = 0,29_{нм}$.

На основании экспериментальных и литературных величин полуэмпирическим методом Полуэктова уточнены и/или определены величины энтальпии образования газообразных ионов (табл.26) и борогидридов лантаноидов (табл.29).

Исходя из составленного цикла Борна-Габера (10) определено U борогидридов лантаноидов по уравнению (11). Результаты расчётов U по трём независимым методам – уравнению (11) из цикла Борна-Габера (*), уравнению Капустинского (***) и полуэмпирическому методу Полуэктова (***) приведены в таблице 27.

Таблица 26. Энтальпия образования ($\Delta_f H^\circ$) газообразных ионов лантаноидов

$\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	Лантаноиды														
	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
литература	3881	3928	4571	4025	4071	4071	4193	4076	4176	4188	4221	4247	4273	4385	4334
расхождение в %	0,00	1,10	12,00	0,77	0,32	0,76	0,79	0,00	0,45	0,33	0,54	0,80	0,96	0,16	0,00

Таблица 27. Энтальпия образования ($\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль) и энергия кристаллической решётки (кДж/моль) борогидридов лантаноидов

Лантаноиды	r, Å	$-\Delta_f H_{298}^0$	U_K			
			*	**	Δ , %	***
La	1,16	506	3664,1	3811,09	7,5	3664,1
Ce	1,14	567	3747,5	3788,56	3,7	3751,6
Pt	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

На рисунке 6 наглядно видны характерные особенности изменения термодимических свойств борогидридов лантаноидов в пределах группы. 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 термодимических свойств борогидридов лантаноидов.

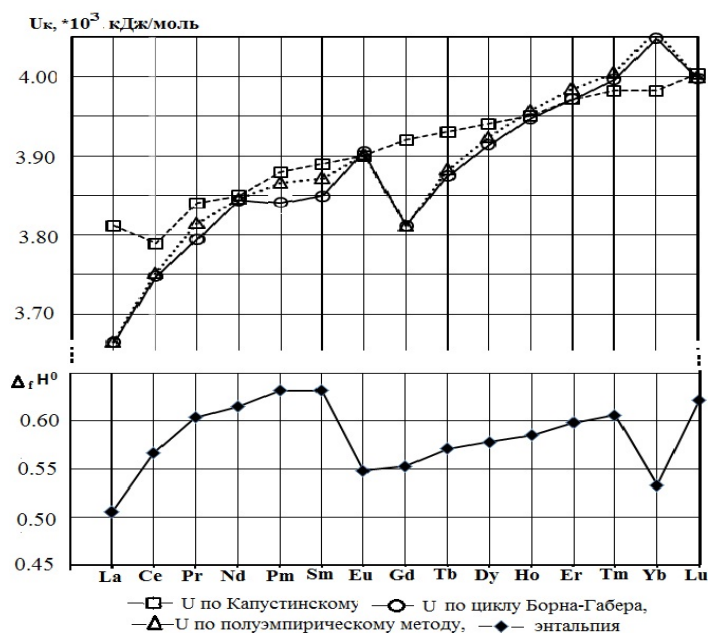


Рисунок 6. Зависимость U_K (а) и $\Delta_f H^0$ (б) борогидридов от порядкового номера лантаноидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Начиная с 70-х годов прошлого века, в Таджикистане, благодаря поддержке ведущих научных центров и вузов России, проводятся исследования в области боро- и алюмогидридов металлов, а также гидрида алюминия.

Изучен ряд реакций образования и превращений гидридов в твёрдой фазе и в растворах органических растворителей. Предпринято систематическое исследование взаимодействия галогенидов I-IIIА подгрупп с боро- и алюмогидридами щелочных металлов в органической среде. Найдены оптимальные условия образования и разработаны эффективные методы получения боро- и алюмогидридов ряда элементов. Впервые получен весь ряд борогидридов РЗМ и прослежены закономерности изменения свойств этих соединений. Методами физико-химического анализа обнаружено существование, изучены свойства двойных борогидридов щелочных металлов и РЗМ.

Изучено взаимодействие и фазовые равновесия в системах боро- и алюмогидрид металла I-IIIА подгруппы – растворитель. Обнаружено богатство сольватных форм плеяды борогидридов лантаноидов и найдены условия десольватации начальных членов этого ряда, обоснованы методы синтеза борогидридов металлов.

Систематически исследованы условия взаимодействия в среде Et_2O бинарных гидридов I и IIА подгрупп с акцепторно-активными алюминий- и борсодержащими соединениями $AlCl_3$, $LiAlH_4$, $NaAlH_4$, $LiBH_4$, $NaBH_4$ и AlH_3 .

Обнаружено существование и получен ряд растворимых в диэтиловом эфире комплексов щелочноземельных металлов со смешанными гидридными лигандами состава: $M(AlH_4)_2 2L$ ($L = LiAlH_4, LiBH_4, AlH_3$).

На основе физико-химического анализа систем с участием бинарных и комплексных гидридов и представлений о гетеролитическом механизме взаимодействия алюмогидридов с электрофильными реагентами разработаны перспективные для практического использования синтезы гидрида алюминия и алюмогидридов по реакции бинарных гидридов с хлористым алюминием при аутоинициировании процесса.

Учитывая проделанную работу, можно схематически представить развитие химии боро- и алюмогидридов металлов:

Борогидриды металлов:

1910 г. – синтез диборана B_2H_6 и других бороводородов

↓

1930-1940 гг. – синтез борогидридов непереходных металлов - $M(BH_4)_3$

↓

1950-1970 гг. – синтез борогидридов f-элементов

Алюмогидриды металлов:

1947 г. - $LiAlH_4$ - алюмогидрид лития

↓

1950 г. - $MAIH_4$ - алюмогидриды щелочных металлов

↓

1950-1960 гг. - $M(AIH_4)$ - синтез алюмогидридов d-элементов

↓

1960-1980 гг. - $M(AIH_4)$ - синтез алюмогидридов f-элементов и их производных.

Бурное развитие химии гидридов бора и алюминия – одно из замечательных явлений современной неорганической химии. Хотя соединения бора и алюминия известны человечеству давно, но именно в последние 50 лет наблюдается бурное развитие химии гидридов бора и алюминия.

К настоящему времени сложились современные квантохимические представления. Всё это и определило значительные темпы исследований, их высокий экспериментальный и теоретический уровень.

Поэтому 60-70-е годы 20 века ознаменовались синтезом несольватированного AlH_3 - компонента твёрдого ракетного топлива.

Для соединений бора и алюминия наблюдаются общие типы структур, многие из которых пока не имеют аналогий среди соединений других элементов. Эта особенность определяется строением электронной оболочки атомов бора и алюминия.

Для соединений бора и алюминия наблюдаются ионная и мостиковая связи:



С химией бора и алюминия можно связывать введение в неорганическую химию концепции ароматического характера определённого типа соединений. Подтверждение ароматичности можно видеть в объёмных анионах $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$ -карбонатах.

Боро- и алюмогидриды щелочных металлов и AlH_3 стали первыми представителями гидридов бора и алюминия, которые выпускались в производственном масштабе. Они нашли применение во многих областях новой техники.

Таким образом, проведенные исследования в Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан в течение 30 лет дали возможность продолжить исследования химии бора и алюминия.

Нами предложены методы синтеза боро- и алюмогидридов металлов механохимическими методами и разработаны модельные синтезы некоторых

гидридов бора и алюминия.

В настоящей работе в основном представлены термическая устойчивость и термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов металлов IA, IIA подгрупп и РЗМ, термическая устойчивость борогидридов d-элементов и 5f-элементов не рассматривалась.

Термическая устойчивость боро- и алюмогидридов IA, IIA подгрупп и РЗМ изучены классическим тензиметрическим методом с мембранным нульманометром и на основе распада этих комплексных гидридов рассчитаны термодинамические функции.

Борогидриды переходных металлов, как правило, не устойчивы или существуют в виде комплексов с различными лигандами. Некоторые из них существуют только в растворе или при низких температурах.

Борогидриды 5f-элементов являются в основном летучими соединениями и их свойства описаны в литературе.

Имеющиеся наиболее полные сведения о термических и термодинамических свойствах борогидридов щелочных металлов и элементов IIA подгруппы, приведенные в данной работе, позволяют провести сравнительный анализ свойств этих соединений, как в пределах их естественного ряда, так и между рядами сравниваемых соединений. В качестве сравниваемых соединений взяты алюмогидриды щелочных металлов. Приведенные в таблице 16 данные по процессу термического разложения алюмо- и борогидридов некоторых элементов IA подгруппы и борогидридов элементов IIA подгруппы показывают, что борогидриды щелочных металлов термически более стабильны, чем алюмогидриды щелочных металлов и температуры начала процесса термического разложения у них на 110-120 К выше, чем у соответствующих алюмогидридов щелочных металлов.

Низкое значение энергии Гиббса $\Delta G_{298}^0 < 0$ процесса разложения алюмогидридов лития и натрия указывает на возможность самопроизвольного протекания процесса при стандартных условиях. Действительно, процесс разложения этих соединений начинается при 340 и 413 К соответственно, что обусловлено кинетическими факторами.

При сравнении свойств борогидридов элементов IA и IIA подгрупп видно, что борогидриды элементов IA подгруппы термически более стабильны, чем аналогичные соединения элементов IIA подгруппы.

В таблице 17 приведены значения термодинамических характеристик боро- и алюмогидридов IA подгруппы и борогидридов элементов IIA подгруппы.

Из данных таблицы 17 видно, что в пределах естественного ряда происходит возрастание устойчивости сходных гидридных соединений с увеличением порядкового номера элементов IA и IIA подгрупп. Возрастание устойчивости комплексных соединений полидентатными лигандами элементов IA и IIA подгрупп обусловлено электронным строением катионов, участием виртуальных орбиталей в образовании связи, возрастанием

контрполяризующей способности катионов, которые приводят к упрочнению связи в комплексе. На рисунке 5 приведена зависимость изменения энтальпии образования боро- и алюмогидридов от порядкового номера металла.

С возрастанием порядкового номера катиона происходит симбатное увеличение устойчивости борогидридных соединений в пределах группы периодической системы элементов.

В этой связи определенный интерес представляет рассмотрение энергетики образования комплексных боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA подгрупп. Рассмотрение производится исходя из цикла Борна-Габера.

В результате исследований, проведенных тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром в сочетании с рентгенофазовым, химическим и газоволнометрическим анализами, установлена схема процесса разложения борогидридов лантаноидов. Впервые определены стандартные термодинамические характеристики процесса разложения индивидуальных борогидридов лантаноидов.

Полученные результаты позволили на основе проведенного системного анализа термодинамических свойств ряда относительно изученных соединений лантаноидов провести аналогичный термодинамический анализ для всего ряда борогидридов лантаноидов. За основу анализа в качестве основного эмпирического метода взят метод, учитывающий вклад спиновых (S) и орбитальных (L) элементов движения основных состояний ионов лантаноидов.

Используя вычисленные значения коэффициентов корреляционного уравнения и экспериментально установленные стандартные термодинамические характеристики некоторых борогидридов лантаноидов, была произведена оценка термодинамических характеристик всего ряда борогидридов лантаноидов. Результаты расчетов приведены в таблице 28 и на рисунке 7.

При оценке термодинамических характеристик борогидрида европия введена поправка, которая составляла 6,8% от расчетного значения соответствующего свойства соединения.

Как видно из данных таблицы 28 и рисунков 7 и 8, полученные экспериментальные и оценочные термодинамические характеристики взаимосогласованы удовлетворительно. Из общей закономерности выпадает лишь значение S_{298}^0 для $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3$, определенное по результатам эксперимента. Поэтому для $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3$, как более достоверное, рекомендуется оценочное значение S_{298}^0 .

Из рисунка 7 видно, что график зависимости ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0 борогидридов лантаноидов от порядкового номера лантаноидов для рассматриваемых соединений состоит из двух частей. Для элементов цериевой подгруппы наблюдается возрастание стабильности борогидридов лантаноидов с ростом числа электронов на f-подуровне (от f^2 до f^6).

Таблица 28. Стандартные термодинамические характеристики борогидридов лантаноидов

Соединение	$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	S_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹
$La(BH_4)_3$	506,9±30	47*	264±30*
$Ce(BH_4)_3$	566,7	53	326,0
$Pr(BH_4)_3$	603,9	58	363,9
$Nd(BH_4)_3$	604,6±40*	47*	365,3±40*
	625,9	62	386
$Pm(BH_4)_3$	632,5	66	394,1
$Sm(BH_4)_3$	641,1±40*	74*	403,9±40*
	623,9	69	386
$Eu(BH_4)_3$	547,7	66	338,6
$Gd(BH_4)_3$	552,6±30	73	316,6±30*
$Tb(BH_4)_3$	571,0	71	331,6
$Dy(BH_4)_3$	578,1	69	338,9
$Ho(BH_4)_3$	585,1	66	347,3
$Er(BH_4)_3$	598,4±40*	63*	356,7±40*
	598,0	64	358
$Tm(BH_4)_3$	606,5	59	367,1
* $Yb(BH_4)_3$	632,9±40*	54*	292,7±40*
$Lu(BH_4)_3$	621,5±40	50*	382,5±40

* - экспериментальные данные.

Затем резкое уменьшение стабильности для Eu (f^7). Начиная с гадолиния, наблюдается прямолинейное возрастание термодинамической стабильности борогидридов лантаноидов с увеличением числа f -электронов. Здесь также наблюдается заметное отклонение у $Yb(BH_4)_3$ от общей закономерности изменения свойств для аналогичных соединений иттриевой подгруппы. Отличительная особенность свойств борогидридов Eu и Yb от всего ряда соединений лантаноидов отмечена и для других соединений этих металлов. Особенность свойств Eu и Yb обусловлена их электронным строением.

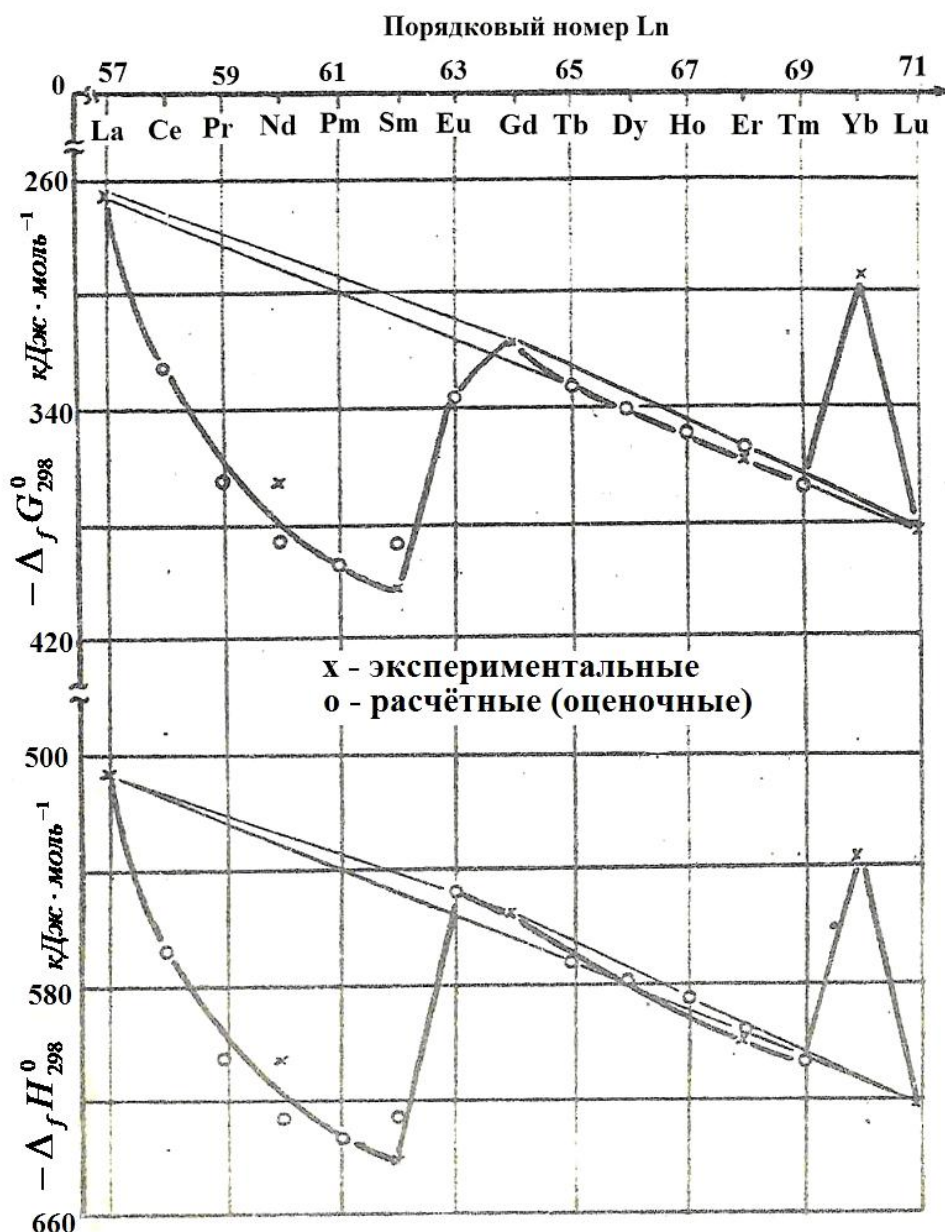


Рисунок 7. Зависимость энтальпии образования и энергии Гиббса борогидридов лантаноидов от порядкового номера металлов.

Из рисунка 8 видно, что график зависимости S_{298}^0 борогидридов лантаноидов от N_f разделен также на две части. В начале графика наблюдается возрастание значений энтропии, а затем ее уменьшение. В отличие от других термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов, график зависимости Sp_{298}^0 от N_f имеет прямолинейный характер с незначительным возрастанием его значения (в пределах 5 Дж·моль⁻¹К⁻¹).

Имеет определенный интерес сопоставить полученные графики изменения термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов с имеющимися в литературе типами кривых зависимостей свойств соединений трехвалентных ионов лантаноидов от числа N_f . Анализ кривых показывает

идентичность характера зависимостей, полученных нами, с литературными для ΔH_{298}^0 , ΔG_{298}^0 и S_{298}^0 .

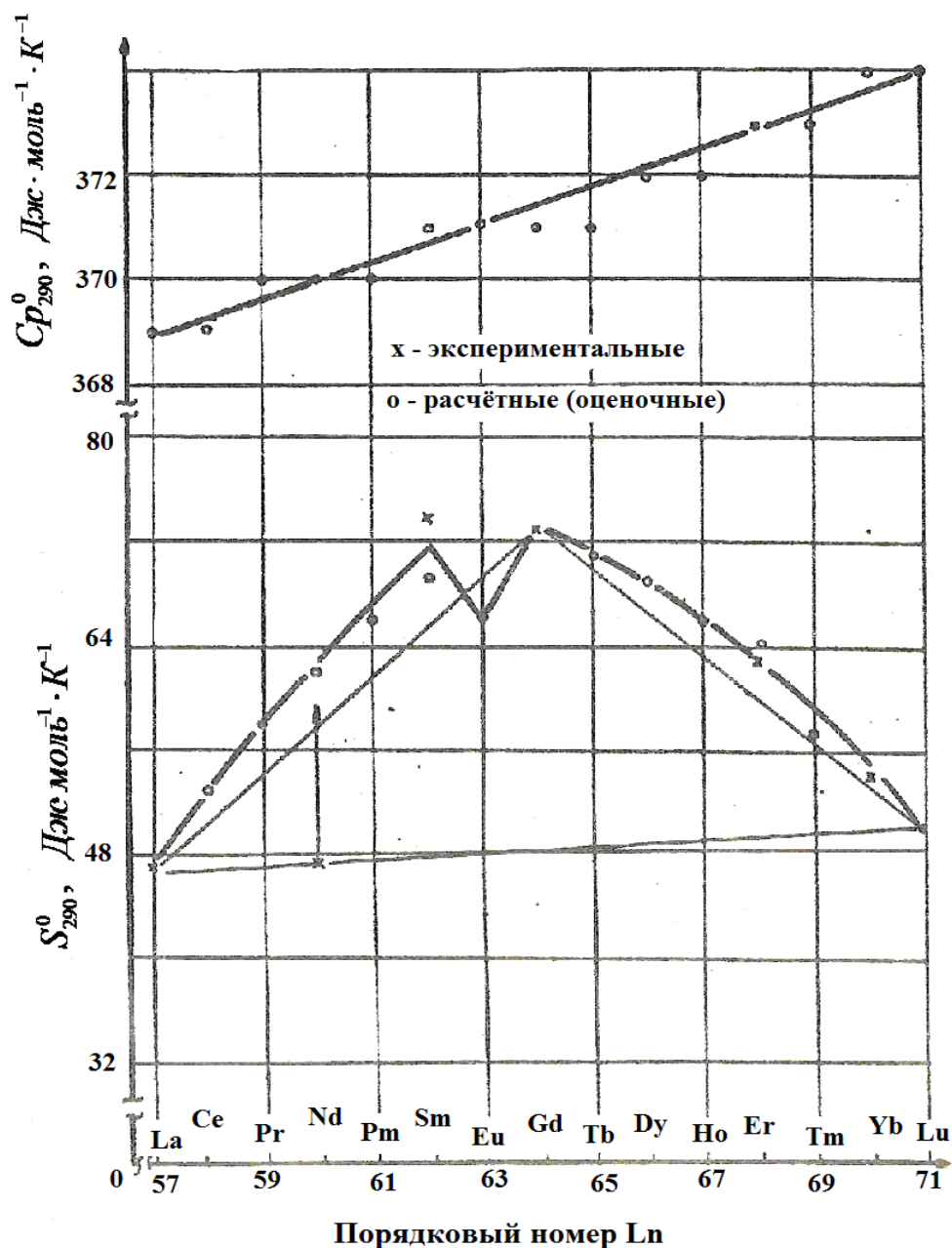


Рисунок 8. Зависимость энтальпии образования и теплоемкости борогидридов лантаноидов от порядкового номера металлов.

Для графика зависимости энтропии проявления гадолиниевого излома объясняется одинаковостью вклада орбитальных угловых моментов количества движения трехвалентных ионов лантаноидов в первой и во второй половинах ряда, то есть коэффициенты γ' и γ'' одного знака (рис.8).

Для графиков зависимости ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0 проявление гадолиниевого излома объясняется большим вкладом спиновых угловых моментов в первой половине ряда при почти нулевом значении одного из коэффициентов (γ'') для второй половины ряда.

Полученные результаты позволили представить достаточно полную картину термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов. Это даст возможность установить закономерность изменения термодинамических характеристик борогидридов всего ряда лантаноидов.

Анализ полученных данных позволил внести коррективы в значения термодинамических характеристик некоторых соединений на основе выявленной закономерности среди борогидридов лантаноидов и рекомендовать более надежные значения термодинамических характеристик этих соединений для дальнейшего пользования. Эти величины приведены в таблице 29.

Таблица 29. Рекомендуемые термодинамические характеристики борогидридов лантаноидов

$Ln(BH_4)_3$	$-\Delta H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	S_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹	$-\Delta G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	Cp_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹
$La(BH_4)_3$	506±30*	47*	265±30*	369±4
$Ce(BH_4)_3$	567	53	326	369±4
$Pr(BH_4)_3$	604	58	364	370±4
$Nd(BH_4)_3$	615±40*	54*	375±40*	370±4
$Pm(BH_4)_3$	632	66	394	370±4
$Sm(BH_4)_3$	632±40*	71	394±40	371±4
$Eu(BH_4)_3$	548	66	339	371±4
$Gd(BH_4)_3$	553±30	73*	317±30	371±4
$Tb(BH_4)_3$	571	71	332	371±4
$Dy(BH_4)_3$	578	69	339	372±5
$Ho(BH_4)_3$	565	66	347	372±5
$Er(BH_4)_3$	598±40*	63	357±40*	373±5
$Tm(BH_4)_3$	606	59	367	373±5
$Yb(BH_4)_3$	533±40*	54*	293±40*	374±5
$Lu(BH_4)_3$	622±40*	50*	383±40*	374±5

* - экспериментальные данные.

На рисунке 9 отражена зависимость $\Delta H^0 - \Delta G^0 - N_0$. Как видно из рисунка 9, наблюдается явное проявление тетрад-эффекта на кривой зависимости термодинамических характеристик борогидридных соединений от порядкового номера лантаноида.

Проведен системный анализ термодинамических свойств комплексных борогидридов элементов IA и IIA подгрупп в пределах естественных групп.

Сравнительный термодинамический анализ свойств борогидридов в зависимости от зарядов катионов в ряду $Cs^+ \rightarrow Ba^+ \rightarrow La^+$ показывает стабильное возрастание термодинамической стабильности. Установлено, что

внутри ряда наблюдается резкое увеличение стабильности борогидридов от Gd^{3+} до Ba^{2+} и уменьшение ее у $La(BH_4)_3$ по сравнению с $Ba(BH_4)_2$, обусловленное превалирующим характером энтропийного фактора.

Примененный метод, учитывающий спиновые и орбитальные моменты движения ионов лантаноидов (Ln^{3+}), позволил установить закономерность в изменении термодинамических свойств рассмотренных соединений всего ряда $M^n(BH_4)_n$. По данному методу на основании экспериментальных данных установлено проявление тетрад-эффекта для борогидридов лантаноидов.

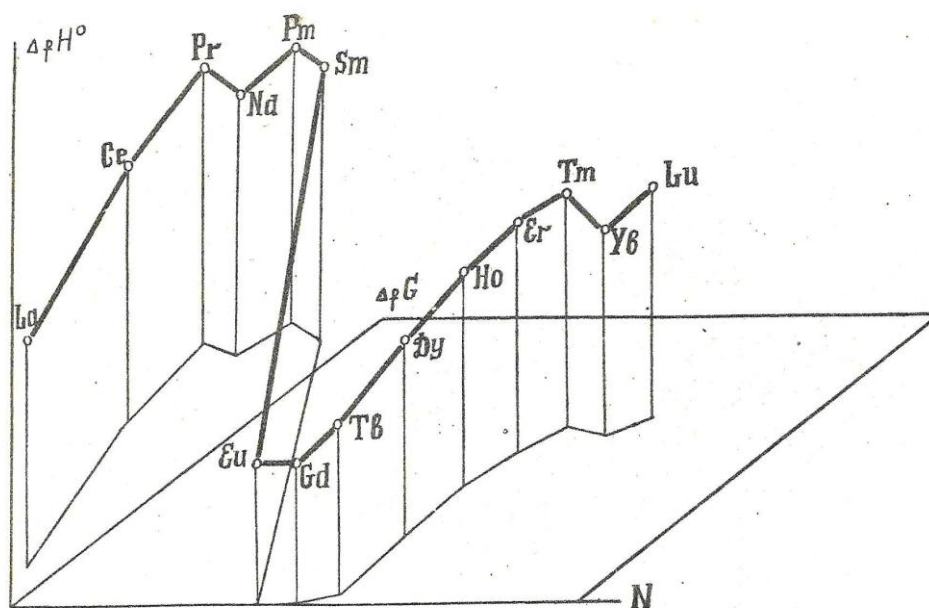


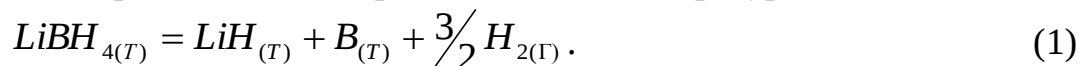
Рисунок 9. Взаимозависимость $\Delta_f H^\circ - \Delta_f G^\circ - N$ для борогидридов лантаноидов.

ВЫВОДЫ

1. Проведены систематические исследования и определены оптимальные условия синтеза боро- и алюмогидридов IA, IIA подгрупп и редкоземельных металлов механохимическим способом. Разработан и осуществлён шагающий аутоинициирующий механизм модельного синтеза гидроксида алюминия, алюмогидрида лития и борогидридов лантаноидов. Синтез борогидридов лантаноидов, осуществлённый обменной реакцией между хлоридами лантаноидов (III) с избытком $NaBH_4$, протекает с образованием промежуточных двойных катионных ($NaLn(BH_4)_4$) и анионных ($Ln(BH_4)_2Cl$) комплексов.
2. Количественными тензиметрическими исследованиями установлен двухступенчатый характер и схема процесса десольватации борогидридов щелочноземельных металлов $Me(BH_4)_2 \cdot 2TGF$, где Me – Mg , Ca и Sr , TGF – тетрагидрофуран. Первая ступень процесса протекает

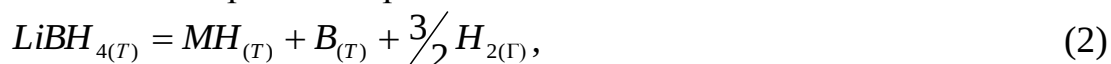
в интервале температур $\Delta T = (300-380)$ К с выделением одного моля ТГФ, а вторая – $\Delta T = (380-460)$ К с отщеплением следующего моля ТГФ. Установлено симбатное изменение термической и термодинамической стабильности сольватных борогидридов ЩЗМ с пиком стабильности для соединений кальция.

3. Методами тензиметрии с мембранным нуль-манометром, рентгенофазовым, химическим и газовольюмометрии установлена химическая схема процесса термического разложения борогидридов элементов IA, IIA подгрупп и лантаноидов. Установлено, что $LiBH_4$ термически разлагается по предложенной в литературе схеме:



При $T = 513$ К происходит плавление $LiBH_4$ с разложением по схеме (1) при более высоких температурах.

Термическое разложение борогидридов Na, K и более тяжелых щелочных металлов протекает по иной схеме. Процесс начинается по схеме (1) и при определенной температуре параллельно протекает разложение бинарного гидроксида щелочных металлов

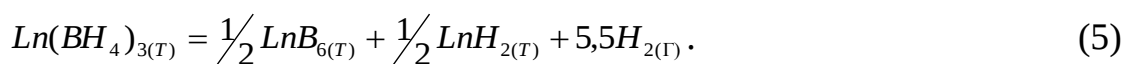


При более высоких температурах происходит плавление MBH_4 и его разложение по суммарной схеме:



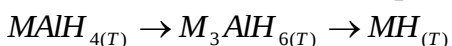
Термическое разложение борогидридов элементов IIA подгруппы протекает по схеме (1).

Борогидриды редкоземельных металлов термически разлагаются по схеме:



Определены параметры кубической решетки LnB_6 и их структурность с CaB_6 .

4. Процесс термического разложения алюмогидридов щелочных металлов типа $MAIH_4$ состоит из трёх ступеней:



с образованием металлического алюминия и водорода. Термическое разложение $LiAlH_4$ отличается от этой схемы и протекает по более сложному механизму с образованием твёрдых растворов переменного состава. Поэтому проведено калориметрическое исследование для определения термодинамических характеристик алюмогидридов щелочных металлов и сопоставление их с данными тензиметрии.

5. Определены стандартные термодинамические характеристики процессов термического разложения боро- и алюмогидридов щелочных

металлов и борогидридов элементов ПА подгруппы и лантаноидов с учётом изменения теплоёмкости всех компонентов исследуемых систем. Сравнительный анализ полученных термических и термодинамических характеристик боро- и алюмогидридов металлов показывает, что:

- с увеличением порядкового номера катионов между сходными соединениями щелочных металлов в пределах групп происходит симбатное возрастание термической и термодинамической устойчивости соединений, при явном отклонении характеристик у соединений лития от других MVH_4 . Возможно, это связано с появлением кайносимметричных незаполненных 2p-орбиталей атомов лития и бериллия, а также виртуальных 3d-орбиталей атомов натрия и магния;
- противоположность отрицательного стандартного значения энергии Гиббса и начальной температуры процесса разложения $LiAlH_4$ и $NaAlH_4$ (340 и 413 К, соответственно) указывает на доминирующую роль кинетических факторов;
- появление виртуальных d-орбиталей у атома алюминия усиливает способности его к увеличению координационного числа и образованию алюмогидридных комплексов типа M_3AlH_6 . Эти соединения более устойчивы, чем MAH_4 ;
- системный анализ термодинамических характеристик борогидридов в зависимости от заряда и природы катионов в ряду $Cs^+ \rightarrow Ba^{2+} \rightarrow La^{3+}$ указывает на возрастание термодинамической устойчивости этих соединений.

6. Определены равновесные условия получения и по разработанной методике рассчитаны стандартные термодинамические характеристики гексаборидов лантаноидов. Установлено, что закономерности изменения термодинамических свойств LnB_6 в зависимости от природы лантаноида имеют сложный характер, с отклонением этих величин от общей закономерности для соединений европия и иттербия.
7. Определены стандартные термодинамические характеристики борогидридов всего ряда редкоземельных металлов. По составленному циклу Борна-Габера определены впервые величины энергии кристаллической решётки борогидридов лантаноидов и их доминирующая роль в термохимическом балансе этих соединений. Установлена закономерность изменения термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов от порядкового номера металла. Впервые выявлено проявление тетрад-эффекта в этой закономерности и установлена определенная роль ковалентной связи в общем энергетическом балансе этих соединений.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

Монографии:

1. Мирсаидов, У.М. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики борогидридов металлов / У.М. Мирсаидов, **Б.А. Гафуров**, А. Бадалов. - Душанбе: Дониш, 2014. - 107 с.
2. Мирсаидов, У.М. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики простых и комплексных гидридов редкоземельных металлов / У.М. Мирсаидов, **Б.А. Гафуров**, А. Бадалов. - Душанбе: Дониш, 2014. - 84 с.

Статьи, опубликованные в журналах: а) рекомендованных ВАК РФ:

3. Мирсаидов, У. Термохимические характеристики борогидридных соединений лантаноидов / У. Мирсаидов, А. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, И.У. Мирсаидов, Х. Насрулоев // Журнал физической химии, 2014, т.88, №7-8, с.1103-1107.
4. Mirsaidov, I.U. Simulating the Sinthesis and Thermodynamic Characteristiecs of the Lanthanaide Borohydraide tris-Tetrahydrofuranates / I.U. Mirsaidov, A. Badalov, D. Nasrulloeva, **B.A. Gafurov** // Russian Journal of Physical and Chemistry A, 2013, v.87, №10, p.1601-1606.
5. Мирсаидов, У.М. Термохимические характеристики борогидридных соединений лантаноидов / У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, Х. Насруллоев, И.У. Мирсаидов // Russian Journal of Physical and Chemistry A, 2015, v.88, № 10, p.2014-2018.
6. **Гафуров, Б.А.** Моделирование синтеза и термодинамические характеристики процесса десольватации тристетрагидрофуранатов борогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, А.Б. Бадалов, И.У. Мирсаидов, Д. Насруллоева // Журнал физической химии, 2013, т.87, №10, с.1630-1635.
7. Курбанов, А.Р. Термическая десольватация и разложение тетрагидрофуранатов борогидридов магния, кальция и стронция / А.Р. Курбанов, А. Хаитов, **Б.А. Гафуров**, М. Икрамов, А.Б. Бадалов // ДАН РТ, 1995, т.38, №3,4, с.31-35.
8. **Гафуров, Б.А.** Термическая устойчивость и термодинамические свойства тристетрагидрофуранатов борогидридов лития / Б.А. Гафуров, М. Икрамов, А. Бадалов, У. Мирсаидов // ДАН РТ, 1996, т.39, №1,2, с.55-57.
9. Нуритдинов, Ш. Сравнительный расчет теплоемкости борогидридов элементов IIА групп / Ш. Нуритдинов, **Б.А. Гафуров**, М. Икрамов, А.Б. Бадалов // Докл. АН Республики Таджикистан, 1996, т.39, №1,2, с.58-60.
10. Мирсаидов, У. Термодинамические характеристики борогидридов лантанидов / У. Мирсаидов, А. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, М.С. Исламова // ДАН РТ, 2002, т.45, №1,2, с.83-89.
11. **Гафуров, Б.А.** Получение, термическая устойчивость и термодинамические характеристики борогидрида лантана / Б.А. Гафуров, А. Бадалов М.С. Исламова, О. Хакимов // ДАН РТ, 2003, т.41, №1-2, с.43-47.
12. Мирсаидов, У.М. Методологические проблемы химии гидридов бора и алюминия / У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, **Б.А. Гафуров** // ДАН РТ, 2005, т.48, №11-12, с.29-33.

13. Мирсаидов, У.М. Методы физико-химического анализа в химии алюмогидридов металлов / У.М. Мирсаидов, А.Б. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, М.С. Исламова // ДАН РТ, 2005, т.48, №11-12, с.34-39.
14. Бадалов, А. Термическое разложение и термодинамические характеристики борогидридов лантанидов иттриевой подгруппы / А.Б. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, М. Икрамов, И.З. Хакёров, И. Шоймуродов // Вестник Таджикского технического университета, 2008, №1, с.28-31.
15. **Гафуров, Б.А.** Некоторые аспекты развития химии борогидридов и алюмогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, В.Я. Саидов, А.Б. Бадалов // ДАН РТ, 2009, т.52, №6, с.456-459.
16. **Гафуров, Б.А.** Получение, термическая устойчивость и термодинамические характеристики борогидридов гадолиния, эрбия, иттербия и лютеция / Б.А. Гафуров, В.Я. Саидов, А. Курбонбеков, А.Б. Бадалов // ДАН РТ, 2009, т.53, №12, с.915-920.
17. **Гафуров, Б.А.** Синтез, термическое разложение и термодинамические характеристики борогидридов лантанидов цериевой подгруппы / Б.А. Гафуров, В.Я. Саидов, А.Б. Бадалов // ДАН РТ, 2009, т.53, №12, с.941-945.
18. Мирсаидов, У. Моделирование синтеза борогидридов лантаноидов с аутоиницированием / У. Мирсаидов, Д. Насруллоева, А. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, М.Ю. Акрамов // ДАН РТ, 2011, т.54, №2, с.119-123.
19. **Гафуров, Б.А.** Энергия кристаллической решетки комплексных борогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, Д. Насруллоева, А.Б. Бадалов, У.М. Мирсаидов, Х. Насруллоев // ДАН РТ, 2011, т.54, №3, с.216-221.
20. Мирсаидов, У.М. Моделирование синтеза некоторых комплексных гидридов бора и алюминия / У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, Д. Насруллоева, **Б.А. Гафуров**, М.С. Пулатов // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. н., 2011, № 3(144), с.78-85.
21. Мирсаидов, У.М. Борогидриды редкоземельных металлов с тетрад-эффектом: проявление при определенных термодинамических характеристиках / У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, **Б.А. Гафуров** // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. н., 2014, №2(155), с.19-25.
22. Мирсаидов, У. Системный анализ энтальпии образования газообразных ионов лантаноидов / У. Мирсаидов, А.Б. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, Д. Насруллоева, Х. Насруллоев // ДАН РТ, 2015, т.58, №2, с.141-148.
23. Закономерности изменения температуры и энтальпии плавления лантаноидов. Вестник Курган-Тюбин.ГУ им.Н.Хусрава, 2015, №4(34), с.11-14.//Хакдодов М.М, Болтаев М.А, Гафуров Б.А, Бадалов А.

б) международных

24. Mirsaidov, U.M. Physical and chemical bases metal of Hyoridea sin synthesis / U.M. Mirsaidov, A. Badalov, **B.A.Gafurov** // NATO Science for Peace and Security Series-C Environmental Security, 2008, v.v.p. 123-126.
25. Badalov, A. Thermal stability and Thermodynamics properties of tris tetrahydrofuranates lanthanide borohydrides / A. Badalov, **B.A. Gafurov**, Z. Khakerov, I.U. Mirsaidov // International Journal of Hydrogen Energy, 2011, v.36, iss.1, p.1217-1219.

26. Energy Change Regularities of Crystalline Lattice of Lanthanide Borohydrides. Universal Journal of Chemistry, 4, 20-24. doi.10.13189/ujc.2016.040103 / Mirsaidov U.M., Gafurov B.A., Badalov A.

Статьи, опубликованные в материалах конференций:

27. Бадалов, А.Б. Энтропия и свободная энергия в процессе образования гидридов из простых веществ / А.Б. Бадалов, М. Икрамов, **Б.А. Гафуров** // Тез. докл. научной конф., посвящ. 50-летию Института химии АН РТ, Душанбе, 1996, с.26.
28. Бадалов, А. Энтальпия образования гидридов / А.Б. Бадалов, **А.Б. Гафуров**, М. Икрамов, Т.Н. Дымова // Тез. докл. научной конф., посвящ. 50-летию Института химии АН РТ, Душанбе, 1996, с.28.
29. Бадалов, А.Б. Термодинамическое обоснование прямого синтеза гидридов / М. Икрамов, **Б.А. Гафуров**, А.Б. Бадалов // Тез. докл. научной конф., посвящ. 50-летию Института химии АН РТ, Душанбе, 1996, с.30.
30. Икрамов, М. Термодинамические свойства борогидрида кальция / М. Икрамов, **Б.А. Гафуров**, А. Бадалов // Тез. докл. Междун. конф., посвящ. 40-летию Таджикского технического университета, Худжанд, 1996, с.43.
31. Бадалов, А. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики алюмогидридов щелочных металлов / А. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, М. Икрамов // II Междунар. конф. ВОР-98, Донецк: ДонНТУ, 1998, с.111.
32. Икрамов, М. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики борогидридов щелочных металлов / М. Икрамов, **Б.А. Гафуров**, М. Исломов, А. Бадалов // II Междунар. конф. ВОР-98, Донецк: ДонНТУ, 1998, с.113.
33. Мирsaidов, У. Маруфи, В.К. Десольватация, термическое разложение и термодинамические характеристики тетрагидрофуранатов борогидрида эрбия / В.К. Маруфи, **Б.А. Гафуров**, А. Рахимова, Д. Шарипов, А.Б. Бадалов // Междунар. науч. конф. «Химия и проблемы экологии», Душанбе, ТГУ, 1998, ч. II, с.8.
34. Мирsaidов, У. Термодинамические свойства тетрагидридоборатов элементов IA подгруппы / У. Мирsaidов, А.Б. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, М. Икрамов, Д.Т. Исов // Междунар. науч. конф. «Химия и проблемы экологии», Душанбе, ТГУ, 1998, ч. II, с.40.
35. Бадалов, А. Термодинамические свойства координационных боро- и алюмогидридных соединений элементов IA-IIIА групп Периодической системы / А. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, М. Исломов, Д.Т. Исов, Х. Одинаев, З.В. Кобулиев // Межвуз. сб. науч. трудов «Координационные соединения и аспекты их применения», Душанбе, ТГНУ, 1999, №3, с.62-65.
36. Исов, Д.Т. Анализ термической устойчивости комплексных алюмогидридов элементов IA и IIA групп / Д.Т. Исов, **Б.А. Гафуров**, М. Исломов, А. Бадалов // Научно-практ. конф., посвящ. 40-летию химического факультета ТГНУ, Душанбе, 1999, с.49-50.
37. Бадалов, А.Б. Термические и термодинамические характеристики тетра- и гексагидроалюминатов и тетрагидроборатов рубидия и цезия / А.Б. Бадалов, М. Икрамов, **Б.А. Гафуров**, Д.Т. Исов // Тез. докл. Междунар. конф. «Благородные и редкие металлы», Донецк, 2000.

38. Бадалов, А.Б. Водородная энергетика, термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидридных соединений элементов IA и IIA подгрупп / А.Б. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, М.С. Исломов, Д.Т. Исоев, М. Икромов // Научный симпозиум «Актуальные проблемы спектроскопии», Душанбе, ТГНУ, 2001, с.66-68.
39. Мирсаидов, У. Системный анализ термодинамических характеристик перхлоратов, оксидов лантаноидов / У. Мирсаидов, А. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, М.С. Исломов, Д. Шарипов //Междунар. конф. «Благородные и редкие металлы», Украина, Донецк, ДонНТУ, 2003, с.549-551.
40. **Гафуров, Б.А.** Термическое разложение и термодинамические характеристики борогидридов эрбия и иттербия / Б.А. Гафуров, А.Б. Бадалов, К. Назаров, Х.А. Зоиров // Там же, с.546-548.
41. Мирсаидов, У. Получение, физико-химические свойства смешанных комплексных боро- и алюмогидридов кальция, сольватированных органическими лигандами / У. Мирсаидов, Ю.М. Дергачев, М.С. Пулатов, А.Б. Бадалов, **Б.А. Гафуров** // 4 Междунар. конф. «Водородная обработка материалов» WOM-2004, Украина, Донецк, 2004.
42. Бадалов, А. Термодинамические характеристики ди- и тригидридов лантанидов / А. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, И. Мирсаидов // IX International Conference «Hydrogen Materials Sciences & Chemistry Carbon Nanomaterials ICHMS-2005», Украина, Севастополь, 2005, с.220-223.
43. Бадалов, А. Термодинамические характеристики процесса десольватации тетрагидрофуранатов борогидридов лантанидов / А. Бадалов, А. Курбонбеков, **Б.А. Гафуров**, И.Мирсаидов // Там же, с.216-219.
44. Мирсаидов, И. Термодинамические характеристики процессов десольватации и термического разложения борогидридов / И. Мирсаидов, А. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, М. Исломов // XVI Междунар. конф. по химической термодинамике в России, Суздаль, 2007.
45. Бадалов, А. Термическое разложение и термодинамические характеристики борогидридов лантанидов цериевой подгруппы / А. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, Ф.И. Абдуллоева, М. Исломов, У.М. Мирсаидов // 5 Международная конф. «Водородная экономика и водородная обработка материалов» BOT-2007, Украина, Донецк, 2007, с.394-397.
46. Mirsaidov, U.M. Physical and chemical bases of metal hydrides syntheses / U.M. Mirsaidov, A.B. Badalov, **B.A. Gafurov** // 10 Междунар. Конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов», ICHMS-2007, Украина, Судак, 2007, с.16-17.
47. **Гафуров, Б.А.** Получение несольватированных борогидридов лантаноидов механохимическими методами / Б.А. Гафуров, И.З. Хакеров, А. Бадалов // Матер. Нумановских чтений. Институт химии им. В.И.Никитина АН РТ, Душанбе, 2009, с.20-22.
48. **Гафуров, Б.А.** Синтез некоторых алюмогидридов лантанидов / Б.А. Гафуров, А.Б. Бадалов, В.Я. Саидов, И.З. Хакеров // Там же, с.41-42.
49. **Gafurov, B.A.** Thermal stability and thermodynamic properties of tristetrahydrofuranates lanthanide borohydrides / B.A. Gafurov, I.U. Mirsaidov, I.Z. Khakerov, A. Badalov // Abstr. of XI International Conference the Hydrogen Materials Science and chemistry of carbon Nanomaterials, Yalta – Crimea, 2009, p.276-277.

50. Мирсаидов, У.М. Термодинамические характеристики борогидридов лантанидов / У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, М.С. Исломова // XVII Междунар. конф. по химической термодинамике в России (RCST-2009), Казань, 2009, с.115.
51. **Гафуров, Б.А.** Синтез алюмогидридов редкоземельных металлов / Б.А. Гафуров, А.Б. Бадалов, В.Я. Саидов, И.З. Хакёров // Республиканская научно-практическая конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», Душанбе, ТТУ, 2009, с.30.
52. **Гафуров, Б.А.** Синтез несольватированных борогидридов редкоземельных металлов / Б.А. Гафуров, И.З. Хакёров, А. Курбонбеков, В.Я. Саидов / Там же, с.31-32.
53. Бадалов, А. Водородная энергетика: водород – универсальный энергоноситель и аккумулятор энергии // А. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, Р. Джалилов, Ш.Х. Пирова, Д.Т. Исоев // Там же, с.33-35.
54. **Гафуров, Б.А.** Получение, термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов лантана, неодима и самария / Б.А. Гафуров, В.Я. Саидов, И.У. Мирсаидов, А. Бадалов // Междун. научн. конф. «Координационные соединения и аспекты их применения», посвящ. 50-летию химического факультета ТНУ, Душанбе, 2009, с.12-13.
55. **Гафуров, Б.А.** Получение, термическая устойчивость и термодинамические характеристики разложения борогидридов гадолиния, эрбия, иттербия и лютеция / Б.А. Гафуров, В.Я. Саидов, А. Курбонбеков, А. Бадалов // Там же, с.27-28.
56. Бадалов, А. Водородная энергетика: состояние и перспективы развития / А. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, Р.А. Джалилов, Д.Т. Исоев, И.Х. Халилов // Республиканская научно-практическая конф. «Состояние и будущее энергетики Таджикистана», Душанбе, ТТУ, 2009, с.75-79.
57. Badalov, A. Borohydrides of lanthanum: Thermodynamical properties, neodymium and samarium / A. Badalov, D. Nasrulloeva, I.U. Mirsaidov, **B.A. Gafurov** // 17th International Conference on «Solid Compounds of transition elements», Annency, France, 2010, p.38.
58. Badalov, A. Thermodynamic characteristics of Lanthanum, neodymium and samarium borohydrides / A. Badalov, D. Nasrulloeva, I.U. Mirsaidov, **B.A. Gafurov** / Ibid., p.39.
59. Насрулова, Д. Синтез борогидридов редкоземельных металлов механо-химическими методами / Д. Насрулова, И.З. Хакёров, В.Я. Саидов, **Б.А. Гафуров** / Сб. науч. тр. Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН Республики Таджикистан, Душанбе, 2010, с.152-153.
60. Насрулова, Д. Энергетические характеристики комплексных борогидридов металлов / Д. Насрулова, Х. Насрулов, А.Б. Бадалов, **Б.А. Гафуров** // Республиканская научно-практическая конф. «Проблемы современной координационной химии», Душанбе, ТНУ, 2011, с.43-44.
61. Бадалов, А. Синтез и физико-химические свойства комплексных гидридов бора и алюминия / А. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, А. Курбонбеков, У. Мирсаидов // Там же, с.46-47.
62. **Гафуров, Б.А.** Системный анализ термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, Д. Насруллоева, И.У. Мирсаидов // XVIII Междунар. конф. «Химическая термодинамика в России», ч.1, Самара, 2011, с.104.

63. **Гафуров, Б.А.** Энергия кристаллической решётки комплексных тетрагидроалюминатов лантаноидов / Б.А. Гафуров, А.Б. Бадалов, И.У. Мирсаидов, Х. Насрулов, Д.Т. Исоев // Республ. науч.-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии», Душанбе, ТТУ, 2011, с.27-29.
64. Бадалов, А. Термодинамическое обоснование синтеза гидридов металлов / А.Б. Бадалов, Д.Х. Насруллоева, **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.
65. Бадалов, А. Синтез алюмогидрида лития с аутоиницированием / А. Бадалов, Д.Х. Насруллоева, **Б.А. Гафуров** // Там же, с.84-89.
66. Мирсаидов, У. Аутоиницированный механизм процесса синтеза комплексных борогидридов лантаноидов / У. Мирсаидов, **Б.А. Гафуров**, А. Бадалов, Д.Х. Насруллоева // XXV Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии «Физико-химические методы в химии координационных соединений», Россия, Суздаль, 2011, с.306-307.
67. Бадалов, А. Энергетические характеристики борогидридов лантаноидов / А. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, Д. Насруллоева, У. Мирсаидов, М.С. Исломов, Д.Т. Исоев // VI Междунар. научно-практическая конф. «Перспективы развития науки и образования», Душанбе, ТТУ, 2012, ч.2, с.136.
68. 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.
69. Мирсаидов, У.М. Системный анализ термических и термодинамических характеристик бинарных гидридов элементов IA и IIA подгрупп и лантаноидов // У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, **Б.А. Гафуров**, И.У. Мирсаидов // Abstract from Tajikistan for 5th World Hydrogen Technologies Convention, WHTC-2013, Shanghai, China, 2013, 25-28 september.
70. **Gafurov, B.A.** Production and thermodynamic characteristics of lathanides hexaborides / B.A. Gafurov, A.B. Badalov, I.U. Mirsaidov, V.Ya. Saidov, Kh. Nasrulloev // 7th International Conference on Rare Earth Development and Application (ICRE-2013), Ganzhou city, Jiangxi province, China, 2013, Scope A, p.20-21.
71. Бадалов, А. Закономерности в изменениях термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов / А.Б. Бадалов, **Б.А.Гафуров**, Д. Насруллоева, И.У.Мирсаидов, Х. Насрулов // Труды XIV Междунар. конф. по термическому анализу и калориметрии в »России (RTAC-13), СПб, СПбГПУ, 2013, с.54.
72. **Гафуров, Б.А.** Термодинамическая устойчивость борогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, Д.Х. Насруллоева // Матер.XIX Междунар. конф. «Химическая термодинамика в России (RCST-2013)», Москва, 2013, с.99.
73. The cnergy of the crystal lattice of boro-and aluminium hydride of lanthanides,/ B.A.Gafurov, U Mirsaidov, D.X.Nasrylloeva,A.Badalov. // XX Intern.conf.on.chemical thermodynamics in Russia,Nizhni Novgorod, 22-26, June, 2015, p /83.

74. Мирсаидов У.М. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики комплексных гидридов редкоземельных металлов./У.М.Мирсаидов, Бадалов А, Б.А.Гафуров // Матер.XV Междун.конф.по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-16), СПб ГПУ,16-23.09.2016,ч.2.,с.219-221.
75. Мирсаидов У.М. Исследования в области энергоемких веществ в Таджикском техническом университете / У.М.Мирсаидов, Б.А.Гафуров, А.Бадалов, М.Ю.Акрамов// Матер.8^й-междун.н.-пр.конф. «Перспективы развития науки и образования», Душанбе,ТТУ-60,3-4.11.2016, с.145-148.

Изобретение по теме диссертации:

76. Способ десольватации борогидридов редкоземельных металлов [текст]: Малый патент №ТJ 741,Респ.Таджикистан. Бюллетень изобретений 112,2015/ Мирсаидов У.М, Бадалов А, Насруллоев Х, Хакеров И.З.

Сдано в печать 16.12.2016г. Разрешено в печать 14.12.2016 г.
Формат 60x84 1/16. Гарнитура литературная. Объем 1,0 усл. п.л.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Тираж 100 экз.
Заказ №09/27

Издательство ООО «Промэкспорт».
734042, Таджикистан, г.Душанбе, ул. Айни, 13в.
Тел. 227-63-73. E-mail: promexpo_tj@mail.ru