

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

На правах рукописи

УДК 546.621



АЗИЗОВ Олимджон Азизович

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук по специальности

05.17.01 – Технология неорганических веществ

Научный руководитель:

доктор технических наук, доцент

Мирсаидзода Илхом

Душанбе – 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	4
ВВЕДЕНИЕ.....	5
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	7
ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ И ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ (Обзор литературы).....	5
1.1. Получение и свойства борогидридов s-, d- и 4f-элементов	12
1.2. Синтез и свойства алюмогидридов металлов	24
1.3. Физико-химические свойства алюмогидридов щелочных металлов	26
1.4. Синтез и свойства алюмогидридов металлов IIА группы	29
1.5. Некоторые свойства алюмогидридов щелочноземельных металлов.....	29
1.6. Синтез и свойства гидрида алюминия	34
1.7. Свойства гидрида алюминия	40
1.8. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы	42
ГЛАВА 2. ПОЛУЧЕНИЕ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ, СИНТЕЗ БОРОГИДРИДОВ И АЛЮМОГИДРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ..	46
2.1. Получение трёххлористого бора из боросиликатных руд.....	46
2.2. Получение BCl_3 из боросиликатного концентрата.....	52
2.3. Получение эфирата хлористого алюминия из аргиллитов и каолиновых глин.....	55
2.4. Некоторые свойства эфирата AlCl_3	57
2.5. Получение борогидрида лития	59
2.6. Получение борогидрида натрия	61
2.7. Получение алюмогидридов щелочных металлов	62

2.8. Синтез и свойства тяжёлых алюмогидридов металлов (калия, рубидия и цезия)	64
2.9. Особенности выделения и очистки алюмогидридов калия, рубидия и цезия	64
2.10. Определение плотности алюмогидридов калия, рубидия и цезия	69
2.11. Разработка принципиальных технологических схем получения боро-и алюмогидридов щелочных металлов.	73
ГЛАВА 3. СИНТЕЗ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРИДОВ.....	77
3.1. Синтез гидрида алюминия механохимическим методом	77
3.2. Модельный синтез гидрида алюминия через бинарные гидриды щёлочноземельных металлов с аутоиницированием.	81
3.3. Некоторые свойства полученных образцов AlH_3	87
3.4. Термодинамический анализ процессов получения боро- и алюмогидридов щелочных металлов	88
3.5. Математическое моделирование закономерности изменения термодинамических свойств гидридов щелочных металлов	99
ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	104
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	110
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	130

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

$M^n(BH_4)_n$ - борогидриды металлов;

$M^n(AlH_4)_n$ - алюмогидриды металлов;

M – металлы;

ТХЭ - Таблица химических элементов;

ЩМ - щелочные металлы;

ЩЗМ – щёлочноземельные металлы;

РЗМ – редкоземельные металлы;

ТГФ – тетрагидрофуран;

ДМ – диглим или диметиловый эфир диэтиленгликоля;

ИК - инфракрасная спектроскопия;

ЯМР – ядерномагнитный резонанс;

РФА – рентгенофазовый анализ.

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

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

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

Степень изученности научной проблемы. В литературе широко описаны методы синтеза борогидридов металлов, очистка и физико-химические свойства $M^n(BH_4)_n$. С целью выбора условий практического использования борогидридов металлов широко исследованы термическая стабильность и термодинамические свойства $M^n(BH_4)_n$.

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

В литературе также приведены таблицы растворимости MBH_4 в различных неорганических и органических растворителях, образования сольватов, рассмотрены электрохимические свойства – электролиз, полярографическое поведение в водных и неводных средах.

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

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

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

Алюмогидриды щелочных металлов - $MAIH_4$ широко используются в различных областях техники. Легко гидролизующийся $MAIH_4$ используется для определения воды, гидроксидов и других видов подвижного водорода в различных органических соединениях. $MAIH_4$ употребляется для получения синтеза других комплексных гидридов, покрытий, топливных элементов, полимеров на основе гидридов, и др.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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

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

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

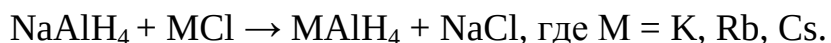
Предмет исследования. Переработка боро- и алюмосодержащих руд Таджикистана для получения боро- и алюмогидридов ЩМ. Разработка эффективных способов получения гидроксида алюминия.

Задачи исследования:

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

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

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



-очистка алюмогидридов калия, рубидия и цезия высокой степени чистоты из диглимовых растворов и определение плотностей алюмогидридов;

-изучение взаимодействия алюмогидридов натрия с AlCl_3

механохимическим методом и получение образцов AlH_3 ;

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

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

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

Этапы исследования:

- получение хлоридов бора и алюминия из данбуритов и аргаллитов и каолиновых глин Таджикистана;
- получение и изучение свойств борогидрида лития, алюмогидридов натрия, калия, рубидия и цезия;
- разработка механохимического метода получения гидроксида алюминия и составление принципиальной технологической схемы;
- системный анализ термодинамических свойств бинарных гидридов щелочных металлов, установление закономерности изменения свойств и составление их математической модели.

Основная информационная и экспериментальная база. Физико-химические исследования сырья и продуктов их переработки проводены с применением современных методов и оборудование, рентгенофазовый анализ (РФА), ядерномагнитный резонанс (ЯМР), инфракрасная спектроскопия (ИК),

механохимический метод с использованием шаровой мельницы и химические методы анализа.

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

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

Научная новизна исследования заключается в разработке:

- процесса хлорирования боросодержащих и алюмосиликатных руд Таджикистана для получения хлоридов бора и алюминия;
- технологических основ получения боро- и алюмогидридов лития и натрия из хлоридов бора, и алюминия;
- модельного синтеза гидрида алюминия с использованием бинарных гидридов ЩЗМ механохимическим методом;
- принципиальной технологической схемы синтеза боро- и алюмогидридов щелочных металлов;
- в определение оптимальных условий процесса синтеза алюмогидридов калия, цезия и рубидия;
- термодинамического обоснования процессов получения боро-, алюмогидридов ЩМ, закономерностей изменения термодинамических характеристик процессов в зависимости от природы металлов и их математической модели.

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

термодинамическое обоснование процессов получения боро-, алюмогидридов ЩМ с указанием роли энтальпийных и энтропийных факторов.

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

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

Получен 3 патентов Республики Таджикистан.

Положения, выносимые на защиту:

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

Личный вклад соискателя. Автором диссертационной работы сформулированы цели и задачи исследования, проведены анализ литературных данных по теме, интерпретация и обработка экспериментальных результатов, сформулированы выводы. Все экспериментальные данные, включенные в диссертацию, получены лично соискателем или при его непосредственном участии, оформлены в виде

публикаций.

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

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

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

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

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

ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ И ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ (Обзор литературы)

1.1. Получение и свойства борогидридов s-, d- и 4f-элементов.

Борогидриды металлов – наиболее распространённые комплексные гидриды. В литературе подробно описаны синтез и физико-химические свойства борогидридов s-элементов [1-8].

Борогидриды металлов по типу связи делятся на ионные и ковалентные гидриды. Типичными представителями ионных борогидридов являются борогидриды s-элементов [6-8].

Борогидриды щелочных и щёлочноземельных металлов обычно получают взаимодействием бинарных гидридов с дибораном [6, 7]:



или взаимодействием галогенидов бора с бинарными гидридами:



В работах и монографиях [1-8] подробно изучены синтез и физико-химические свойства борогидридов s-элементов. Найдены оптимальные параметры синтеза указанных борогидридов металлов. Хотя синтез борогидридов лития и натрия, а также LiAlH_4 налажен в производственных масштабах, вопрос удешевления стоимости этих ценных веществ является актуальной проблемой.

Первым в истории способом получения борогидридов переходных металлов является реакция алкильных соединений и алкоксидов с дибораном [9]. Тем не менее, существует общий недостаток в способах получения борогидридов металлов с применением диборана: не завершённая до конца реакция приводит к загрязнению получаемого борогидрида продуктами неполного замещения. Также по причине высокой токсичности и взрываемости в смеси с воздухом диборана, оперирование с ним небезопасно.

Летучесть и низкая температура сжижения ($T_{\text{кип.}} = -92^\circ\text{C}$) диборана доставляет неудобства при использовании.

Наиболее удобно получить борогидриды переходных металлов общим методом, путем реакции обмена их галогенидов с борогидридами алюминия или же борогидридами ЦМ. Важную роль в этом процессе является подбор растворителя:



Осуществление реакции (1.3) устанавливается отношениями растворимости реагентов и продуктов, а также донорной силой растворителя. Однако, даже если высокая донорная сила способствует взаимодействию, она так же приводит к приобретению сольватированных борогидридов, так как атомы и ионы металлов ведут себя как кислоты. Превращения по уравнению (1.3) требуют избытка реагента MBH_4 [11], например:



Отсутствию избытка борогидрида ЦМ выдает продукты лишь частичного замещения $M^n(BH_4)_{n-x}Cl_x$. Получены борогидриды со смешанными лигандами для ряда металлов, например $M^n(BH_4)_{n-x}L_x$, где L – галоид, фосфорорганический остаток, цикlopентадиенал и др. Как правило, лиганд L оказывает стабилизирующее действие, также, как и координированные молекулы растворителя [3-5].

Показаны индивидуальные борогидриды и соединения со смешанными лигандами d-переходных металлов в таблице 1.1 [9, 10, 11-29].

При действии диборана на алкоголяты лантаноидов в среде органических растворителей были получены борогидриды f-элементов [30].

Вторым способом получения борогидридов f-элементов является обмен реакции хлоридов лантаноидов с борогидридом лития в среде тетрагидрофурана (ТГФ) [31-35]. Данный способ сложен и вначале приводит к образованию хлорборогидридов $Ln(BH_4)_2Cl$ [31-35].

Таблица 1 - Индивидуальные борогидриды и соединения со смешанными лигандами d-переходных металлов

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
3d	Ti(BH ₄) ₃ [11, 12]	V(BH ₄) ₃ [9, 16]	Cr(BH ₄) ₃ [12]	Mn(BH ₄) ₂ [9]	Fe(BH ₄) ₃ [13]	Co(NH ₃) ₆ (BH ₄) ₃ [10-15]	Ni(NH ₃) ₆ (BH ₄) ₂ [17]	(R ₃ P)CuBH ₄ [18]
	Zr	Nb	Mo	Ru	Rh	Pd	Ag	
4d	Zr(BH ₄) ₄ [11, 13]	Cp ₂ Nb(BH ₄) ₂ [23]	Cp ₂ Mo(BH ₄) ₂ [25]	CpRu(PR ₃) ₂ BH ₄ [26]	RhCoBH ₄ L ₂ [29]	R ₃ PPdHBH ₄ [28]	AgBH ₄ (PPh ₂ Me) ₃ [29]	-
	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
5d	Hf(BH ₄) ₄ [11]	Известен в растворе ДМЭ [26]	Известен в растворе ДМЭ [13]	Известен в растворе ДМЭ [13]	-	IrBH ₄ CoL ₂ [27]	-	Существует при -120°C [5]

Найдена способность хлорборогидридов РЗМ к обращению при нагревании в оранжево-жёлтые хлорборогидриды [35] состава $MCl(BH_4)_2$, где $M=Sm, Gd, Tm$. Есть сведения, что хлорборогидриды Vb, Dy, Ho и Er при нагревании в интервале 120-160°C генерируют борогидриды $M(BH_4)_3$ в виде трудно кристаллизуемых маслянистых соединений, при этом тенденция к образованию подобных соединений повышается с ростом атомного веса РЗМ. Полученные борогидриды с низким выходом: для Dy=3%, Ho=36%, Er=37,5% [33].

Хлорборогидриды f-элементов можно разделить на две группы по характеру термического разложения. Первая группа состоит из соединений Sm, Gd, Tb. Их разложение происходит в области 170-190°C с формированием хлоридборогидридов $MCl(BH_4)_2$. Вторая группа принадлежит соединениям Y, Ho, Er и Dy, которые в интервале 120-160°C выдают летучие триборогидриды.

Впервые обменной реакцией хлорида скандия с борогидридом лития в ТГФ был получен борогидрид скандия [36]:

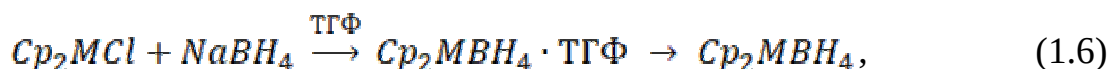


Раствор был полностью отогнан в сублиматоре, и по мнению авторов, состав выделенного продукта соответствует формуле $Sc(BH_4)_3 \cdot ТГФ$. Подобным способом получены бистетрагидрофуранаты борогидридов скандия и иттрия [37, 39].

К.Н. Семененко и сотр. [38] синтезировали впервые аммиакаты борогидридов лантана, иттрия и скандия взаимодействием аммиака с ТГФ-растворами борогидридов f-элементов.

Циклопентадиенал- и инденил-борогидриды лантаноидов состава $Cr_3CeBH_4(инденил)_2Ce(BH_4)_2$ получены по реакции соответствующих хлоридов церия Cr_3CeCl и $(инденил)_2CeCl_2$ с избытком $NaBH_4$ при кипячении в ТГФ. Восстановление BH_4 -группы в присутствии четырёхвалентного церия при этом не отмечено. При обычной температуре выделены в виде твёрдых нелетучих веществ, устойчивых в инертной атмосфере рассматриваемые

борогидриды с органическими лигандами. По реакции Cr_2MCl и NaBH_4 в ТГФ получены также комплексные борогидриды лантаноидов состава Cr_2MBH_4 ($\text{M}=\text{Er}, \text{Vb}$); $\text{Cr}_2\text{MBH}_4 \cdot \text{ТГФ}$ ($\text{M}=\text{Sm}, \text{Er}, \text{Vb}$):



где $\text{M} = \text{Er}, \text{Vb}$.

При нагревании легко поддаются десольватации соединения эрбия и иттербия. Тем не менее, стремление удалить ТГФ из соединения самария привело к его деструкции с основанием трициклопентадиэнильного производного самария [41]. Взаимодействием борогидрида натрия с хлоридом РЗМ цериевой группы в диметоксане (ДМЭ) получены комплексы $\text{NaLn}(\text{BH}_4)_4 \cdot 4\text{ДМЭ}$ [47].

В.Д. Махаев и др. [47] нашли, что такие ДМЭ-комплексы скандия и иттрия растворимы в диэтиловом эфире. Авторы получили летучие $\text{M}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{ДМЭ}$, нагрев указанные вещества под давлением около 100 Па. В молекуле $\text{Y}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{ДМЭ}$ согласно структурному определению, имеются полимерные цепи, в которых фрагменты $\text{Y}(\text{BH}_4)_3$ связаны мостиковыми BH_2 -группами.

Для циклопентадиенильных производных борогидридов f-элементов предполагают би- и тридентатную связь BH_4 -группы с центральным атомом металла. Так, из ИК-спектров следует, что в $\text{Cr}_2\text{SmBH}_4 \cdot \text{ТГФ}$ борогидридный лиганд связан с атомами самария тридентатно [41]; в соответствующих соединениях эрбия и иттербия связь BH_4 -группы, по-видимому, является бидентатной. Это согласуется с ростом ионного радиуса центрального атома металла при переходе от Vb и Er к Sm , а также с трудностью десольватации $\text{Cr}_2\text{SmBH}_4 \cdot \text{ТГФ}$.

На основании спектральных данных для несольватированных бис-(циклопентадиенил) борогидридов лантаноидов предложена полимерная структура, в которой BH_4 -группа является мостиковой между ионами лантаноида, подобно тому, как это известно для CH_3ZnBH_4 .

Характерны для оптических спектров борогидридов эрбия, лантана, иттрия [43] синглет при 2450 см^{-1} и дублеты при 2186 и 2225 см^{-1} ; все эти три полосы достаточно широкие. Это согласуется с ковалентным типом связи BH_4 -группы.

К.Н. Семененко и сотр. [67, 44] подробно изучили ИК- и ЯМР-спектры борогидридов скандия. Спектры были получены ранее в работе [36]. Спектры ЯМР $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{ТГФ}$ показывают на эквивалентность борогидридных протонов и быстрый протонный обмен в пределах каждой группы [44]. Спин-спиновое взаимодействие протонов с ядрами скандия и бора вследствие квадрупольной релаксации этих ядер усредняется при снижении температуры.

Также выполнен теоретический расчёт спектров $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{ТГФ}$ с учетом воздействия квадрупольной релаксации ядер скандия и бора, определены энергия молекулярного вращения и константы квадрупольной связи скандия и бора [44].

Освоены ИК-спектры аммиакатов борогидридов скандия, лантана и иттрия в области $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Представлено, что это молекулярные структуры с тридентатной В-Н связью [38].

В работе [45] изучена молекулярная структура бистетрагидрофраната борогидрида скандия состава $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{ТГФ}$. Кристаллы $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{ТГФ}$ моноклинные; $a=7,305$, $b=9,171$, $c=23,080\text{ Å}$, $d_{\text{выч.}}=1,01\text{ г/см}^3$. Рентгеноскопией монокристаллов установлена структура $\text{Y}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$ [46]. Кристаллизация соединения происходит в орторомбической системе, 4 молекулы в элементарной ячейке. Параметры решётки: $a=9,314$, $b=14,597$, $c=14,540\text{ Å}$, симметрия C_{3v} . Три атома бора и три атома кислорода ТГФ расположены в углах искажённого октаэдра, в центре которого находится атом иттрия. Одна из BH_4 -групп бидентатна, а две другие тридентатны. Нормальное координационное число атомов иттрия 11. В тридентатной связи Y-BH_4 , BH_4 -лиганд слегка отклонён от C_{3v} -симметрии так, что расстояния Y-H

неравноценны. Расстояние Y-B=2,68 Å для бидентатного BH₄-лиганда является значительно большим, чем значение 2,58 Å, найденное для других двух тридентатных групп.

В работах [48-51] борогидриды лантаноидов получали взаимодействием галогенидов соответствующих металлов с борогидридом лития или натрия в среде пиридина, диэтилового эфира, ТГФ и диглима.

Опыты в среде пиридина. Исходя из данных о довольно высокой растворимости, пиридин был выбран в качестве растворителя. Растворимость трёх солей и данные о нем позволили предположить вероятность осуществления обменной реакции: [48, 49]:

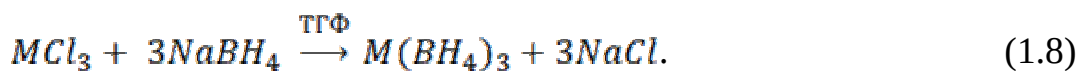


с образованием борогидрида лантаноидов.

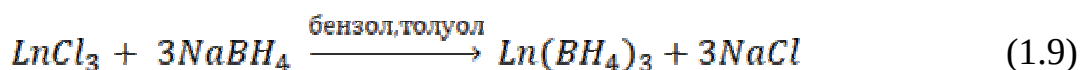
Реакцию проводят при обычной температуре совмещением прозрачных пиридиновых растворов или, исходя из твердых MCl₃ и NaBH₄ [45].

Опыты в среде диглима и эфира. Диглим был выбран для обменной реакции получения борогидридов лантаноидов, исходя из сравнительно высокой растворимости в нем NaBH₄, заметной растворимости хлоридов лантаноидов и практической нерастворимости NaCl. При совмещении прозрачных ДГ-растворов MCl₃ и NaBH₄ наблюдают выпадение осадка смеси NaCl и борогидрида лантаноида, так получены смеси трисдиглиматов борогидридов диспрозия и гольмия с NaCl [52, 53].

Опыты в среде тетрагидрофурана (ТГФ). В химии борогидридов эффективным растворителем является ТГФ. Предварительно выполненные опыты взаимодействия MCl₃ и NaBH₄ в ТГФ показали постепенное (за 15-30 часов) уменьшение содержания хлора и накопление борогидрида РЗМ в растворе. Отличительной особенностью взаимодействия является практическая нерастворимость одного из реагентов (NaBH₄) и продуктов реакции (NaCl) в ТГФ [52, 53]:



Опыты в среде бензола и толуола. Впервые установлено, что хлориды лёгких лантаноидов La, Ce, Pr, Nd способны реагировать с NaBH₄ и в среде ароматического растворителя с образованием несольватированных борогидридов РЗМ [52]:



при достаточно интенсивном перемешивании и избытке NaBH₄ 10-15% протекает уже при 40°C и даёт количественный выход борогидрида РЗМ.

В работах [54-69] изучены равновесия и химические взаимодействия в системах борогидрид лантаноида – тетрагидрофуран для всего ряда 4f-элементов. Во всех политермах растворимости с повышением температуры повышается растворимость Ln(BH₄)₃ (где Ln – f-элемент).

Для борогидридов цериевой группы при повышении температуры в интервале 20-50°C растворимость увеличивается в 3-4 раза, тогда как для соединений иттриевой группы – только в 2 раза [54-64]. Это явление можно использовать при разделении борогидридов лантаноидов.

У.М. Мирсаидовым и сотр. изучены равновесия в тройных системах: борогидрид лантаноидов – борогидрид натрия (лития) – тетрагидрофуран [54, 55, 58, 60-67].

Методом дифференциально-термического анализа (ДТА) изучена термическая устойчивость бис- и тристетрагидрофуранатов борогидридов некоторых лантаноидов, а также несольватированных борогидридов лёгких лантаноидов. Чистота препаратов M(BH₄)₃ достигла 99%.

На рисунке 1.1 приведена термоволюмограмма тристетрагидрофураната борогидрида лантана, иллюстрирующая ступенчатое отщепление ТГФ и возможность десольватации этого соединения. Взвешиванием установлено, что в охлаждённой ловушке, стоящей на пути прохождения газа, при достижении образцом 250°C

конденсируется весь содержащийся в образце ТГФ. Газ, выделяющийся при температуре выше 260°C , оказался чистым водородом: при барботаже через слой воды или ацетона не обнаружено поглощённого бора: объём газа не изменился [68].

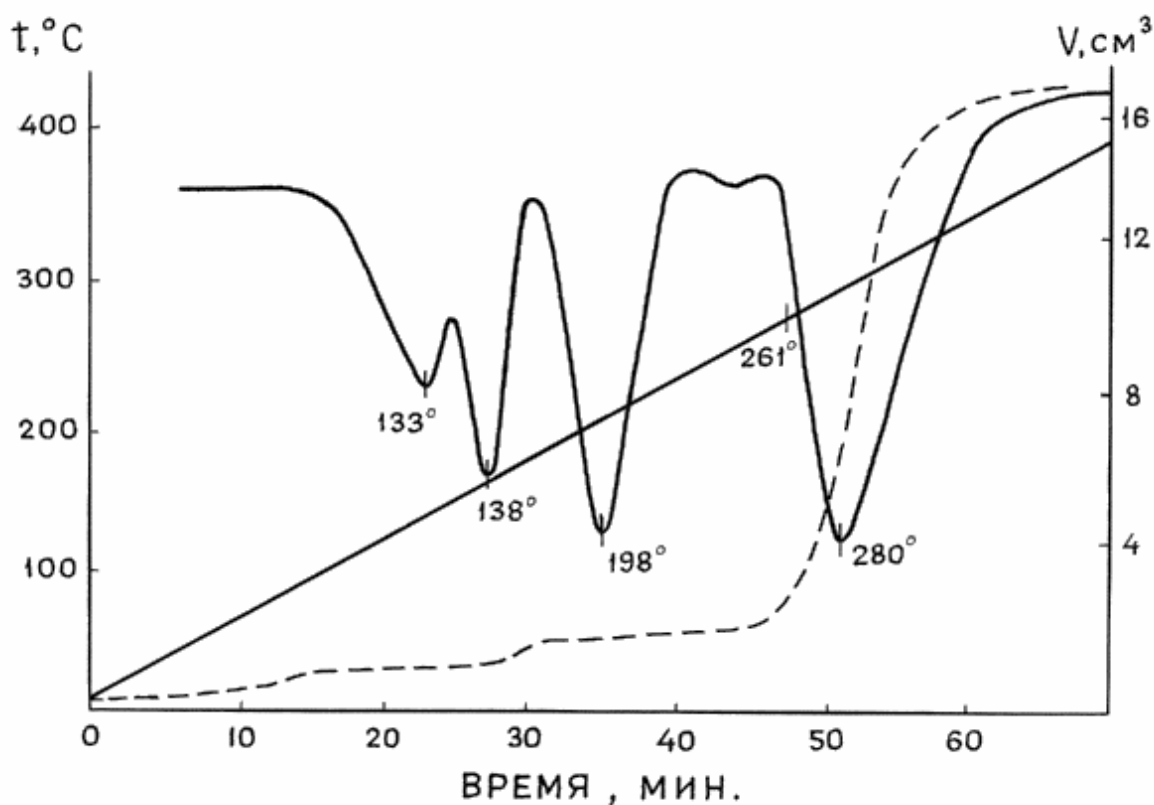


Рисунок 1.1 – Термограмма $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$

Аналогично борогидриду лантана, ТГФ-сольваты борогидридов церия, неодима и празеодима при нагревании также подвержены ступенчатой десольватации.

На рисунке 1.2 даны термоволюмограммы несольватированных $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$, из которых видно, что эти соединения отличаются значительной термической устойчивостью и разлагаются в одну стадию при 261 и 253°C , соответственно. Эти эффекты практически совпадают с температурой последних эффектов на термограммах сольватов. Интересно, что в случае длительно хранившихся образцов борогидридов (около года) наблюдается усложнение пиролиза и постепенное выделение водорода уже

выше 100°C . Однако основной эффект выделения водорода сохраняется близким приведённому [68].

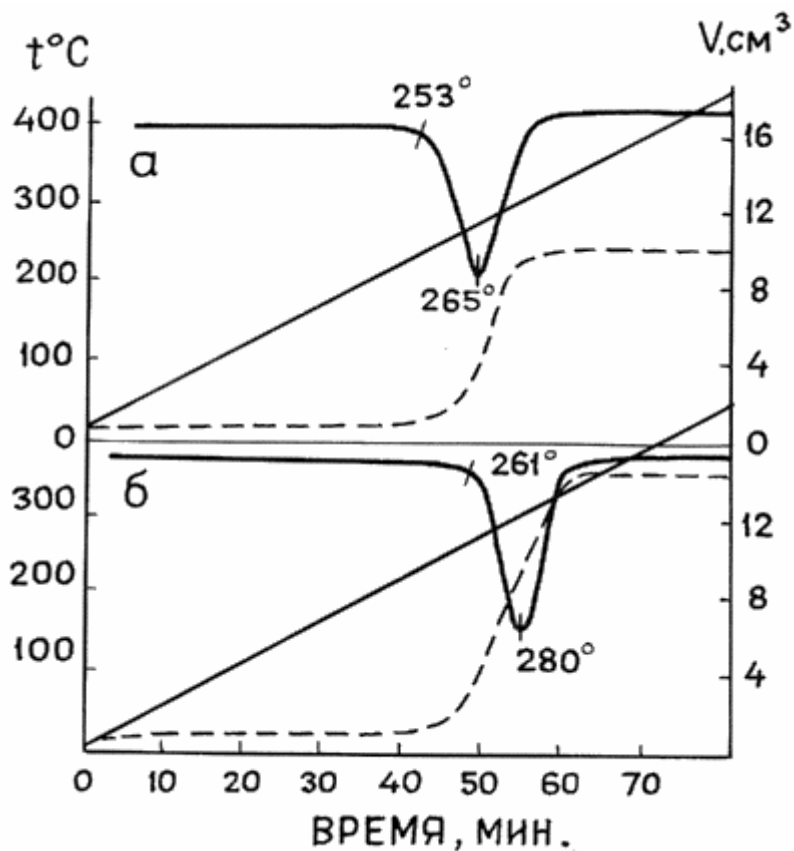


Рисунок 1.2 - $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ и $\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$

На термограмме тристетрагидрофураната борогидрида гадолиния отмечены два эффекта. Очень глубокий эндотермический эффект в области $80\text{--}164^{\circ}\text{C}$, связанный с потерей большой части ТГФ, переходит в экзотермический эффект распада. Последний сопровождается значительным газообразованием и сильным распылением вещества, экзотермическим превращением с глубокой деструкцией вещества, что, очевидно, обусловлено внутримолекулярным окислением комплексного гидрида кислородом ТГФ.

Термограммы и барограммы борогидридов иттриевой группы аналогичны с борогидридом $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$.

В [46, 52, 70, 71] изучены ЯМР- и ИК-спектры борогидридов 4f-элементов. В ИК-спектрах наблюдается сильная характерная полоса поглощения (синглет) в области 2450 см^{-1} . Широкая полоса поглощения в

области $2170\text{--}2380\text{ см}^{-1}$ расщеплена в дублет с максимумами при $2230\text{--}2235\text{ см}^{-1}$ и 2170 см^{-1} . В областях более низких энергий наблюдается полоса сильной интенсивности, захватывающая интервал $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ с максимумами $1160\text{--}1300\text{ см}^{-1}$. Кроме вышеописанных трёх основных групп полос, имеются также полосы средней интенсивности при низких частотах $560\text{--}570\text{ см}^{-1}$. Имеются также полосы поглощения, свойственные ТГФ: широкая полоса в области $2700\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ и группа интенсивных полос в области $800\text{--}750\text{ см}^{-1}$.

Наблюдаемая группировка полос поглощения в ИК-спектрах борогидридов РЗМ находится в наилучшем согласии со спектрами с мостиковым способом связи металла и BH_4 -группы. Действительно, присутствие двух групп полос в широкой области $2400\text{--}2600\text{ см}^{-1}$ указывает на различный характер протонов в молекулах $\text{M}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{ТГФ}$ концевых $\text{B-H}_\text{к}$ и мостиковых $\text{B-H}_\text{м}$.

Рентгеноструктурные исследования $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3,5\text{ТГФ}$ [73].

Из результатов структурных исследований названного комплекса следует, что кристаллы имеют моноклинную структуру: $[a=12,552\text{ (2)}, b=28,896\text{ (6)}, c=12,402\text{ (2)}\text{ Å}, \gamma=97,15\text{ (2)}^\circ, V=4462\text{ (1)}\text{ Å}^3, \text{пр.гр. B2/v, Z=8}]$ и кристаллизуются в виде ионной соли состава $[\text{La}(\text{BH}_4)_2 \cdot 5\text{ТГФ}]$ и $[\text{La}(\text{BH}_4)_4 \cdot 2\text{ТГФ}]$ с би- и тридентатными борогидридными группами. Эти данные радикально отличаются от данных, полученных методом ЯМР при исследовании раствора $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ в ТГФ, согласно которым все протоны борогидридных групп в этом соединении эквивалентны и, следовательно, не различны. Впрочем, этот факт несколько не удивителен, поскольку отмечен практически для всех известных борогидридов металлов и, видимо, связан с быстро протекающими (в шкале времени ЯМР) процессами внутримолекулярного обмена, которые усредняют параметры спектра ЯМР и делают невозможным точное определение природы связи $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$ этим методом.

Полиэдр атома La (1) в катионе – практически правильная пентагональная бипирамида, в вершинах которой находятся атомы бора от тридентатно-связанных борогидрид групп, а в экваториальной плоскости атомы кислорода тетрагидрофурана (рисунок 1.3). Координационное число атома La (1) равно 11.

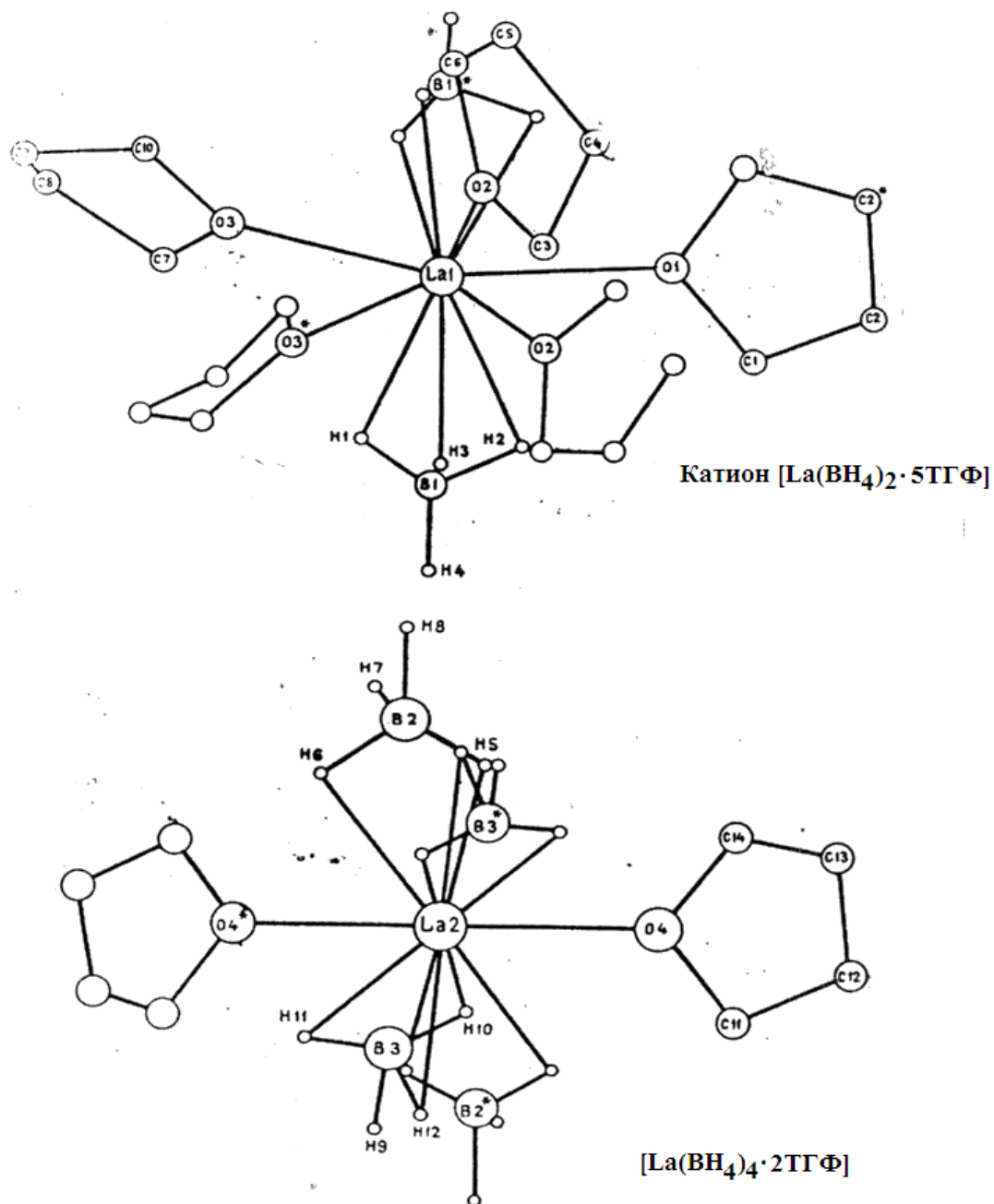


Рисунок 1.3 – Структура $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3,5\text{ТГФ}$

Полиэдр атома La (2) в анионе – практически правильный октаэдр с атомами бора от двух бидентатных борогидрид групп в экваториальной

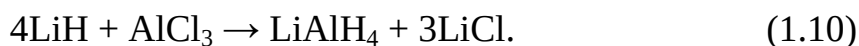
плоскости и двух атомов кислорода в апикальных позициях (рисунок 1.3). Координационное число атома La (2) равно 12.

Структурное исследование $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TГФ}$ позволяет сделать вывод о том, что в ряду ТГБ РЗМ вряд ли можно ожидать образования соединений с числом молекул ТГФ больше 3,5 на атом металла. Это следует как из изображений симметрии молекул, так и из расчётов загруженности координационной сферы в ряду соединений с минимальным (Sc) и максимальным (La) размером атома [73].

В работах [72, 74-79] изучены внутренние вращения и фазовые переходы в $\text{La}(\text{BH}_4)_3$, синтезированы азотсодержащие борогидриды 4f-элементов, исследованы рентгенофазовые и термодинамические свойства синтезированных комплексов гидридов.

1.2. Синтез и свойства алюмогидридов металлов

Первый представитель алюмогидридов металлов – алюмогидрид лития был открыт в 1947 году и получен по реакции [80]:



Реакция (1.10) изучена многими авторами и установлены оптимальные параметры синтеза алюмогидрида лития, найдены механизмы протекания процесса [81-87].

Хорошая растворимость алюмогидрида лития в диэтиловом эфире, при незначительной растворимости LiH и LiCl, обеспечивает легкость протекания процесса (1.10).

Для алюмогидридов других щелочных металлов соотношения растворимости значительно менее благоприятны, поэтому все изменения процесса (1.10) сводятся к преодолению барьера гетерогенности. Это достигается введением активаторов - алкилов алюминия, использованием бромида алюминия [88], введением [89] или затратой части продукта на образование в растворе AlH_3 с последующим его взаимодействием с

бинарным гидридом металла.

Потенциальным источником простого и быстрого получения алюмогидрида лития является реакция обмена NaAlH_4 и LiCl в среде диэтилового эфира [90-94].

Аналогичным образом алюмогидрид калия взаимодействует с хлористым и бромистым литием [92].

В работах С.И. Бакум, У.М. Мирсаидова и др. [93, 94] показано, что обменная реакция между LiAlH_4 или NaAlH_4 и галогенидами металлов может служить основой для получения алюмогидридов других щелочных металлов.

Возможность существования полигидридных соединений $\text{LiAlH}_4 \cdot 0,5\text{AlH}_3$ и $\text{NaAlH}_4 \cdot n\text{AlH}_3$ обсуждается в работах [95-97], в которых полигидридоалюминаты лития, натрия и щёлочноземельных металлов получены взаимодействием алюмогидридов металлов с AlH_3 .

Наиболее простым и эффективным методом синтеза алюмогидридов является их прямой синтез из элементов. Данный способ открывает большие возможности для промышленного производства этих важных соединений и особенно для наиболее дешёвого из них - алюмогидрида натрия [91, 98, 102].

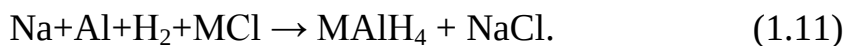
В процессе исследования прямой реакции алюмогидрида натрия Л.И. Захаркин и В.В. Гавриленко обнаружили образование побочного продукта гексагидридоалюмината натрия Na_3AlH_6 [99]. Затем были найдены гексагидридоалюминаты лития и калия и разработаны способы получения этих соединений [100, 101].

Открытие прямого синтеза сделало доступным получение помимо LiAlH_4 , алюмогидридов и других щелочных металлов. Получение алюмогидрида натрия, как наиболее дешёвого, стало достижимым в промышленном масштабе.

Перспективным является способ прямого синтеза MAlH_4 в расплаве, предложенный в Институте общей и неорганической химии (ИОНХ) АН СССР Т.Н. Дымовой и сотрудниками [102], по которому щелочной металл,

алюминий и водород взаимодействуют при 200-250°C, давлении водорода 200-230 атм. и атомном отношении $Al : M = 1,05 - 1,15:1$ в течение 2,5-3 час. Метод позволяет с высокой скоростью получить соединение в пригодной для дальнейшего использования компактной плавленной форме.

При усовершенствовании способа прямого синтеза в расплаве получены алюмогидриды калия, рубидия и цезия по реакции [100]:



1.3. Физико-химические свойства алюмогидридов щелочных металлов

Алюмогидрид лития образует моно- и диэфиаты. $LiAlH_4 \cdot Et_2O$ получают при отгонке растворителя из раствора $LiAlH_4$ в Et_2O при $-60 \div 25^\circ C$; $LiAlH_4 \cdot Et_2O$ образуется при отгонке эфира из раствора, или диэфиата алюмогидрида лития при $-15 \div 40^\circ C$ [103]. Эфиаты алюмогидрида лития - непрочные соединения, что подтверждается малой теплотой смешения эфира с $LiAlH_4$ ($-1,95$ ккал/моль [104]) и лёгкостью выделения несольватированного алюмогидрида из раствора простой вакуумной отгонкой эфира выше $0^\circ C$.

С тетрагидрофураном алюмогидрид лития образует более устойчивые комплексы $LiAlH_4 \cdot 3THF$ и $LiAlH_4 \cdot THF$ [103, 105]. С увеличением полярности растворителя уменьшается растворимость $LiAlH_4$ ($20^\circ C$) - 8 моль/л в эфире, 3 моль/л - в ТГФ, 2 моль/л - в моноглиме, 1 моль/л - в диглиме и 0,8 моль/л - в триглиме. Растворимость $LiAlH_4$ в диэтиловом эфире в 7-8 раз выше, чем у $LiBH_4$, что указывает на значительное различие полярностей этих соединений [106].

В третичных аминах $LiAlH_4$ растворяется очень плохо, но образует довольно прочные сольваты. Комплекс с триметиламином термически более устойчив, чем $LiAlH_4$ и разлагается в вакууме при $180-200^\circ C$ [103].

Изучена совместная растворимость хлорида и алюмогидрида лития в диэтиловом эфире [107, 108], и в области концентрации $LiAlH_4 = 9,5$ мас% установлено возрастание растворимости $LiCl$ до 1,6 мас%. Растворимость алюмогидрида лития в системах $LiAlH_4$ -эфир(толуол) падает с увеличением

содержания ароматического растворителя [109, 110].

Алюмогидрид натрия более полярен, чем LiAlH_4 ; он растворим в ТГФ, диглиме, моноглиме, триглиме и практически нерастворим в диэтиловом эфире [111].

В системе NaAlH_4 -ТГФ в интервале $-110 \div 40^\circ\text{C}$ установлено существование сольватов $\text{NaAlH}_4 \cdot 8\text{ТГФ}$ и $\text{NaAlH}_4 \cdot 4\text{ТГФ}$ [112]. С добавлением эфира, бензола или толуола растворимость в этой системе монотонно падает [113].

Алюмогидриды калия, рубидия и цезия. Список известных растворителей для алюмогидридов калия, рубидия и цезия ограничивается диглимом и триглимом [92, 100].

В работах [100, 102] предложены способы синтеза тяжёлых алюмогидридов щелочных металлов и изучены некоторые физико-химические свойства MAlH_4 . В [114-118] изучены диаграммы растворимости алюмогидридов щелочных металлов в диглиме.

Установление состава и прочности сольватов алюмогидридов, а также границ области существования несольватированных веществ послужило основой для разработки направленного способа очистки и выделения продуктов высокой степени чистоты (рисунок 1.4).

В работах [119-121] изучены фазовые равновесия тройных систем с участием алюмогидридов щелочных металлов. Найдены области кристаллизации сольватов и твёрдых растворов.

Методом сравнительного расчёта произведена оценка стандартной теплоты и свободной энергии образования алюмогидридов щелочных металлов и гидроксида алюминия, рассчитаны теплота и свободная энергия Гиббса разложения на составляющие гидриды [122].

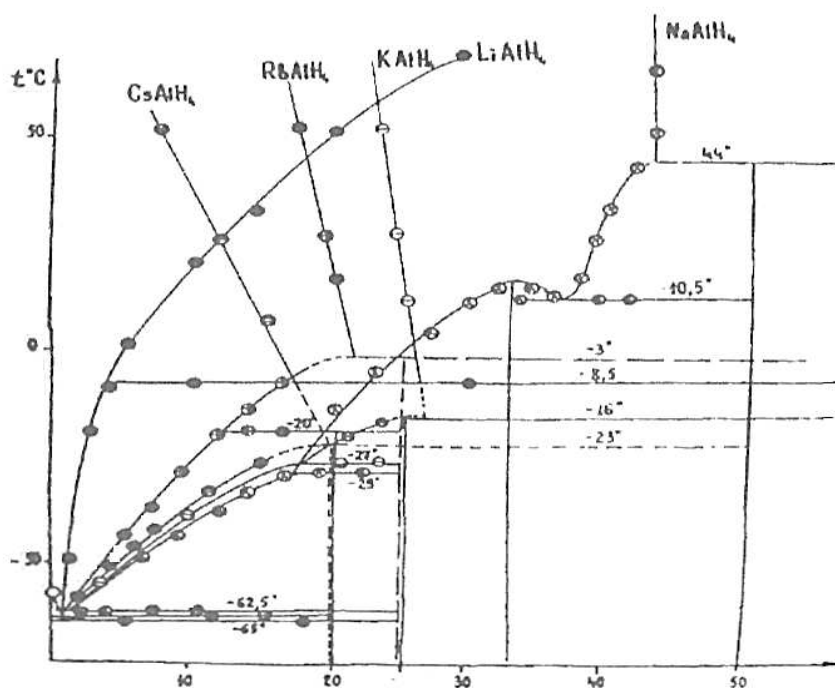
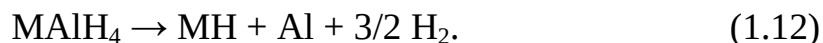


Рисунок 1.4 - Совмещённый график диаграммы растворимости алюмогидридов щелочных металлов

Авторами [123-125] измерена теплоёмкость алюмогидридов лития, натрия, рубидия. Теплоёмкость LiAlH_4 измерена в интервале 12-320 К. Зависимость C_p -Т представляет собой плавную кривую без аномальных участков. Температурная зависимость теплоёмкости представлена в виде полинома 6-ой степени [123]. Теплоёмкость NaAlH_4 измерена в интервале температур 11-335 К. Величина измерения энтальпии и энтропии определена численным интегрированием. Вычислено ΔH_f^0 (NaAlH_4 , к.о.) - 99,1 кДж/моль, ΔG_f^0 (NaAlH_4 , к.о., 298, 15 К) - 38,0 кДж/моль. Для реакции разложения



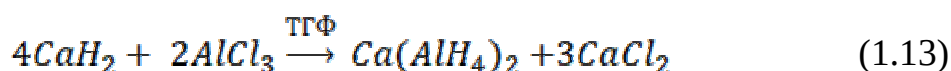
рассчитано ΔG_d^0 (NaAlH_4 , к.о., 298, 15 К) = 2,1 кДж/моль. Для RbAlH_4 измерена теплоёмкость в интервале температур 12-320 К. Рассчитаны величины термодинамических функций.

В работах [126-130] тензиметрическим методом и методом калориметрии растворения определены термодинамические характеристики алюмогидридов щелочных металлов.

1.4. Синтез и свойства алюмогидридов металлов IIА группы

Алюмогидрид магния - отличается своеобразием и представляет самостоятельный интерес. Он получен и впервые детально описан только в 1966 г. чешскими исследователями Я. Плешеком и С. Гержманеком [131, 132].

Первый представитель алюмогидридов щёлочноземельных металлов - $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ был синтезирован Финхольтом [81] по реакции:



и выделен из раствора в виде бистетрагидрофураната $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 2\text{ТГФ}$.

В работах [133, 134] осуществлена обменная реакция хлоридов щёлочноземельных металлов с NaAlH_4 в ТГФ. Получены сольватированные образцы $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ и $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$. Реакцией между гидридами кальция, стронция, бария с гидридами алюминия в тетрагидрофуране и диглиме получены $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$, $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ и некоторые комплексные гидриды бария и алюминия [137]. В [135] установлено, что $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 4\text{ТГФ}$ кристаллизуется в моноклинной системе с параметрами: $a=8,372$; $b=14,716$; $c=0,506 \text{ \AA}$; $z=2$; $d=1,11 \text{ г/см}^3$; $V_{\text{Al-H}} = 1715 \text{ см}^3$; $j = 89,13^\circ$.

Одновременно в МГУ была исследована гетерогенная реакция CaH_2 с AlH_3 в среде Et_2O в присутствии алюмо- и борогидрида лития [136].

В работе [137] механохимическим способом синтезированы $\text{M}(\text{AlH}_4)_2$; $\text{M}_3(\text{AlH}_6)_2$ и ранее неизвестные пентагидридоалюминаты MAlH_5 (где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Имеются сведения о синтезе и нейтронографическом определении структур $\text{BaAlH}_5(\text{D}_5)$ [137] и SrAl_2H_2 [138], полученных гидрированием $\text{Al}_{13}\text{Ba}_7$ и Al_2Sr , соответственно.

1.5. Некоторые свойства алюмогидридов щёлочноземельных металлов

Сравнительно небольшое число литературных данных по $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ объясняется трудностью выделения несольватированных соединений [137].

По данным различных авторов, $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ растворим в ТГФ до 0,3

моль/л - 0,25 моль/л при комнатной температуре и образует с ним сольваты $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 3\text{TГФ}$ и $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{TГФ}$. При упаривании раствора выделяются моноклинные палочкообразные кристаллы сольвата $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 3\text{TГФ}$.

По данным [89, 135] $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ растворим в моноглиме, диглиме, очень мало в диэтиловом эфире и нерастворим в диоксане, углеводородах.

Теплота образования $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$, найденная методом сравнительного расчёта [122], составляет 44 ккал/моль.

Изучена растворимость $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ в ТГФ и установлено существование инконгруэнтно плавящихся окта- и тетрасольватов [140]. Исследовано поведение сольватов алюмогидрида кальция и стронция при нагревании и показано своеобразие термического распада различных препаратов $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 4\text{TГФ}$; $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 0,5 \text{TГФ}$; $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 2,5 \text{TГФ}$ [133].

Диглим и ТГФ являются общими растворителями для алюмогидридов кальция и стронция. Для алюмогидрида бария растворители не найдены.

Мы изучали равновесие и химическое взаимодействие в системах $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ -диглим, $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ -ТГФ и $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ -диглим путём определения растворимости в широком интервале температур с одновременным определением состава кристаллизующихся твёрдых фаз.

Система $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ -диглим (рисунок 1.5a). Политерма растворимости $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ -диглим состоит из 4-х ветвей. Первая ветвь отвечает кристаллизации чистого диглима, а последующие кристаллизации окта-, тетра- и дисольватов алюмогидрида кальция. Соединения $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 8\text{ДГ}$ и $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 4\text{ДГ}$ плавятся инконгруэнтно при 7,5 и 80°C соответственно [141].

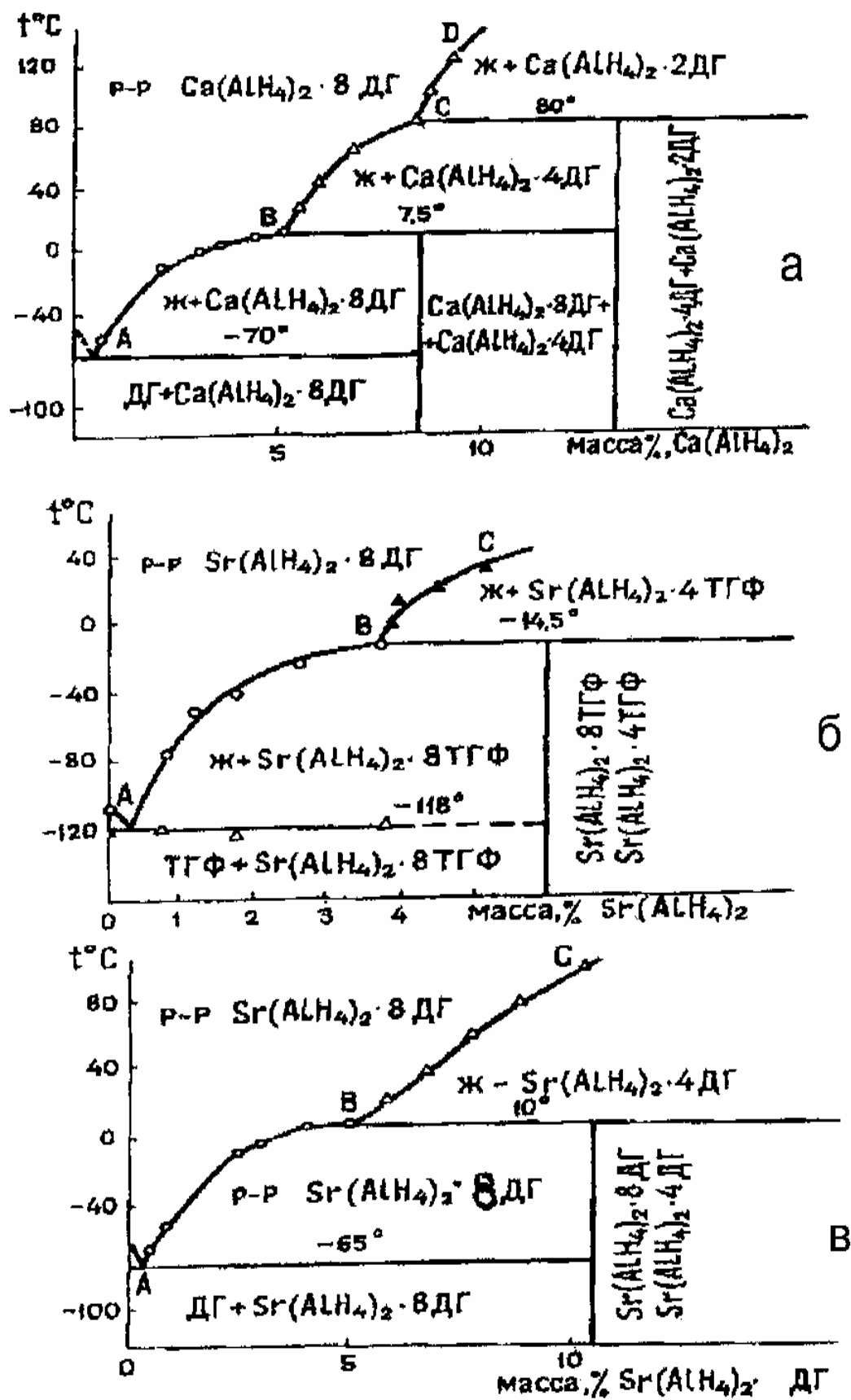


Рисунок 1.5 - Диаграмма растворимости $\text{M}(\text{AlH}_4)_2\text{-L}$,
где $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $\text{L} = \text{ТГФ}$, диглим

Система $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ -ТГФ (рисунок 1.5б). Значения растворимости $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ в ТГФ для всего интервала (-120+140°C) получены в области -120-14,5°C визуально-политермическим, при -14,5+40°C изотермическим методом. Имеются области кристаллизации окта- и тетрасольватов. Линия солидуса построена по данным дифференциально-термического анализа [142].

Система $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ -диглим (рисунок 1.5в). Ветвь политермы растворимости на участке 0-0,5 мас% отвечает кристаллизации диглима. Ветвь АВ в интервале 0,5-5 мас% $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ ограничивает область кристаллизации октасольвата $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 8\text{ДГ}$, инконгруэнтно плавящегося при 10°C с переходом в тетрасольват. Политерма однотипна с полученной для системы $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ -ТГФ [143].

В работах [144-146] изучены фазовые равновесия тройных систем с участием алюмогидридов щёлочноземельных металлов.

В [101] сняты ИК- и ЯМР-спектры алюмогидридов кальция и стронция. В растворах имеются две очень сильные полосы: одна в области 1705-1830 см^{-1} валентных Al-H, другая - в области 810 и 793 см^{-1} деформационных Al-H колебаний. В ТГФ-растворах $\nu\text{Al-H}$ несколько сдвинуты в более высокочастотную область сравнительно с растворами в диглиме. Одинаковое положение полос, отвечающих Al-H колебаниям в спектрах алюмогидридов, указывает на одинаковое состояние AlH_4 -группы в их растворах [101].

Спектры твёрдых веществ заметно отличаются от спектров растворов. Можно заметить различия при переходе от кальция к стронцию, а также при изменении степени сольватации. С увеличением сольватации $\text{M}(\text{AlH}_4)_2$ имеется явный сдвиг в низкочастотную область полосы валентных $\nu\text{Al-H}$ колебаний. Так для $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 2\text{ТГФ}$ $\nu_{\text{Al-H}}$ наблюдается при 1820 см^{-1} , а для $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 4\text{ТГФ}$ при 1622 см^{-1} . Это, по-видимому, следует связывать с увеличением координации кальция и ионности связи в $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 4\text{ТГФ}$. Отсутствие расщепления валентной Al-H полосы поглощения

$\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 4\text{ТГФ}$ указывает на эквивалентность водородных атомов в AlH_4 -группе и также согласуется с ионной моделью. В $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 2\text{ТГФ}$ наоборот, в связи с уменьшением координации кальция, возможно увеличение вклада мостиковой связи.

Колебания $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ в ТГФ, связанном с алюмогидридом, сдвинуты в низкочастотную область от 912 до 880 см^{-1} , что указывает на прочность ТГФ-сольватов $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$.

Сняты ЯМР-спектры на ядрах ^{27}Al , ТГФ и диглимовых растворов алюмогидридов кальция и стронция при 34°C (рисунок 1.6). Спектры представляют собой квинтет с относительной интенсивностью пиков $1:4:6:4:1$.

Константа спин-спинового взаимодействия (КССВ) не зависит от растворителя и катиона. Спектры характеризуют взаимодействие атома алюминия и четырёх связанных с ним атомов водорода, показывают эквивалентность всех протонов в растворах и симметричную тетраэдрическую структуру AlH_4 -иона.

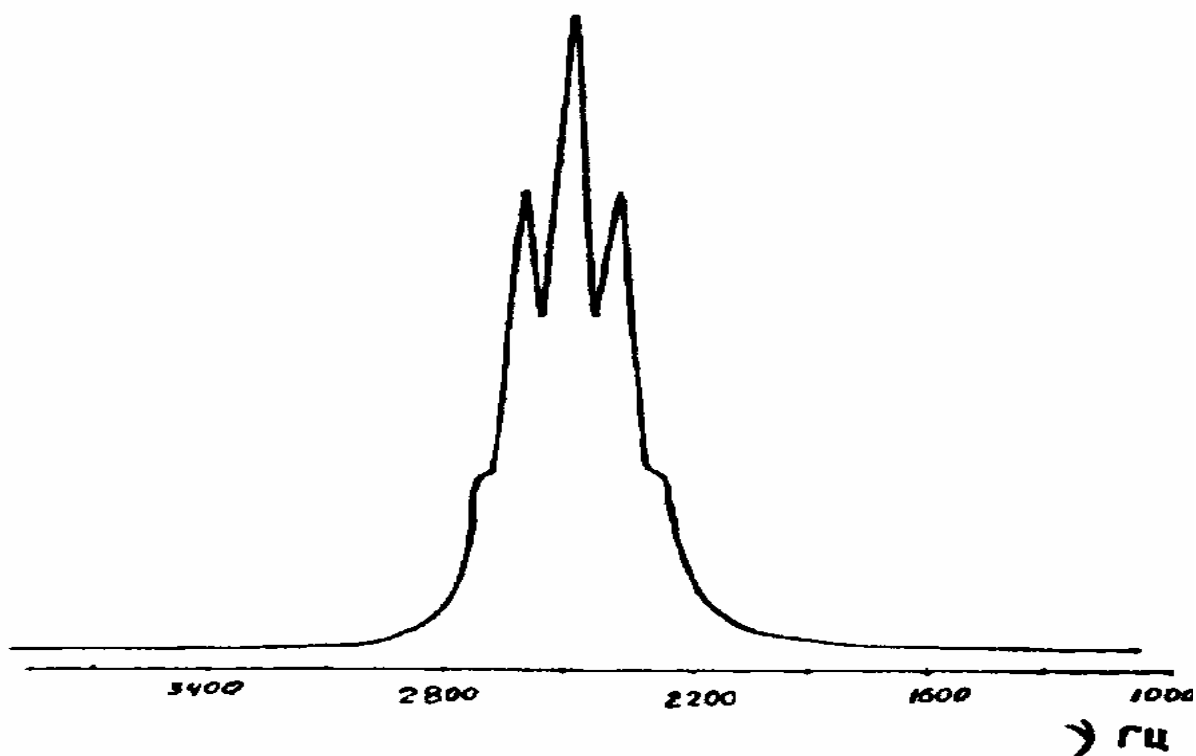
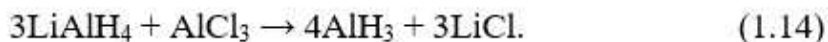


Рисунок 1.6 - Спектр ЯМР ^{27}Al $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ в ТГФ

1.6. Синтез и свойства гидроксида алюминия

Гидрид алюминия впервые был получен взаимодействием алюмогидрида лития с хлоридом алюминия по реакции:

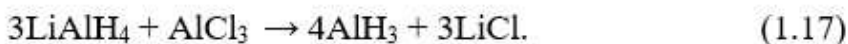


Указанная реакция является главным источником получения гидроксида алюминия.

Гидрид алюминия является промежуточным соединением при образовании алюмогидрида лития:



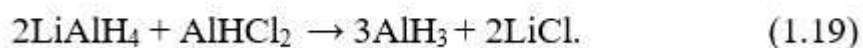
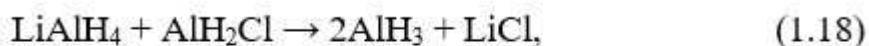
и образуется при взаимодействии алюмогидрида лития с хлористым алюминием:



Эфирный раствор гидроксида алюминия нестабилен, из него быстро кристаллизуется нерастворимый в эфире сольват $\text{AlH}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$. При нагревании в вакууме удалить эфир из сольвата полностью не удаётся. В соответствии с условиями вакуумной сушки, полученные твёрдые продукты содержат до 6 молей гидроксида алюминия на 1 моль эфира. Малосольватированный гидрид алюминия может быть также осаждён из эфирного раствора пентаном или лигроином.

Реакция (1.17), открытая Финхольтом, Бондом и Шлезингером в 1947 г., является главным источником получения эфирных растворов гидроксида алюминия. Позднее эта реакция послужила основой для разработки способов получения несольватированного гидроксида алюминия. Ряд способов опубликован в открытой печати в 1974-76 гг.

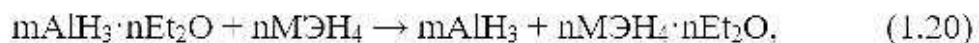
В зависимости от количественного соотношения реагентов реакция (1.17) может привести также к образованию хлораланов AlH_2Cl или AlHCl_2 [147]. Хлоралан взаимодействует с алюмогидридом лития в эфире с образованием гидроксида алюминия [148]:



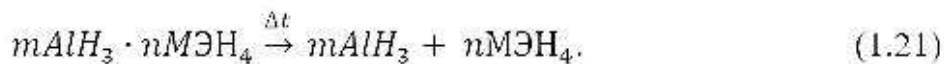
В Советском Союзе впервые несольватированный гидрид алюминия получен Л.И. Захаркиным и В.В. Гавриленко [149]. Первоначально их способ состоял в получении раствора гидрида алюминия по реакции (1.17) в смеси диэтилового и дибутилового эфиров при -30°C и последующей отгонке растворителя в высоком вакууме. Затем авторы получили AlH_3 в эфир-ароматической среде с применением высокотемпературной кристаллизации [150-153].

Дальнейшее развитие эти исследования получили в совместных работах Института элементоорганических соединений (ИНЭОС) и Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ) АН СССР, Центрального научно-исследовательского института химии и механики Министерства машиностроения (ЦНИИХМ ММ СССР). Был разработан метод получения несольватированного гидрида алюминия, отличающийся более высокой воспроизводимостью и позволяющий синтезировать препараты наиболее устойчивой гексагональной модификации высокой плотности $d=1,47 \text{ г/см}^3$ и высокой термической стабильности [154]. В основе получения несольватированного гидрида алюминия заложены общие принципы десольватации:

- вытеснение легколетучего, относительно полярного растворителя – эфира, высококипящим неполярным растворителем (бензол, толуол);
- кристаллизация гидрида алюминия из разбавленных растворов при кипячении в присутствии специальных добавок, LiAlH_4 и LiBH_4 , которые, по-видимому, выполняют роль комплексообразующих лигандов, способных отторгать эфир:



Et_2O – диэтиловый эфир; $Э=В, Al$; $M=Li, Na$, а при повышении температуры могут отщепляться из образованных комплексов, высвобождая фрагменты AlH_3 , отлагающиеся на гранях растущего кристалла (AlH_3):



Технологически перспективными оказались способы получения гидрида алюминия через хлоропроизводные [147, 148] и с осуществлением бессолеватной кристаллизации [155].

Особый интерес представляет «кинетический метод», а также предложенная ИНЭОС АН СССР замена модификатора кристаллизации – борогидрида лития – галогенидами бора в принятом способе синтеза гидрида алюминия [159, 160]. Высокое качество гидрида алюминия достигнуто также при его кристаллизации из комплексных соединений и в ряде других способов [158-163].

В «хлоралановом» способе используют избыток $AlCl_3$ до 30% и получают эфир-толуольный раствор эфиратов гидрида алюминия и монохлоралана [147, 148].

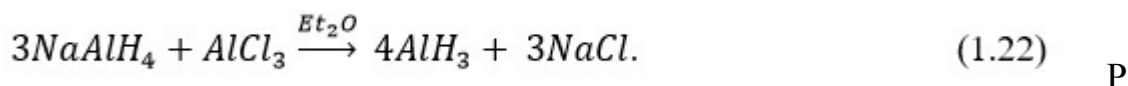
Комплекс исследований, выполненных Институтом геологии и геофизики СО АН СССР, позволил предложить так называемые гомогенный- и кинетический способы получения гидрида алюминия. В гомогенном способе в процессе непрерывной кристаллизации AlH_3 регулируют скорость удаления эфира.

В кинетическом способе получают суспензию диэтилэфирата гидрида алюминия с хлористым литием по Шлезингеру. Затем, путём регулируемого введения этой суспензии в горячий толуол, в присутствии $LiAlH_4$ осуществляют десольватацию эфирата и кристаллизацию несольватированного гидрида алюминия.

Кинетическим способом получают мелкий (до 20 м), весьма однородный монокристаллический продукт с малодефектной поверхностью кристаллов AlH_3 .

У.М. Мирсаидовым и сотрудниками предпринято изучение взаимодействия LiAlH_4 с хлористым водородом как возможного источника получения AlH_3 в среде сольватирующего и смешанного растворителя (диэтиловый эфир – Et_2O , тетрагидрофуран – ТГФ, диглим, эфир-толуол). Предварительно определена растворимость газообразного HCl в указанных растворителях. Найденные значения растворимости при 25°C в Et_2O – 25,8 мас%, в толуоле – только 1,3 мас% [168, 16].

При синтезе AlH_3 через NaAlH_4 достигается уменьшение влияния хлора на процесс, ввиду практической нерастворимости хлорида натрия в эфире:



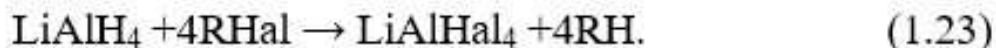
реакцию проводят с кавитационным перемешиванием, в остальном повторяют методику синтеза через LiAlH_4 . К взвеси NaAlH_4 в эфир-толуоле 1:1 при 40-60°C приливают раствор AlCl_3 в мольном отношении от $\text{NaAlH}_4 : \text{AlCl}_3 = 9:1$ до 2:1; при объёме растворителя 500 мл. По окончании совмещения реагентов смесь непрерывно перемешивают еще 2-3 часа. Из послереакционного раствора выкристаллизовывают AlH_3 .

Получение AlH_3 взаимодействием Na_3AlH_6 и AlCl_3 представляет определённый интерес: в молекуле гексагидridoалюмината, как и в NaAlH_4 , уже заключён AlH_3 [169].

У.М. Мирсаидовым и сотр. [170] изучено превращения алюмогидридов лития, натрия, кальция и стронция при воздействии хлористых алкила, октила, бензила и бромистого бутила с получением гидроксида алюминия.

К раствору галоидпроизводного углеводорода при перемешивании добавляют раствор или суспензию алюмогидрида металла при 40°C. Наблюдают выделение мелкокристаллического осадка галогенида щелочного

металла. Признаком взаимодействия является также исчезновение запаха галоидного алкила и слабое разогревание реакционной массы.



Р.Ф. Гатиной и др. [171] осуществлена прямая кристаллизация гидрида алюминия в одну стадию взаимодействием гидрида лития с хлоридом алюминия в эфирно-толуольной среде 60-100°C и отгонке растворителя. Обнаружено, что выбранные условия синтеза являются жёсткими для получения несольватированного кристаллического гидрида алюминия с хорошими эксплуатационными характеристиками, однако впервые установлена возможность получения несольватированного гидрида алюминия, минуя самостоятельную стадию получения алюмогидрида лития.

Сотрудники Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан создали физико-химические основы управления процессами синтеза и кристаллизации гидрида алюминия путём хлоргидридного обмена: [172-180]

1) На основании физико-химического анализа при изучении химического и фазового превращений компонентов послереакционной массы взаимодействия AlCl_3 с LiAlH_4 или LiH , а также модельных смесей установлены изменения состава сольвата гидрида алюминия при нагревании от 25 до 60°C в равновесных условиях, обнаружено химическое взаимодействие $\text{AlH}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и хлорида лития с образованием комплекса $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiCl} \cdot \text{Et}_2\text{O}$, что сопровождается явлением загустения массы при 56-60°C.

2) Изучено влияние температуры, концентрации эфира, содержания AlH_3 , других параметров и их сочетаний на морфологию кристаллов гидрида алюминия в одностадийном (хлоргидридный обмен AlCl_3 с LiH) и в кинетическом способах (обмен AlCl_3 с LiAlH_4). Установлено, что главным условием получения крупнокристаллического несольватированного AlH_3

гексагональной модификации является повышенное содержание LiCl в реакционной массе, что достигается только в одностадийном синтезе, при соотношении $\text{AlH}_3 : \text{LiCl} = 1:3$.

Выявлено два способа кристаллизации несольватированного гидрида алюминия:

- из раствора в условиях значительных пересыщений, когда AlH_3 связан в высокорастворимый комплекс $\text{LiAlH}_4 \cdot n\text{AlH}_3$;

- в отсутствие пересыщения через твёрдую фазу малорастворимого комплекса $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiCl} \cdot n\text{Et}_2\text{O}$, когда обеспечиваются условия образования малого числа зародышей и равномерного роста кристаллов несольватированного гидрида алюминия. При этом образование хлоргидридного комплекса является главным критерием получения монокристаллического гидрида алюминия.

Предложен эффективный одностадийный (совмещённый) литиевый способ получения гидрида алюминия прямым взаимодействием гидрида лития и хлорида алюминия в эфирно-толуольной среде при 25-60°C с последующей ступенчатой десольватацией и кристаллизацией. Выход 80-90, содержание хлора 0,01-0,2%, термостабильность $\tau_{80}^{0,5 \text{ часа}}$ – 40-80 часов, кристаллы однородные, размером 50-80 мкм [171].

Проведены промышленные испытания одностадийного способа получения гидрида алюминия. Получен несольватированный гидрид алюминия, по ряду параметров отвечающий требованиям технологических условий. Показано, что способ перспективен для создания ресурсосберегающей технологии получения гидрида алюминия [171].

1.7. Свойства гидрида алюминия

В работах и монографиях [100,101,172] описаны физико-химические характеристики сольватированного AlH_3 , строение комплексов гидрида алюминия, некоторые термодинамические константы производных гидрида алюминия. К.Н.Семененко, Б.М. Булычев и другие подробно изучили системы с участием гидрида алюминия, синтезировали ряд координационных соединений гидрида алюминия, изучили их свойства и протонные спектры. [181,182]

На термограмме сольватированного гидрида алюминия при температуре $100-130^\circ\text{C}$ фиксируется экзотермический эффект, соответствующий разложению эфира. При небольшом содержании эфира в образце вслед за экзотермическим эффектом в том же интервале температур фиксируется эндотермический эффект, соответствующий разложению гидрида алюминия на элементы [101,171].

Физико-химические свойства несольватированного гидрида алюминия сильно отличаются от свойств сольвата. В настоящее время установлено существование многих кристаллических форм несольватированного гидрида алюминия, из которых наиболее изучены гексагональная и ромбическая. Идентифицированы также кубическая форма и две модификации низших сингоний. Рентгеновский анализ кристаллов гексагональной модификации даёт следующие параметры элементарной ячейки: $a=4,45\div 4,46 \text{ \AA}$ и $c=11,83\div 11,84 \text{ \AA}$. Рассчитанная рентгеновская плотность образцов гексагональной модификации лежит в пределах $1,47-1,48 \text{ г/см}^3$ [183,184].

В таблице 1.2 приведены кристаллографические параметры основных модификаций гидрида алюминия.

Таблица 1.2 - Кристаллические модификации AlH_3

	Параметры элементарной ячейки			Z	D, рас. г/см ³	Литература
	a	b	c			
Кубическая (γ)	9,04	-	-	16	1,22	183
Кубическая	8,38	-	-	-	1,52	183,184
Гексагональная (α)	4,45	-	11,81	6	1,47	184
Гексагональная	2,9	-	4,55	-	-	184
Гексагональная (II)	8,04	-	12,58	-	-	183,184
Гексагональная (III)	6,56	-	10,61	-	-	101,184
Ромбическая	3,18	-	1,56	-	-	101,184
Ромбическая	5,32	7,31	5,82	6	1,31	101,184
Ромбическая	6,91	5,02	6,73	6	1,26	101,171
Ромбическая	6,62	6,48	5,62	6	1,24	101,171

На термограмме гексагональной модификации несольватированного гидрида алюминия фиксируется эндотермический эффект в области 170-190°C, отвечающий разложению продукта [101,185]. На некоторых термограммах эндотермическому эффекту предшествует небольшой экзотермический эффект, наличие которого объясняется присутствием сорбированного на поверхности образцов небольшого количества кислорода. Переход ромбической модификации в гексагональную протекает при кратковременном нагревании образца и фиксируется на термограмме экзотермическим эффектом в интервале 110-120°C. Наличие перехода подтверждено рентгеновским анализом.

Стандартная свободная энергия Гиббса образования гидрида алюминия имеет положительное значение $\Delta G^\circ = 11,11 \pm 0,23$ ккал/моль; энтальпия образования $\Delta H^\circ = -2,73 \pm 0,2$ ккал/моль.

В работе [186] микрокалориметрическим способом измерена теплота термического разложения гидрида алюминия при температуре 102°C. На основании полученной величины по теплоёмкости алюминия рассчитана стандартная теплота образования гидрида алюминия гексагональной модификации $\Delta H = -2,73 \pm 0,05$ ккал/моль.

1.8. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы

Представленный литературный обзор позволяет оценить проблематику химии важнейших классов комплексных гидридных соединений – боро- и алюмогидридов металлов и гидрида алюминия.

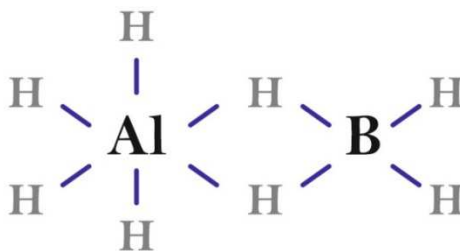
Синтез борогидридов металлов параллельно с алюмогидридами металлов представляется закономерным и целесообразным прежде всего потому, что бор и алюминий являются аналогами IIIA группы элементов, простейший гидрид которой ЭН_3 обладает практически уникальной способностью к присоединению гидрид-иона H^- с образованием анионов (алюмо- и борогидридных групп). При этом бор является наиболее сильным акцептором, что определяет наибольшую устойчивость BH_4^- -группы.

Таким образом, MBH_4 представляется удобной моделью для изучения свойств менее стабильных AlH_4^- .

Сходство алюмо- и борогидридных групп проявляется в тетраэдрическом строении и ряде реакций с их участием, основанных на ионном и гетеролитическом равновесиях:



И боро- и алюмогидридные группы способны присоединяться по ионному и ковалентному типу, однако, AlH_4 -группа имеет в значительной степени более ионный характер. В отличие от BH_4 -группы, AlH_4 -группа является координативно ненасыщенной и способна к расширению координационной сферы от 4 до 6. Это обусловлено энергетической доступностью вакантных d-орбиталей атома алюминия по сравнению с атомом бора. Эта особенность алюминия проявляется и в существовании открытых Вибергом бор-алюминиевых комплексов с мостиковыми фрагментами:

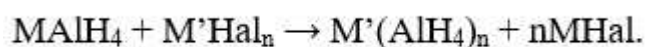


Присутствие подобных соединений со смешанными лигандами также подтверждает целесообразность параллельного исследования и рассмотрения алюмо- и борогидридов.

Изучение химии и идентификация этих еще неизученных соединений представляет большой интерес. Это подтверждает целесообразность параллельного рассмотрения и исследования обоих классов водородных соединений – алюмо- и борогидридов металлов.

В целом по стабильности алюмогидриды уступают борогидридам, при проведении прямого синтеза содержат примеси непрореагировавшего щелочного металла и его гидроксида, что чрезвычайно осложняет экстракцию чистых алюмогидридов, особенно тяжёлых щелочных металлов – калия, рубидия и цезия.

Прямой синтез алюмогидридов щёлочноземельных и переходных металлов не осуществлён. Известные возможности для получения алюмогидридов IIА группы и переходных металлов открывают обменные реакции щелочных алюмогидридов и соответствующих галогенидов:



До настоящего времени это взаимодействие было ключевым в синтезе алюмогидридов металлов. Однако обменное взаимодействие, как правило, весьма ограничено из-за узкого набора растворителей и прочной сольватации продуктов. Кроме простых гидридов металлов IA группы, превращение бинарных гидридов других элементов M^nH_n изучено недостаточно.

Хотя способы получения гидроксида алюминия через алюмогидрид лития и отчасти натрия детально разработаны, задача использования в технологии

гидрида алюминия дешёвых гидридов натрия и кальция и в перспективе – магния, к началу настоящей работы была очень далека от решения. Это связано со слабой изученностью реакций этих гидридов.

Поэтому нами разработан механохимический метод синтеза AlH_3 через смесь NaNH_2 и CaH_2 и составлен программированный синтез через указанные бинарные гидриды.

Анализ литературного обзора показывает, что боро- и алюмогидриды металлов являются основными источниками для получения гидрида алюминия. Борогидрид лития LiBH_4 использовался как модификатор при синтезе AlH_3 в производстве.

В литературном обзоре приведены общие свойства борогидридов металлов, синтез и свойства борогидридов d- и f-элементов. В разделе, посвящённом алюмогидридам металлов, описаны синтез и физико-химические свойства алюмогидридов щелочных и щёлочноземельных металлов, как наиболее устойчивые комплексные гидриды.

В обзоре особое место занимает раздел, посвящённый синтезу и свойствам гидрида алюминия. В этом разделе подробно описаны различные методы синтеза AlH_3 : традиционный метод, хлоралановый метод, получение гидрида алюминия через хлорпроизводные углеводороды. Кроме того, описан перспективный одностадийный метод [171].

Показано преимущество разработанного в Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан хлорбензильного метода получения AlH_3 . [101].

Исходя из вышеизложенного, в настоящей работе предложен синтез боро- и алюмогидридов щелочных металлов доступным методом через боросиликатные и алюмосиликатные руды. Разработаны принципиальные технологические схемы получения исходных хлоридов бора и алюминия с последующим получением боро- и алюмогидридов щелочных металлов.

Разработан механохимический метод синтеза гидрида алюминия через дешёвые бинарные гидриды натрия и кальция. Составлен программированный синтез AlH_3 через смеси NaNH_2 и CaH_2 .

Таким образом, задачами настоящей работы являются:

- синтез боро- и алюмогидридов металлов перспективным методом через: руда $\rightarrow$ хлориды $\rightarrow$ бинарные гидриды, борогидриды и алюмогидриды $\rightarrow$ гидрид алюминия;
- установлены оптимальные условия получения хлоридов бора и алюминия в среде органических растворителей;
- синтез гидрида алюминия механохимическим методом через NaNH_2 и CaH_2 ;
- изучены физико-химические свойства некоторых комплексных гидридов – MAlH_4 .
- термодинамическая оценка процессов получения MBH_4 и MAlH_4 .

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

2.1. Получение трёххлористого бора из боросиликатных руд [8-А]

С целью получения BCl_3 из боросиликатных руд – данбурита Ак-Архара нами собрана установка для хлорирования сырья. На рисунке 2.1 представлена установка удаления из боросиликатных руд соединений железа и получения эфирата BCl_3 .

Процесс хлорирования состоит из двух этапов, на первом этапе проводится хлорирование при $400\text{-}500^\circ\text{C}$ с целью удаления железосодержащих соединений. Перед хлорированием исходное сырьё подвергали обжигу при $600\text{-}700^\circ\text{C}$, затем руду помещали в реактор для хлорирования.

На исходном сырье и концентратах изучали процесс хлорирования природных боросодержащих руд-данбуритов.

Для изучения процесса хлорирования приведена схема установки на рисунке 2.1.

Газообразный хлор подавался из баллона (1) через осушительные склянки (2, 3). Реометром (4), предварительно отградуированным по сухому хлору, осуществлялась регулировка подачи хлора.

В реактор загружалась навеска концентрата или исходного данбурита, между двумя асбестовыми прокладками. В электрическую печь сопротивления (8) помещался реактор (7). Температуру в печи и в зоне реакции измеряли термометром (9) и с помощью автотрансформатора регулировалась нагрузка электричества.

В нижнюю часть реактора (7) поступал газообразный хлор, проходя через навеску данбурита, вступал в реакцию с оксидами железа, которые входят в состав борного сырья. На выходе в холодной части реактора конденсировались продукты возгона. После реакции в поглотителях (12) улавливались отходящие газы с 10% раствором щелочи.

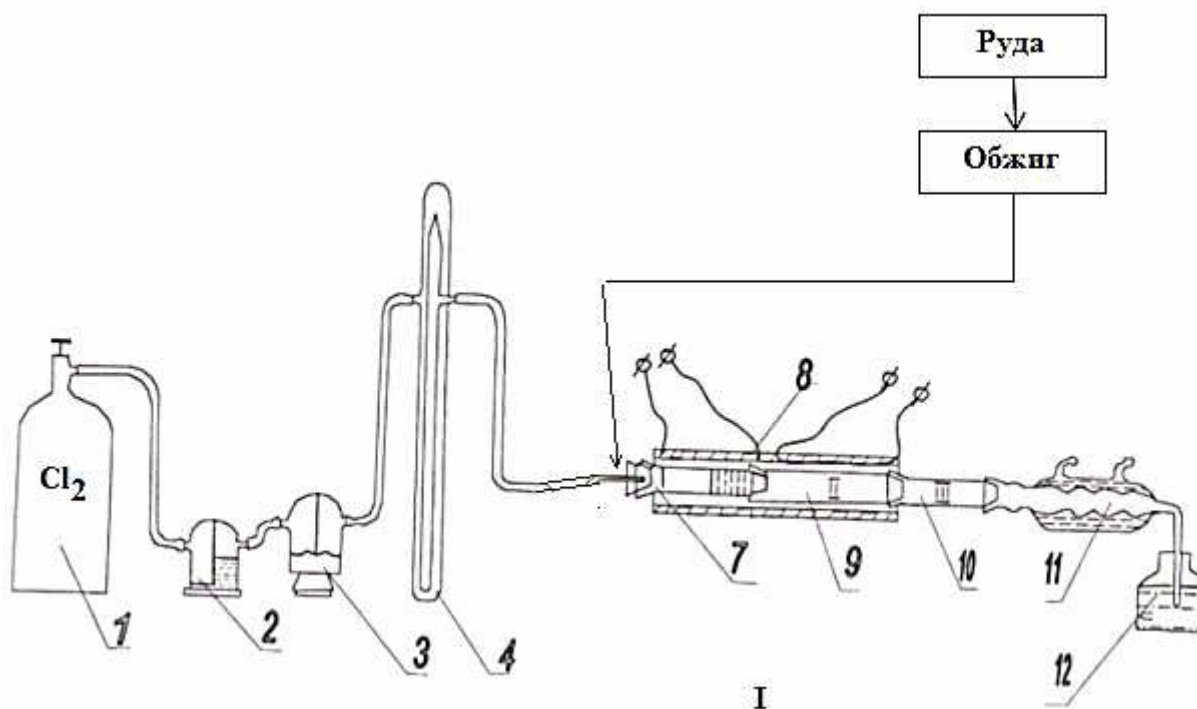


Рисунок 2.1 - Схема установки для изучения низкотемпературного хлорирования данбуритов месторождения Ак-Архар (1 – баллон с хлором; 2 – склянка Тищенко для жидких поглотителей ($\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.})$); 3 – склянка Тищенко для твёрдых поглотителей; 4 – реометр; 5 – руда; 6 – печь для обжига); 7 – реактор; 8 – электрическая печь; 9 – термопара; 10 – двухсекционная печь; 11 – холодильник; 12 – поглотитель с 10% раствором щелочи (NaOH))

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

В таблице 2.1 приводится химический состав исходного боросиликатного сырья, а на рисунке 2.2 – рентгенограмма исходного сырья.

Следуя РФА (рисунок 2.2), основными рудообразующими минералами породы данбурита являются: данбурит, аксинит, гидроборацит, датолит, гранат, монтмориллонит пироксены (или геденбергит), гидрослюда, кальцит

и кварц. Пустая порода представлена карбонатами кальция, гипсом, глинистыми минералами (монтмориллонит, гидрослюда) и кварцем.

Таблица 2.1 - Химический состав исходного данбурита месторождения Ак-Архар

Содержание, мас%	Компоненты																								
	10.4	B ₂ O ₃	59.8	SiO ₂	1.27	Al ₂ O ₃	2.2	Fe ₂ O ₃	1.39	FeO	19.6	CaO	0.75	MgO	0.15	TiO ₂	0.29	MnO	0.1	K ₂ O	0.03	Na ₂ O	0.11	P ₂ O ₅	3.91

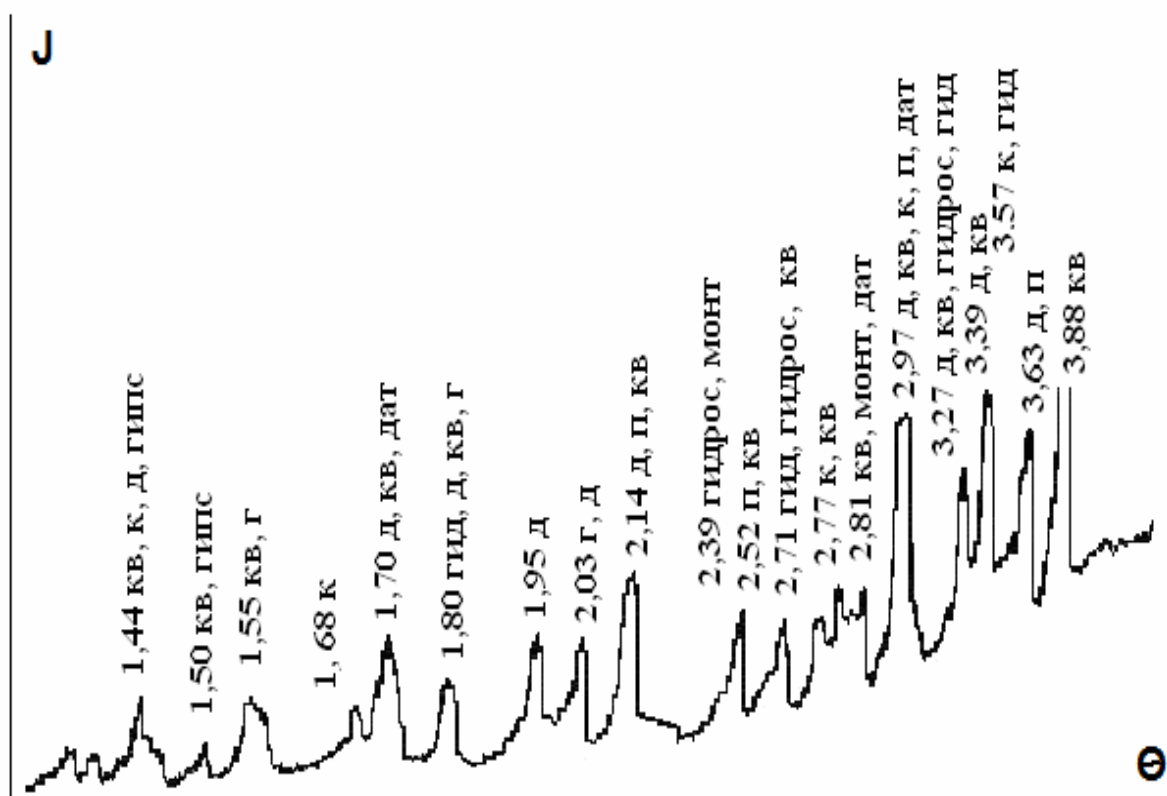


Рисунок 2.2 - Рентгенограмма исходного данбурита месторождения Ак-Архар: к – кальцит, г – гранат, кв – кварц, д – данбурит, а- аксинит, п – пироксены, дат - датолит, гидрос – гидрослюда, гид – гидроборацит, монт - монтмориллонит

На рисунке 2.3 показан процесс хлорирования оксидов железа в зависимости от времени, температуры хлорирования и содержания восстановителя.

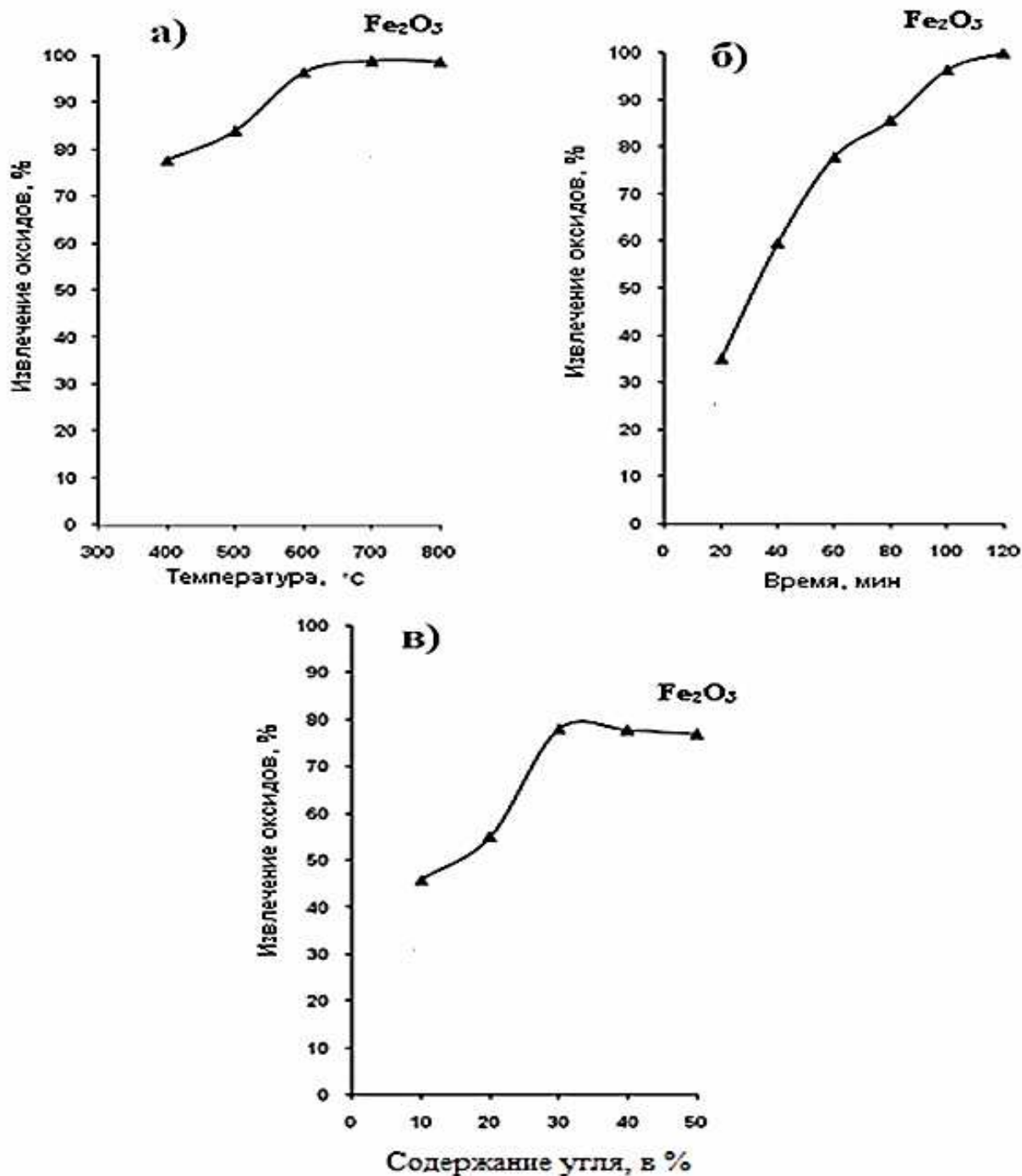


Рисунок 2.3 - Зависимость степени извлечения оксида Fe_2O_3 от температуры (а), продолжительности процесса (б) и содержания восстановителя (в) при хлорировании обожжённого борного сырья.

Как показано на рисунке 2.3, для процесса хлорирования обожжённого борного сырья с получением оксида Fe_2O_3 оптимальными параметрами являются: температура процесса - 600°C , содержание восстановителя в шихте 30%, длительность процесса – 110 мин.

После удаления ионов железа проводили 2 этап процесса хлорирования с целью получения BCl_3 . Для этого в схеме вместо поглотителя помещали сосуд с органическим растворителем (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран или диглим) и установка для получения трёххлористого бора состояла из следующих частей: баллон с хлором, склянка Тищенко для жидких поглотителей, реактор, термopара, холодильник, поглотитель с органическим растворителем.

Как известно, хлорид бора представляет собой бесцветную, подвижную (температура кипения 118°C), дымящуюся во влажном воздухе жидкость, которая гидролизуетcя водой, образуя борную и соляную кислоты.

Изучен процесс получения BCl_3 с среде органических растворителей.

Пример 1.

Борную руду (100 г) подвергали обжигу при 600°C в течение 1 часа, затем хлорировали в присутствии восстановителя – угля (30 г) в течение 120 мин для удаления ионов железа. После удаления ионов железа руду подвергали хлорированию при температуре 800°C в присутствии восстановителя – кокса (30 г). Получено 32,43 г BCl_3 в эфире. Выход – 92%.

Пример 2.

Борную руду (20 г) подвергали обжигу по условиям примера 1. Получено 6,22 г BCl_3 в тетрагидрофуране. Выход – 90%.

Пример 3.

Борная руда (200 г) подвергалась обжигу при 500°C в течение 1 часа и хлорировалась в шихте (60 г) за 60 минут. После удаления хлористого железа руду подвергали хлорированию в присутствии восстановителя при 800°C . Получено 70,50 г BCl_3 в диглиме.

Все опыты были проведены с обожжённой исходной борной рудой с содержанием B_2O_3 10,4% (таблица 2.1).

Для определения оптимальных параметров получения BCl_3 нами изучены зависимости степени извлечения трёххлористого бора от времени и температуры хлорирования, так же количества восстановителя. На рисунке 2.4. представлены результаты хлорирования в пересчёте на B_2O_3

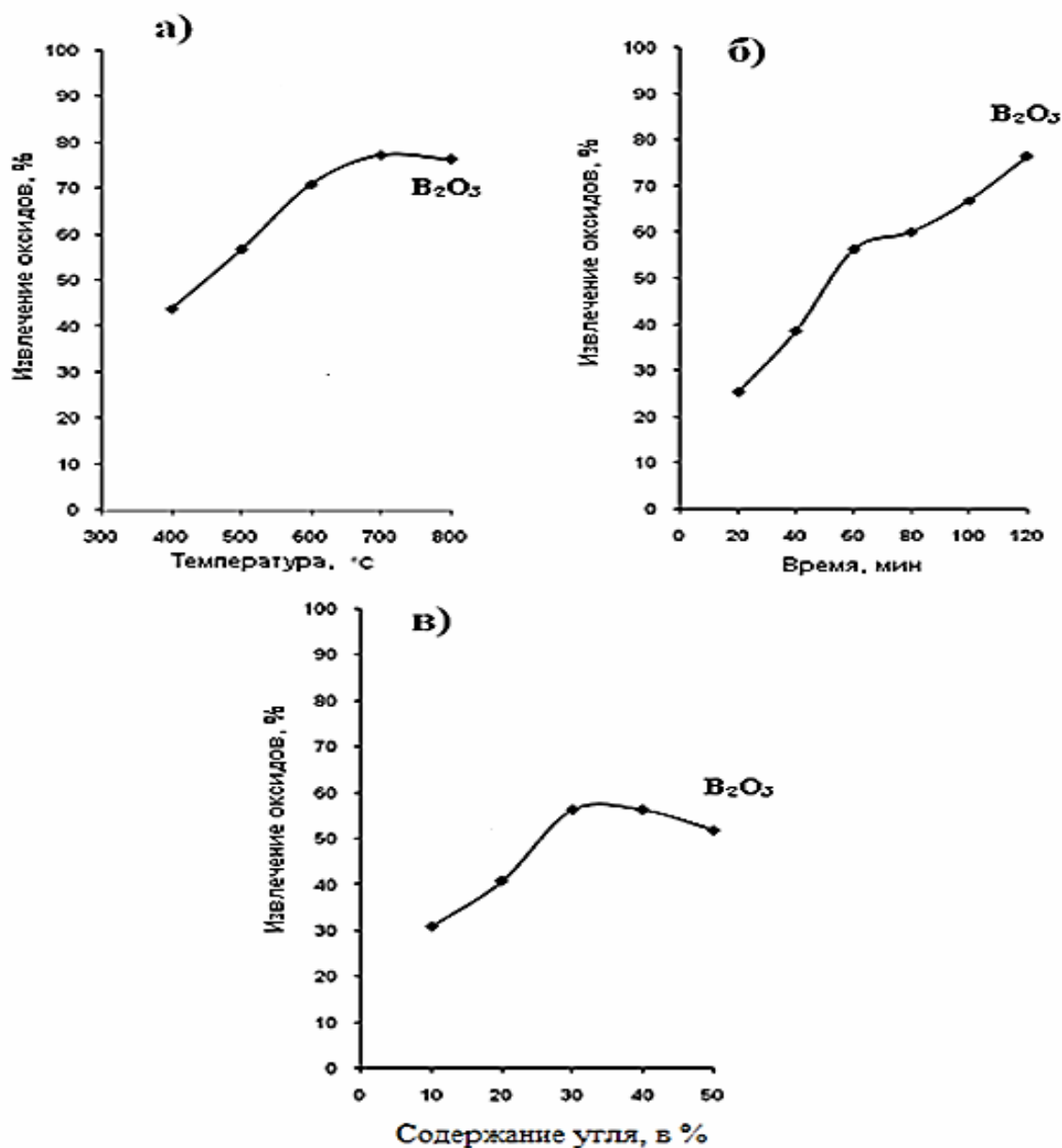


Рисунок 2.4 - Зависимость степени извлечения оксида B_2O_3 от температуры (а), продолжительности процесса (б) и содержания восстановителя (в) при хлорировании обожжённого борного сырья.

Как показано на рисунке 2.4, для процесса хлорирования обожжённого борного сырья с получением оксида B_2O_3 оптимальными параметрами являются: температура процесса – $900^{\circ}C$, длительность процесса – 100 мин, содержание восстановителя в шихте 30%.

2.2. Получение BCl_3 из боросиликатного концентрата[8-А]

Нами изучено хлорирование данбуритового концентрата с содержанием B_2O_3 более 17 мас% (таблица 2.2).

Таблица 2.2 - Химический состав данбуритового концентрата месторождения Ак-Архар.

Содержание, мас%	Компоненты												
	B_2O_3	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	TiO_2	MnO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	П.п.п
	17.41	46.8	2.45	2.67	1.68	23.6	0.75	0.15	0.29	0.1	0.03	0.11	3.56

Рентгенограмма данбуритового (боросиликатного) сырья представлена на рисунке 2.5.

Для данбуритового концентрата также изучены зависимости степеней извлечения оксида железа и оксида бора от температуры, длительности процесса и количества восстановителя (рисунки 2.6 и 2.7).

Как показано на рисунке 2.6, при продолжительности процесса хлорирования 60 минут, степень извлечения Fe_2O_3 - 98%, при этом температура хлорирования составляла $600^{\circ}C$, количество восстановителя – 30%. При длительности процесса 60 мин, температуре $800^{\circ}C$ и дозировке угля 30% степень извлечения B_2O_3 составляет более 80% (рисунок 2.7).

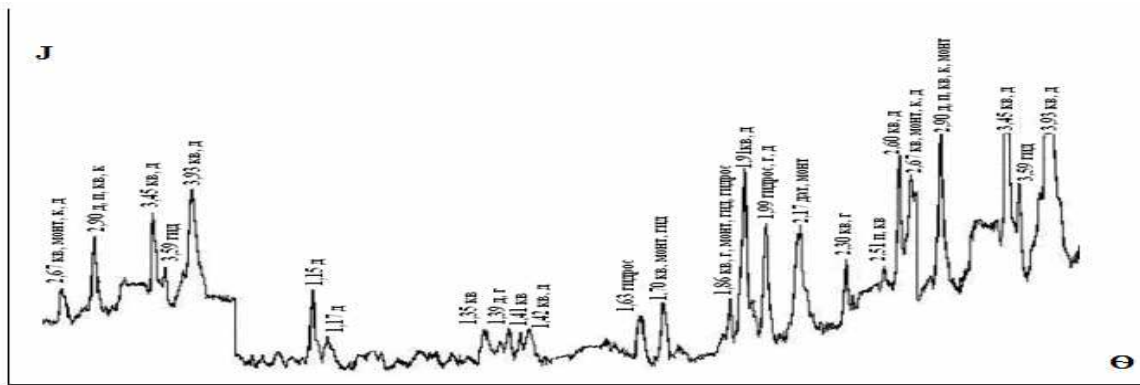


Рисунок 2.5 - Рентгенограмма концентрата данбурита после предварительного обжига: к – кальцит, г – гранат, кв – кварц, д – данбурит, дат – датолит, гидрос – гидрослюда, гид – гидроборацит, п – пироксены, монт – монтмориллонит.

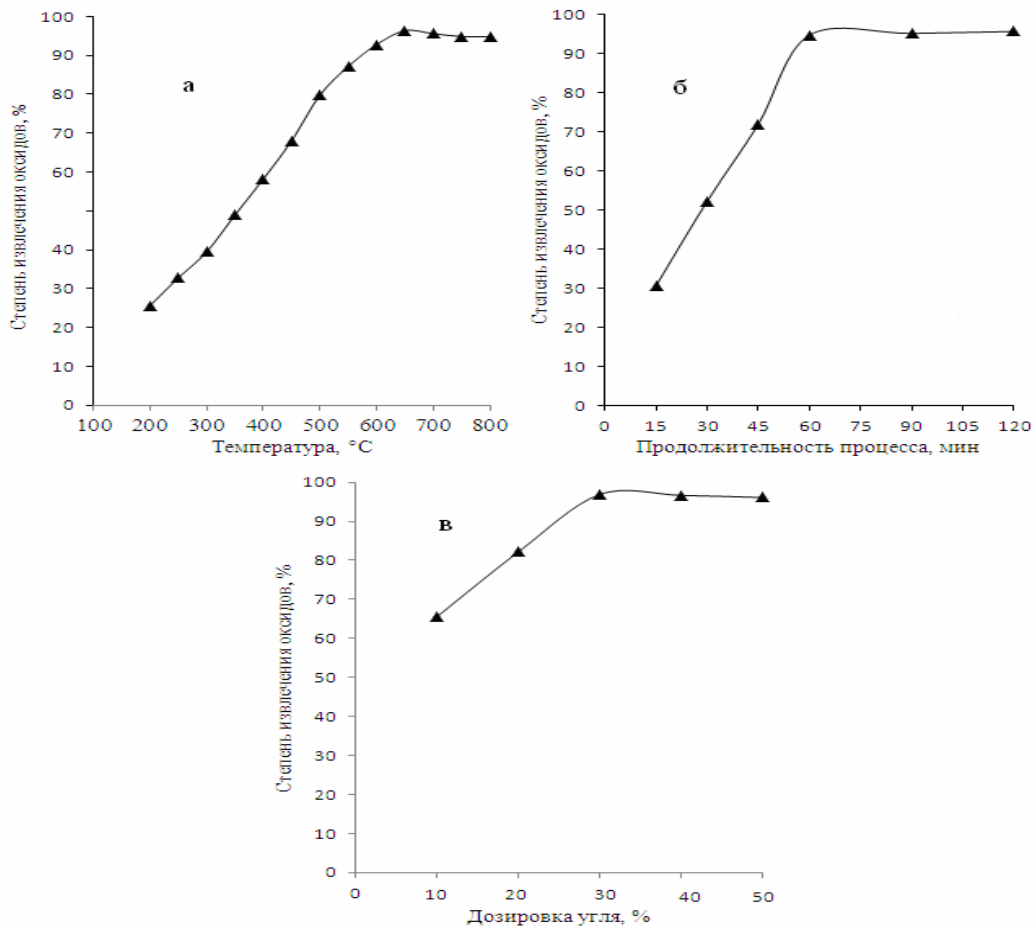


Рисунок 2.6 - Зависимость степени извлечения оксида Fe_2O_3 от температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации восстановителя (в) при хлорировании предварительно обожжённого концентрата данбурита.

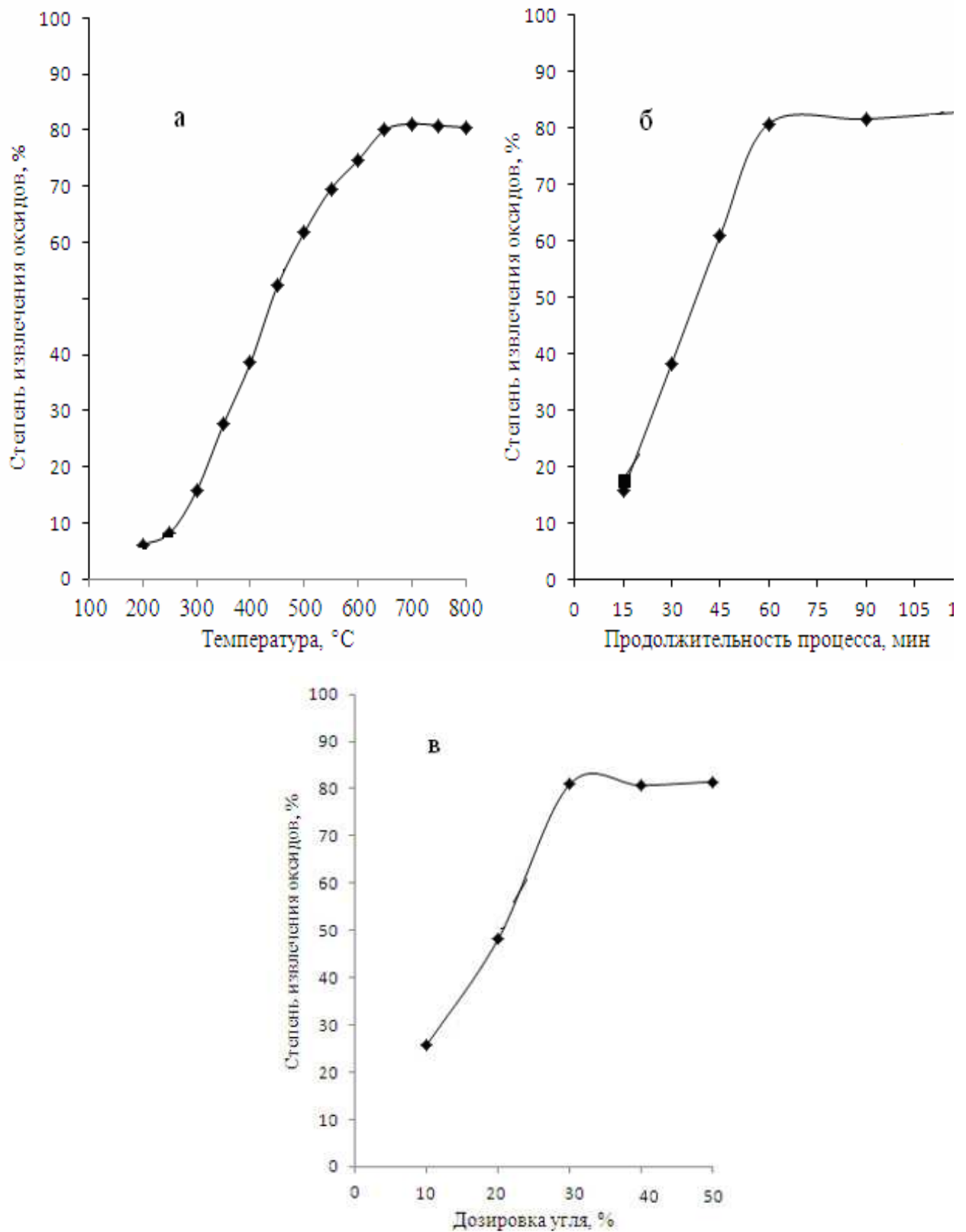


Рисунок 2.7 - Зависимость степени извлечения оксида V_2O_5 от температуры (а), продолжительности процесса (б) и концентрации восстановителя (в) при хлорировании предварительно обожжённого концентрата данбурита.

Пример. Данбуритовый концентрат (100 г) подвергали процессу хлорирования в течение 60 минут при температуре 800°C в присутствии восстановителя – кокса (30 г). Получено 52,6 г BCl_3 в эфире. Выход – 90%.

Таким образом, нами установлены условия получения раствора трёххлористого бора для синтеза борогидридов щелочных металлов.

2.3 Получение эфирата хлористого алюминия из аргиллитов и каолиновых глин [13-А]

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

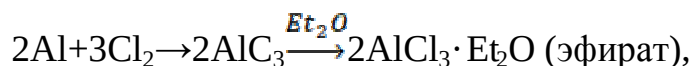
Как известно, эфират хлористого алюминия является ценным реагентом для многих процессов химической технологии (рисунок 2.8).



Рисунок 2.8 - Использование эфирата AlCl_3

Как видно из рисунка 2.8, эфират хлористого алюминия широко используется в различных реакциях. Особое значение $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ имеет для синтеза алюмогидрида лития по реакции $4\text{LiH} + \text{AlCl}_3 \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} \text{LiAlH}_4 + 3\text{LiCl}$.

Известно получение безводного эфирата хлористого алюминия непрерывным хлорированием металлического алюминия с последующим растворением в диэтиловом эфире по реакции:



а также эфират AlCl_3 получают взаимодействием раствора хлористого водорода в диэтиловом эфире с металлическим алюминием:



Безводный диэтиловый эфир насыщают газообразным хлористым водородом до 3-5 М/л и перемешивают в течение 2-4 ч с металлическим алюминием, взятом в избытке.

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

Процесс получения эфирата AlCl_3 проводится на модернизированной нами установке, представленной на рисунке 2.1.

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

В качестве примера можно использовать аргиллиты месторождения Чашма-Санг. В реактор помещаем 100 г аргиллитов и 30 г угля. Хлорирование проводим в соответствии с установкой (рисунок 2.1). При

температуре 800-1000°C в присутствии восстановителя возгоняется хлористый алюминий, который проходит через специальный фильтр и поглощается в диэтиловом эфире. Проведено также изучение хлорирования каолиновых глин месторождения Зидды по вышеуказанной методике.

Получение эфирата хлористого алюминия ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) выгодно отличается от других методов, так как $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ получают непосредственно взаимодействием хлора с алюмосиликатной рудой, предварительно удаляя из руды ионы железа. Эфирный раствор AlCl_3 был анализирован на содержание алюминия и хлора.

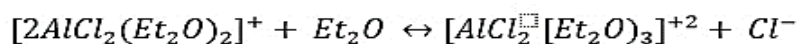
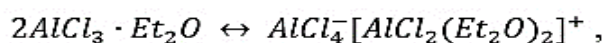
Таким образом, показан эффективный метод получения эфирата хлористого алюминия для получения алюмогидридов металлов и гидрида алюминия.

По указанной методике также получены растворы AlCl_3 в тетрагидрофуране и диглиме для получения алюмогидридов натрия и калия.

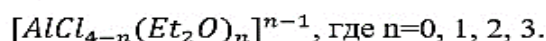
2.4. Некоторые свойства эфирата AlCl_3 [13-A]

Нами изучены некоторые свойства эфирата AlCl_3 . На рисунках 2.9 и 2.10 представлены ЯМР-спектры эфирата AlCl_3 и сольвата $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$. В спектре ЯМР²⁷ Al эфирного раствора хлорида алюминия с концентрацией 100 г/л (рисунок 2.9) наблюдается одиночный уширенный сигнал с х.с. 101,1 м.д., характерный для координационного числа алюминия =4, то есть в растворе существует комплекс $\text{AlCl}_3 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$. Следует заметить, что форма линии сигнала искажена, что свидетельствует о наложении еще и других сигналов. При понижении температуры происходит уширение линии с появлением некоторых других сигналов с х.с. 103,7; 100,0; 92,4 м.д. Появление этих сигналов свидетельствует о наличии частиц типа AlCl_4^- (103,0 м.д.); $\text{AlCl}(\text{Et}_2\text{O})_3$ (92,4 м.д.); $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (99,9 м.д.), то есть в растворе AlCl_3 в Et_2O

происходит частичное диспропорционирование:



или общей формулой:



В спектре ЯМР³⁵ Cl раствора AlCl_3 наблюдается широкая линия с х.с.=+22 м.д., свидетельствующая о наличии одного типа атомов хлора и существенно ионном характере связи Al-Cl. Ширина линии определяется, как квадрупольной релаксацией ^{35}Cl , так и участием атомов Cl^- в межмолекулярном обмене согласно приведённой выше схеме.

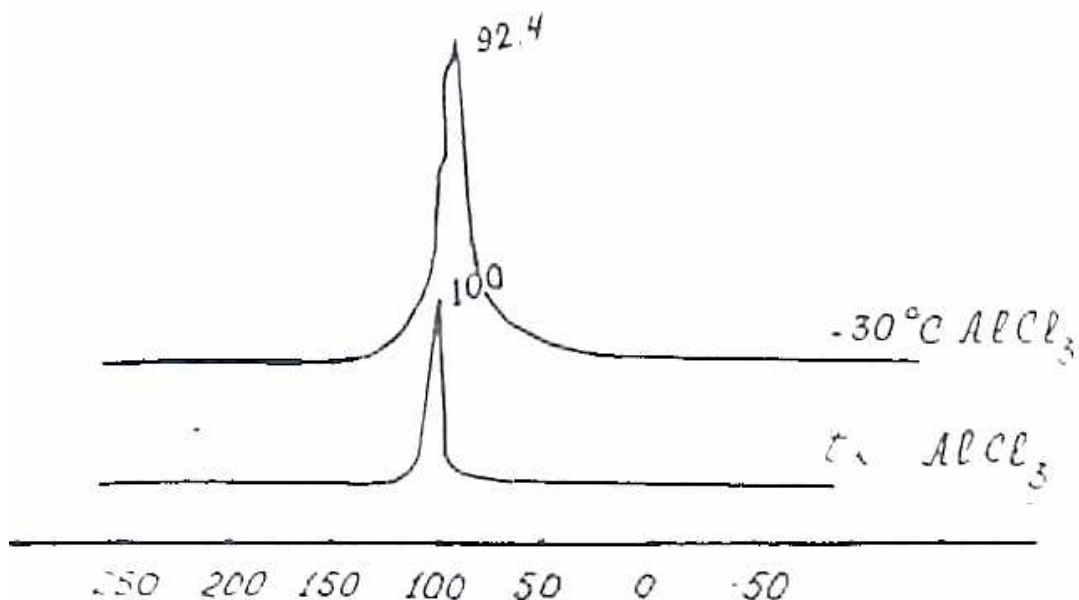


Рисунок 2.9 – Спектр ЯМР²⁷ Et_2O -растворов хлорида алюминия.

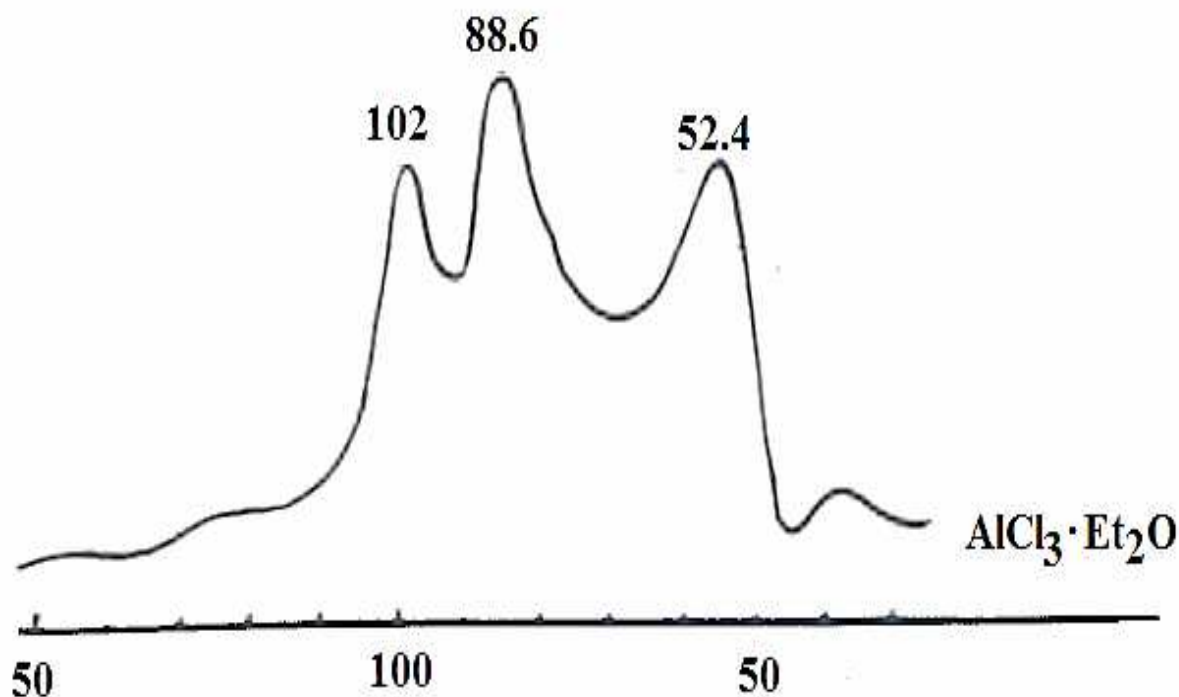


Рисунок 2.10 - Спектр ЯМР²⁷ Et_2O -сольватов хлорида алюминия.

2.5. Получение борогидрида лития

Для синтеза борогидрида лития необходимы эфираты трёххлористого бора – BCl_3 или эфираты трёхфтористого бора BF_3 , полученные по разработанной нами методике и гидрид лития.

Для синтеза борогидрида лития использовали лабораторную установку (рисунок 3.1 2.11).

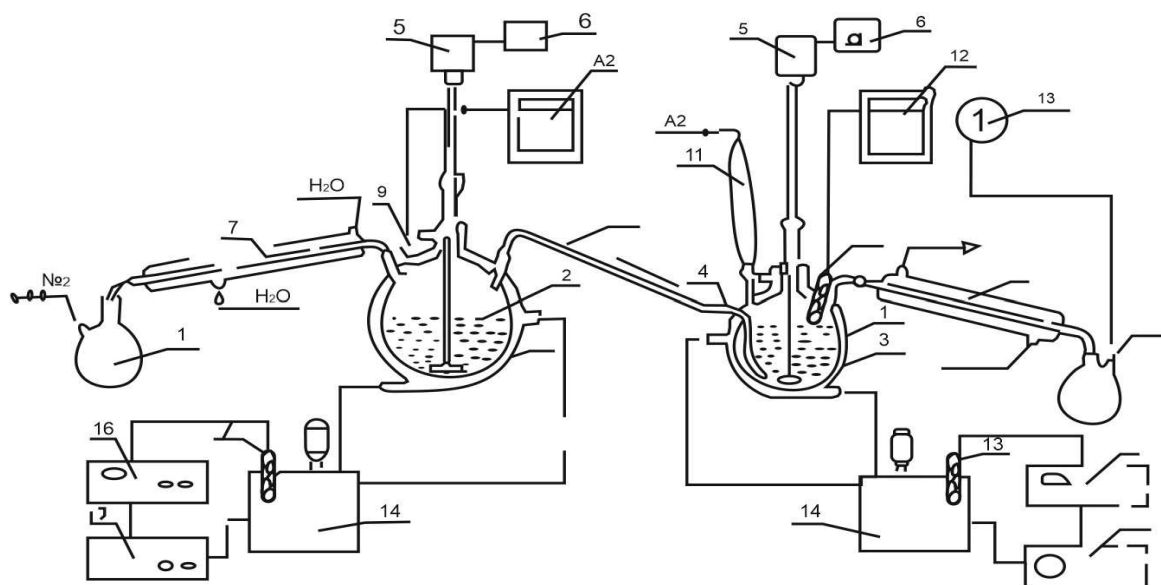
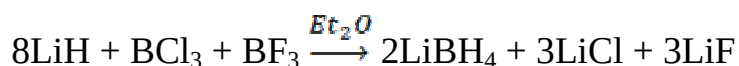


Рисунок 2 – Схема лабораторной установки для синтеза и кристаллизации гидроксида алюминия (1- реактор синтеза; 2 – кристаллизатор; 3 – рубашка; 4 – сифон; 5 – перемешивающее устройство; 6 – регулятор числа оборотов; 7 – прямой холодильник; 8- приёмная колба; 9 – термометр сопротивления; 10 – самопишущий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

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

Протекание реакции



обусловлено энергией сольватации LiBH_4 и благоприятными отношениями растворимости BCl_3 , BF_3 и LiBH_4 , хорошо растворимых в эфире.

Гидрид лития (х.ч.) анализировали на содержание гидридного водорода и лития. Чистота периода составляет более 98%.

Процесс синтеза и кристаллизации LiBH_4 осуществляли на экспериментальной установке, схема которой представлена на рисунке 2.11. Установка состоит из реактора (1) и кристаллизатора (2), представляющих собой четырёхгорлые колбы с рубашкой (3) для подачи теплоносителя. Реактор синтеза имеет сифон (4) для подачи LiBH_4 в кристаллизатор. Реактор и кристаллизатор снабжены устройством для перемешивания реагентов (5) с регулятором числа оборотов (6), прямым холодильником (7) с приёмной колбой (8) для конденсации эфира или эфир-толуола, малоинерционными термометрами сопротивления (9), подключёнными к самопишущему мосту КСМ-4 (10).

Комплектация синтеза раствора BCl_3 осуществлялась с помощью капельной воронки (11). Суспензия гидрида лития в эфире и инициатор синтеза LiBH_4 загружали заранее перед синтезом.

Для поддержания заданного температурного режима синтеза и кристаллизации LiBH_4 была разработана система терморегулирования, состоящая из термостата (14), термометров сопротивления (15), терморегуляторов (16) и блоков программирования температуры (17).

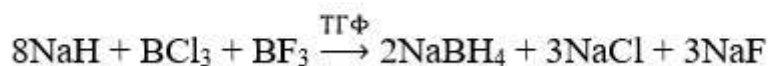
После синтеза LiBH_4 в реакторе в течение 90 минут, определяли содержание хлора в растворе. При отсутствии хлора раствор перекачивали в реактор (2) для кристаллизации LiBH_4 . Процесс кристаллизации проводили с добавлением бензола.

В типичном опыте брали 10 г LiH и эфирный раствор с содержанием 100 г $\text{BCl}_3 : \text{BF}_3$. Получено 103,5 г $\text{LiBH}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

2.6. Получение борогидрида натрия

Для синтеза борогидрида натрия необходим тетрагидрофурановый раствор хлорида бора - $\text{BCl}_3 \cdot \text{ТГФ}$, который получен по разработанной методике. Для синтеза борогидрида натрия также использовали лабораторную установку (рисунок 2.11).

Протекание реакции:



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

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

В сольват $\text{NaBH}_4 \cdot \text{ТГФ}$ добавляли толуол для получения чистого NaBH_4 с содержанием основного вещества 98,1%.

На рисунке 2.12 представлена термограмма NaBH_4 . Полученный NaBH_4 по физико-химическим свойствам соответствует литературным данным.

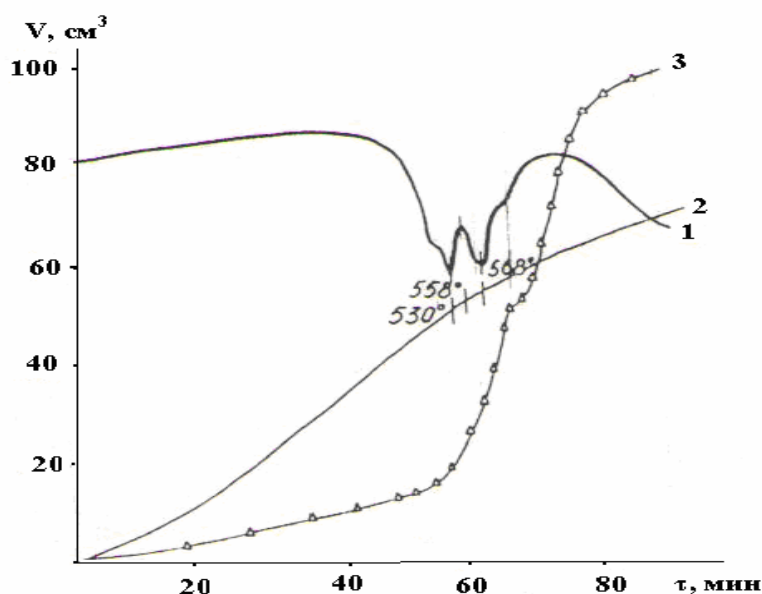


Рисунок 2.12 – Термограмма NaBH_4

2.7. Получение алюмогидридов щелочных металлов

В настоящем подразделе приведены результаты получения алюмогидридов металлов – $MAIH_4$ – эффективных водородсодержащих соединений, используемых в различных областях новой техники, а также в неорганическом и органическом синтезе.

Ярким примером использования соединений $MAIH_4$ является алюмогидрид лития – $LiAlH_4$. Алюмогидрид лития является очень важным восстановителем, как в неорганической, так и органической химии (рисунок 2.13). Кроме того, $LiAlH_4$ является основным источником для получения ценных комплексных гидридов и гидрида алюминия – компонента твёрдого ракетного топлива.

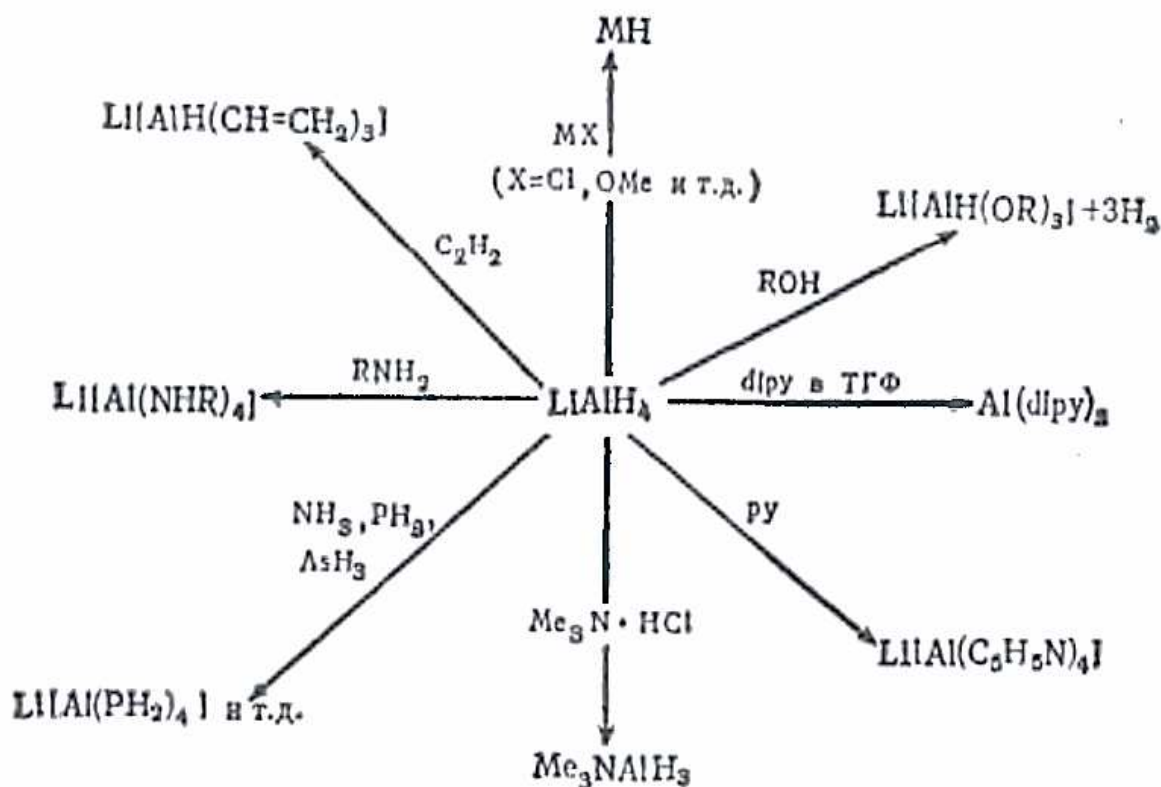


Рисунок 2.13 – Некоторые реакции с алюмогидридом лития

Получение алюмогидридов металлов $MAIH_4$ (где M – щелочные металлы) из местных сырьевых алюмосодержащих материалов Таджикистана (нефелиновые сиениты, каолиновые глины, алуниты и др.) при

непосредственном взаимодействии полученного из алюмосиликатных руд AlCl_3 с суспензией гидридов металлов (МН) в среде органических растворителей (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, диглим) является актуальной задачей.

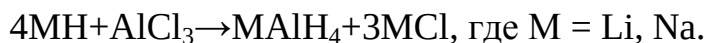
Безводный AlCl_3 является дорогостоящим реагентом, для его получения необходимо иметь чистые реагенты. В предложенном методе AlCl_3 получают непосредственно из алюмосиликатных руд.

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

Процесс получения безводного хлористого алюминия проводят на установке, описанной на рисунке 2.11.

Для получения исходного реагента - AlCl_3 алюмосиликатная руда обрабатывается минеральными кислотами для удаления железа из руды. Затем руда помещается в реактор, где смешивается с восстановителем (углём) для получения исходного безводного AlCl_3 при температуре 800-900°C.

Полученный хлорид алюминия для синтеза NaAlH_4 в ТГФ непосредственно взаимодействует с суспензией бинарных гидридов МН, где М – щелочной металл) по реакции:



Задачей предложенного метода является создание нового способа получения алюмогидридов металлов при взаимодействии с AlCl_3 непосредственно из алюмосиликатных руд в процессе хлорирования. Кроме этого, поставленная задача достигается использованием местных сырьевых материалов Таджикистана. В ходе данного синтеза алюмогидридов металлов уместо добавление 0,5-1,0 г сольвата гидроксида алюминия в качестве инициатора.

Пример 1.

200 г аргиллита подвергается процессу хлорирования при температуре 800-900°C, предварительно из руды удаляется железо. Руда смешивается с 30 г угля. Полученный эфират AlCl_3 непосредственно взаимодействует с 10 г LiH в среде диэтилового эфира. В процесс синтеза добавляется 0,5-1,0 г сольвата AlH_3 , как инициатора реакции. Общий выход составляет 93%. Получено 44,2 г LiAlH_4 .

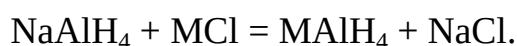
Пример 2.

Берём 200 г каолиновых глин. Условия проведения процесса, как в примере 1, в среде тетрагидрофурана (ТГФ), с использованием NaNH_2 . Выход – 91,5%. В типичном опыте брали 20 г NaNH_2 в ТГФ. Получено 94,2 г $\text{NaAlH}_4 \cdot \text{ТГФ}$.

2.8. Синтез и свойства тяжёлых алюмогидридов металлов (калия, рубидия и цезия) [З-А,4-А]

Поскольку бинарные гидриды труднодоступны, для синтеза алюмогидридов калия, рубидия и цезия (MH), мы использовали хлориды указанных металлов MCl , где $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$.

Синтез алюмогидридов калия, рубидия и цезия проводили по методике [101] в среде диглима по реакции обмена:



2.9. Особенности выделения и очистки алюмогидридов калия, рубидия и цезия [З-А,4-А]

Диглим (диметиловый эфир диэтиленгликоля) – единственный общий доступный растворитель для алюмогидридов калия, рубидия и цезия – MAlH_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Для очистки и выделения в индивидуальном состоянии MAlH_4 необходимо знать растворимость MAlH_4 в диглиме.

В работах [111-119] изучены растворимости алюмогидридов щелочных металлов в широком интервале температур. Используя данные по растворимости MAlH_4 и зная прочность сольватов алюмогидридов калия, рубидия и цезия в диглиме, можно найти условия выделения MAlH_4 в чистом виде.

Из диаграмм растворимости MAlH_4 -диглим установлено, что KAlH_4 , RbAlH_4 и CsAlH_4 образуют сольваты при низких температурах. При высоких температурах MAlH_4 кристаллизуется в несольватированном виде.

Существование области кристаллизации несольватированных MAlH_4 позволяет обосновать наиболее рациональные условия кристаллизации тяжёлых тетрагидратов щелочных металлов высокой степени чистоты из растворов в диглиме.

Технические алюмогидриды калия, рубидия и цезия, полученные по методике [101] путём обмена алюмогидридов натрия с хлоридами калия, рубидия и цезия в условиях образования NaAlH_4 в расплаве, очищали от следов NaAlH_4 путём обработки тетрагидрофураном (ТГФ), затем промывали пентаном и сушили.

Методикой получения чистых алюмогидридов калия, рубидия и цезия являлось получение полностью осветлённых совершенно прозрачных диглимовых растворов с последующей высокотемпературной кристаллизацией с образованием крупных кристаллов. Кристаллы MAlH_4 получали в два этапа. I этап - получение прозрачных растворов алюмогидридов калия, рубидия и цезия. II этап – кристаллизация MAlH_4 .

Из расчёта 10 г вещества на 100 мл растворителя в очищенном от перекисей и влаги диглиме растворяли измельчённые в порошок технические алюмогидриды калия, рубидия или цезия. При этом порошки алюмогидридов калия, рубидия цезия постепенно присыпали при энергичном перемешивании к диглиму в условиях, исключающих доступ воздуха.

Для растворения использовали снабжённую мешалкой трехгорловую колбу. После 20-25 минутного перемешивания содержимое колбы переводили в отстойник, где оставляли на 1-2 часа. Осаждались из смеси только крупные частицы, а полного осветления раствора не наблюдалось даже при долгом отстаивании. Потому раствор центрифугировался со скоростью 3-4 тысячи оборотов в минуту. При таком процессе раствор осветлялся за 15-20 минут и легко декантировался с хорошо уплотнённого осадка.

Совершенно прозрачный раствор алюмогидридов калия, рубидия или цезия подавался в кристаллизатор, которым служила соединённая с ловушкой и вакуум-насосом круглодонная колба. На масляной бане колбу нагревали до 100°C, при охлаждении ловушки до 78°C. В системе создавали вакуум до 10^{-2} мм рт. ст. Прекращали кристаллизацию после упаривания раствора до 1/4 исходного объёма. Большая степень упаривания допустима только в случае чуть желтоватого, прозрачного маточника.

По окончании кристаллизации содержимое колбы охлаждали, кристаллы отделяли от маточника декантацией и промывали их тетрагидрофураном при перемешивании. Вместе с тетрагидрофураном кристаллы переносили на неплотный стеклянный фильтр №1, отфильтровывали и трижды, при хорошем перемешивании, промывали тетрагидрофураном.

Полученные крупнокристаллические препараты алюмогидридов калия, рубидия или цезия сушили на фильтре 10-15 минут в вакууме до приобретения ими сыпучести и затем пересыпали в ёмкость для окончательной сушки. Сушку вели при постепенном повышении температуры до 120°C в течение 1-1.5 часа в вакууме. В полученном веществе определяли содержание гидридного водорода, алюминия и в отдельных случаях - щелочного металла. Выделенные крупнокристаллические препараты алюмогидридов калия, рубидия, цезия имеют высокую степень чистоты и представляют собой хорошо сформированные, блестящие кристаллы в виде ромбоэдров в случае KAlH_4 , RbAlH_4 или октаэдров в случае CsAlH_4 (рисунки 2.14-2.16)

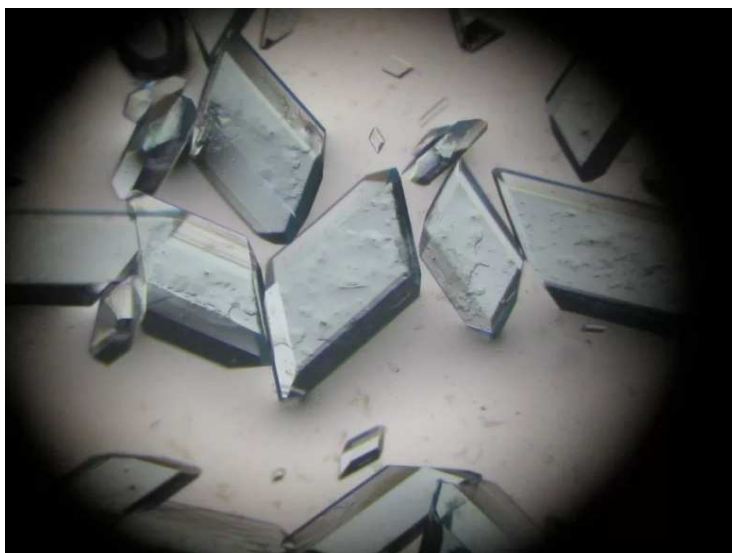


Рисунок 2.14 - Вид кристаллов KAlH_4 в поле зрения микроскопа.



Рисунок 2.15 - Вид кристаллов RbAlH_4 в поле зрения микроскопа



Рисунок 2.16 - Вид кристаллов CsAlH_4 в поле зрения микроскопа

Очистка и выделение технических алюмогидридов калия, рубидия, цезия из диглимовых растворов по литературным данным достигается высаливанием толуолом или эфиром [101]. Этот способ приводит к образованию взвеси хлопьевидного белого вещества и осаждению мелкокристаллического вещества.

Предложенная методика очистки алюмогидридов калия, рубидия, цезия даёт возможность получить крупнокристаллические вещества высокой степени чистоты, более 99% (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Опыт выделения и очистки тетрагидридоалюминатов калия, рубидия и цезия

MAlH_4		KAlH_4	KAlH_4	KAlH_4	RbAlH_4	CsAlH_4
Взято	MAlH_4 технический, г	43.3	48.2	39.8	58.1	46.2
	Диглим, мл	400	400	400	550	400
Жидкость для промывания кристаллов MAlH_4		эфир	бензол	ТГФ	ТГФ	ТГФ
Вид кристаллов		не- проз- рачные кристал- лы	полу- прозрач- ные кристал- лы	проз- рачные ромбоэдри- ческие кристаллы	ромбо- эдричес- кие кристал- лы	окта- эдричес- кие кристал- лы
Получено пере- кристаллизованного MAlH_4 , г		22.8	21.1	20.6	28.3	26.2

Анализ препаратов	H ₂	най- дено	5.72	5.72	5.74	3.43	2.43
		вычис- лено	5.75	5.75	5.75	3.46	2.46
	Al	най- дено	38.05	38.18	38.20	23.02	16.35
		вычис- лено	38.48	38.48	38.48	23.16	16.46
	M= K, Rb, Cs	най- дено	55.38	55.32	55.46	-	-
		вычис- лено	55.77	55.77	55.77	73.38	81.08

2.10. Определение плотности алюмогидридов калия, рубидия и цезия [3-А]

В литературе имеются данные о плотности алюмогидридов лития и натрия [1-3]. Данные о плотности алюмогидридов калия, рубидия и цезия практически отсутствуют.

В настоящем подразделе методом пикнометрии определены плотности алюмогидридов калия, рубидия и цезия – $MAlH_4$, где М – К, Rb, Cs. Алюмогидриды калия, рубидия и цезия получали в среде диглима по обменной реакции:

$$NaAlH_4 + MCl \xrightarrow{\text{диглим}} MAlH_4 + NaCl.$$

Методом жидкостной пикнометрии производили определение плотности с использованием в качестве рабочей жидкости толуола, высушенного над металлическим натрием с последующей перегонкой над $LiAlH_4$.

Для работы использовали пикнометр капиллярного типа (рисунок 2.17), закрывающийся сверху пришлифованной крышкой. Конструкция пикнометра позволяла практически полностью исключить контакт жидкости, а, следовательно, и анализируемого вещества с парами воды и воздухом.

Меткой в пикнометре служил верхний край капилляра. Заполнение капилляра проводилось при температуре ниже температуры термостатирования (20°C) с тем, чтобы к концу термостатирования капилляр был полностью заполнен жидкостью. Выступающую на поверхность капилляра каплю жидкости осторожно (тоже при температуре ниже 20°C) снимали фильтровальной бумагой.

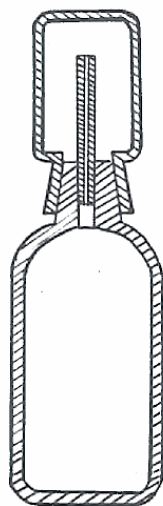


Рисунок 2.17 - Схема капиллярного пикнометра

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

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

где: d – плотность исследуемого вещества, г/см^3 ;

$d_{\text{H}_2\text{O}}^{20}$ – плотность воды при 20°C , г/см^3 ;

g – вес пустого пикнометра, г;

g_1 – вес пикнометра с водой, г;

g_2 – вес пикнометра с толуолом, г;

g_3 – вес пикнометра с гидридом, г;

g_4 – вес пикнометра с гидридом и толуолом, г.

Результаты измерений приводятся в табл.

Найденные значения плотностей алюмогидридов калия, рубидия и цезия, содержащих свыше 99% основного вещества, составляют: для KAlH_4 – 1.325 г/см^3 ; RbAlH_4 – 1.865 г/см^3 ; CsAlH_4 – 2.317 г/см^3 . По полученным плотностям исследуемых алюмогидридов металлов построен график зависимости изменения плотностей алюмогидридов щелочных металлов MAlH_4 (рисунок 2.18).

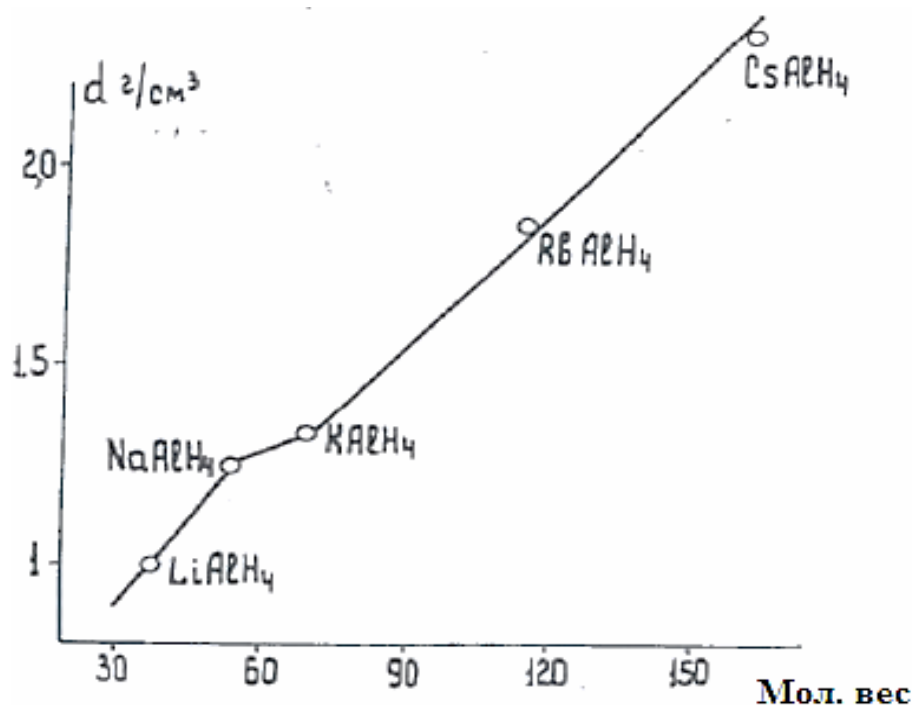


Рисунок 2.18 - Изменение плотности алюмогидридов щелочных металлов с молекулярным весом MAlH_4

Результаты исследования по определению плотностей алюмогидридов калия, рубидия и цезия методом жидкостной пикнометрии при 20°C представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 - Определение плотностей алюмогидридов калия, рубидия и цезия методом жидкостной пикнометрии при 20°C

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

2.11. Разработка принципиальных технологических схем получения боро-и алюмогидридов щелочных металлов [4-А]

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

Для получения исходных хлоридов предложено хлорирование руды в присутствии восстановителя – кокса с предварительным удалением из руды соединений железа.

Для получения борогидридов щелочных металлов эфирный раствор трёххлористого бора оказался недостаточен и реакция с участием LiH и BCl_3 идёт медленно. Нами для получения LiBH_4 использована смесь соединений $\text{BCl}_3 + \text{BF}_3$, которые оказались удобными реагентами для синтеза.

Органические растворы AlCl_3 также получены из алюмосиликатных руд по методу, как и в случае получения BCl_3 .

После получения AlCl_3 проводили синтез алюмогидридов металлов. Исходя из оптимальных параметров, синтезированы образцы NaAlH_4 в среде ТГФ. На основании оптимальных параметров кальция, хлоридов бора и алюминия синтезированы MBH_4 и MAH_4 .

Разработаны принципиальные технологические схемы получения комплексных гидридов бора и алюминия.

На рисунке 2.19 представлена технологическая цепочка получения борогидрида лития, которая состоит из стадий: получение эфирата трёххлористого бора путем удаления соединений железа и получение раствора BCl_3 . Затем полученный раствор BCl_3 используют для получения LiBH_4 во второй стадии процесса. В реактор для синтеза LiBH_4 добавляют BF_3 и катализатор, суспензию LiH , после синтеза раствор фильтруют и упаривают с добавлением толуола для получения несольватированного LiBH_4 .

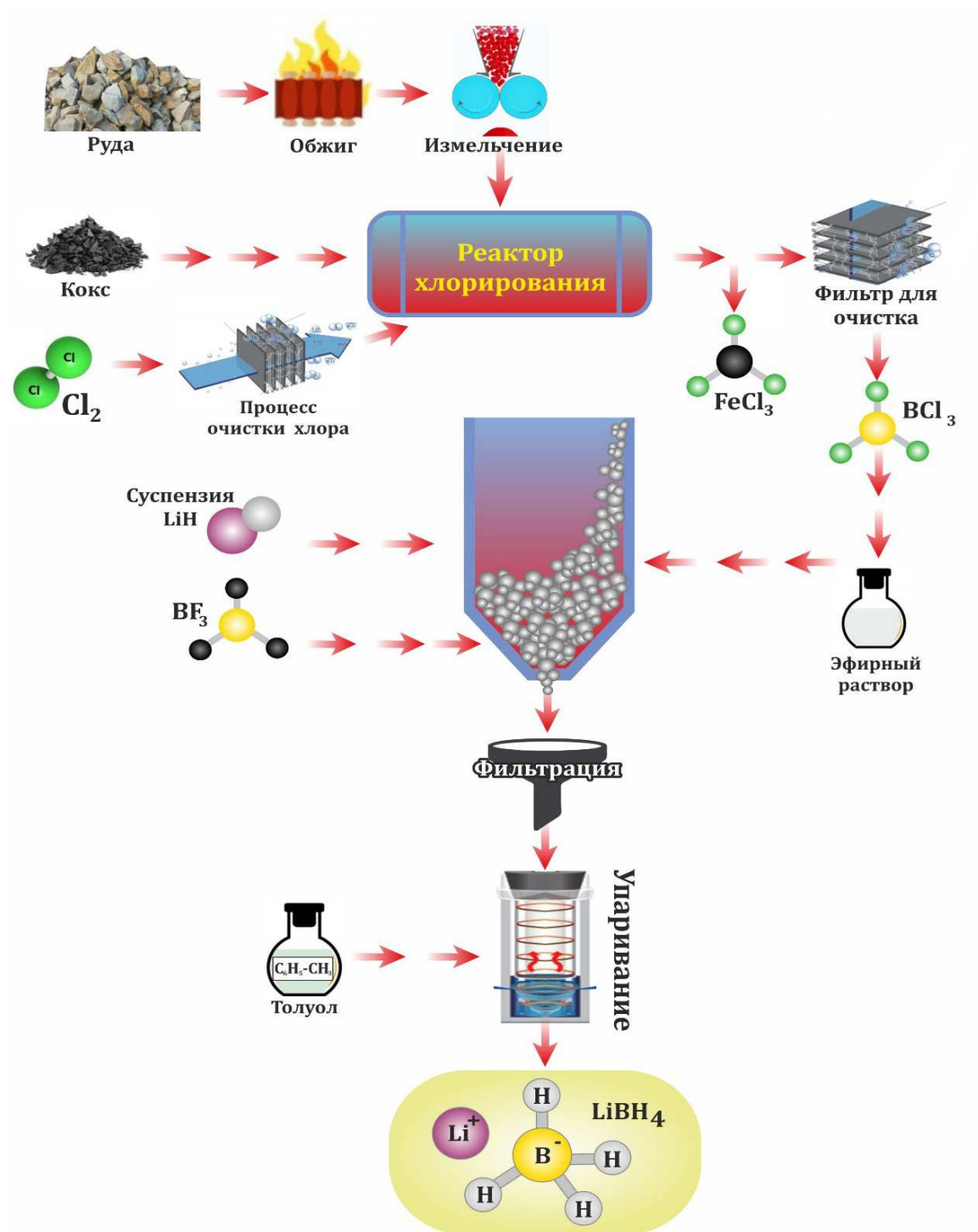


Рисунок 2.19– Принципиальная технологическая схема получения борогидрида лития

На рисунке 2.20 представлена технологическая цепочка получения эфирата AlCl_3 для синтеза LiAlH_4 . Этот процесс также состоит из двух стадий:

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

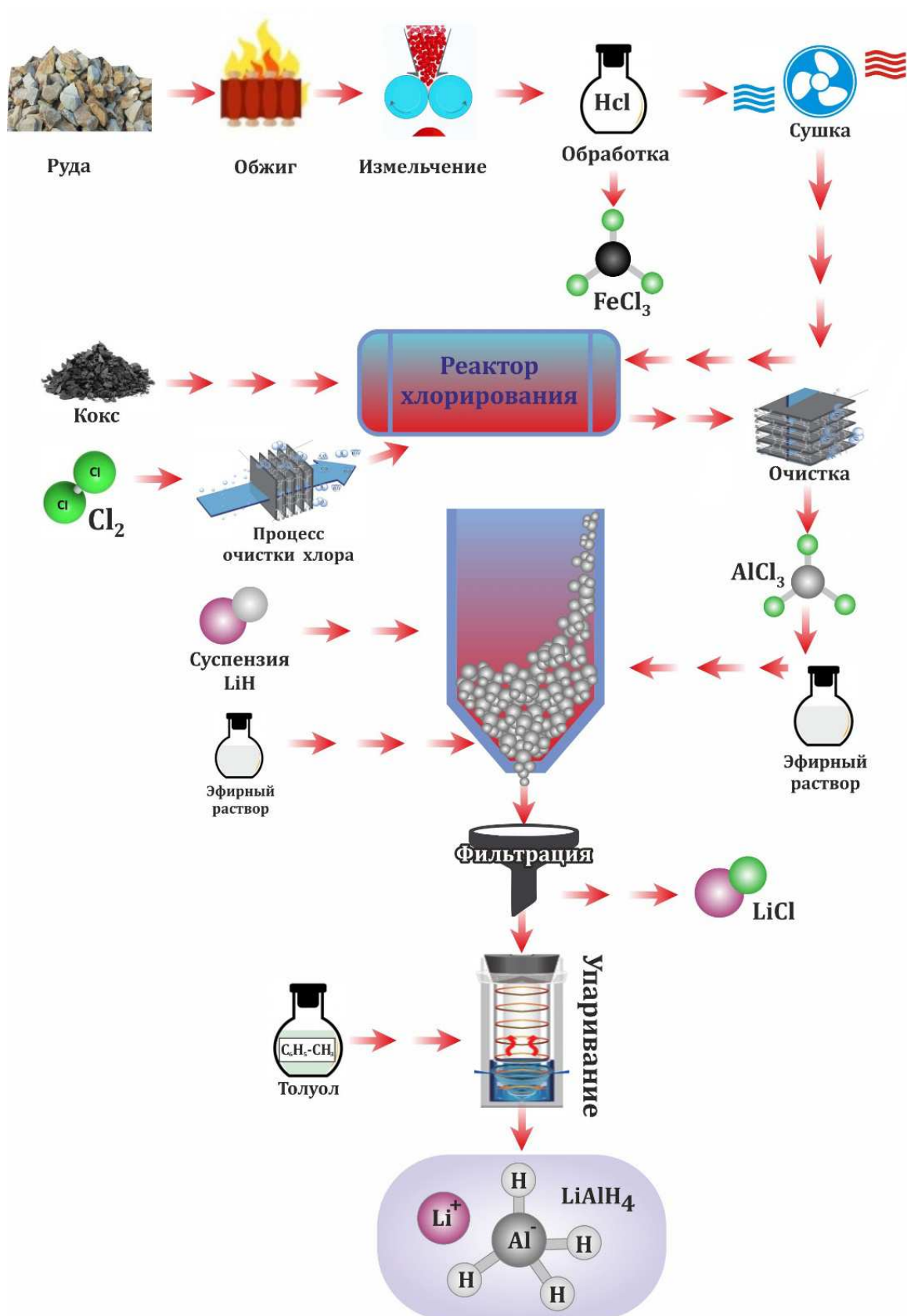
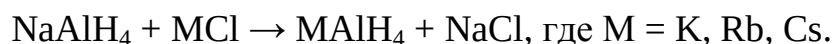


Рисунок 2.20 – Принципиальная технологическая схема получения алюмогидридов металлов

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



Алюмогидриды калия, рубидия и цезия получены в среде диглима - единственном доступном растворителе для указанных алюмогидридов, а также разработана методика получения чистых алюмогидридов тяжёлых щелочных металлов и определены плотности вышеуказанных алюмогидридов металлов методом пикнометрии.

Имея исходные алюмогидриды металлов, нами разработаны механохимический метод синтеза гидроксида алюминия – компонента твёрдого ракетного топлива, а также модельный синтез гидроксида алюминия через гидрид кальция.

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

3.1. Синтез гидрида алюминия механохимическим методом

[1-А,2-А, 3-А, 6-А, 8-А, 9-А,10-А,14-А]

Учитывая относительную дешевизну NaAlH_4 и $\text{Ca(AlH}_4)_2$, эти соединения использованы для синтеза AlH_3 . В качестве хлорида алюминия использован AlCl_3 , полученный непосредственно из алюмосиликатных руд.

Использованные для синтеза гидрида алюминия планетарная шаровая и центробежная мельницы изображены на рисунках 3.1 и 3.2. При использовании планетарной шаровой мельницы в процессе измельчения в веществе отмечаются структурные изменения. В кристаллической решетке вещества происходит образование множества дефектов, и оно приобретает реакционную способность. Химические реакции происходят между несколькими веществами в процессе обработки. Тем не менее, чтобы прошла механохимическая реакция, необходимо подвести к порошку определённое количество механической энергии.

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

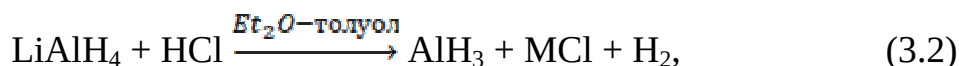
Способ относится к способу получения гидрида алюминия механохимическим методом, используемого, как компонент твёрдого ракетного топлива и в тонком органическом синтезе.

Как известно, существует способ синтеза гидрида алюминия [1-3] взаимодействием алюмогидрида лития с хлоридом алюминия по реакции



в среде органических растворителей.

Также известны методы получения AlH_3 через кислоты и хлорпроизводные углеводородов по реакции:



где Et_2O – диэтиловый эфир;



Известные способы получения AlH_3 трудоёмкие и требуют применения токсичных растворителей, а также используется дорогостоящий реагент алюмогидрид лития - LiAlH_4 .

Нами для получения гидрида алюминия механохимическим методом без участия растворителей были использованы твёрдые алюмогидрид натрия и хлористый алюминий. Синтез осуществляли на планетарной и центробежной мельницах.

Для синтеза различных материалов в лабораторных и промышленных масштабах широко применяется технология механохимического синтеза. Для синтеза гидрида алюминия механохимический метод использован впервые.



Рисунок 3.1 – Планетарная шаровая мельница

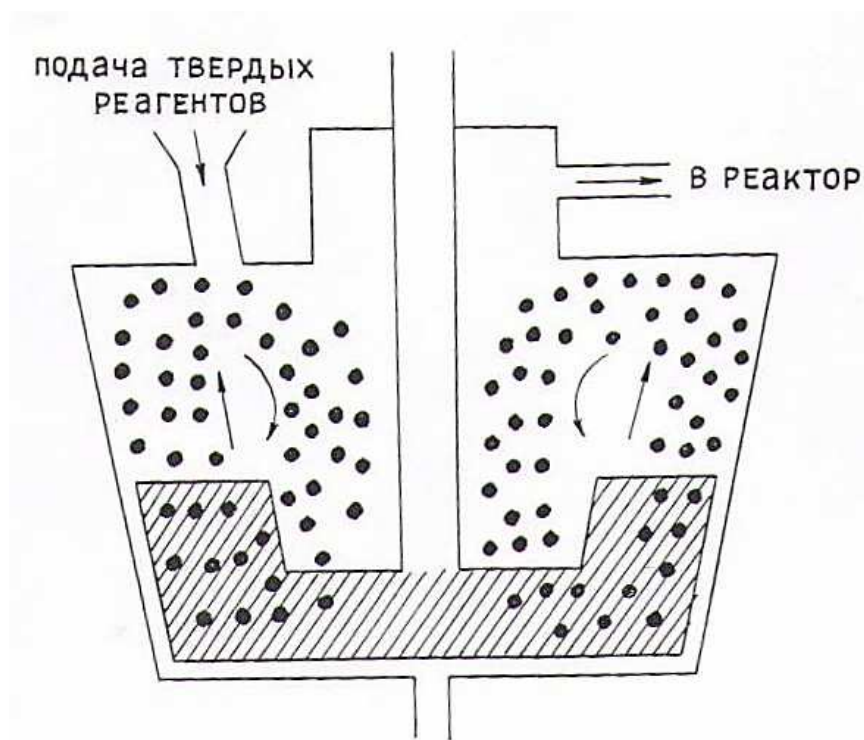


Рисунок 3.2 - Схема центробежной мельницы

При применении планетарной шаровой мельницы для обработки порошков в процессе измельчения в веществе отмечаются структурные изменения. В веществе происходит образование множества дефектов и оно приобретает реакционную способность. В процессе обработки веществ между ними происходят химические реакции. Тем не менее, чтобы механохимическая реакция пошла, необходимо к порошку подвести определённое количество механической энергии.

Энергия в порошок подводится при помощи планетарной мельницы-активатора (изображение 3.1) увеличением скорости вращения центральной оси и барабанов. Шары в планетарной мельнице импульсно воздействуют на порошок, и сила такого воздействия (и последствия в виде степени превращения в химической реакции) зависят от ускорения, с которым эти шары двигаются внутри барабана в поле центробежных сил. Ускорение зависит от радиуса и квадрата угловой скорости центральной оси. Также квадратично, с оборотами, возрастает нагрузка на опоры вращения.

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

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

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

Пример 1.

Берём 8,2 г алюмогидрида натрия NaAlH_4 и 2,0 г AlCl_3 и помещаем в планетарную мельницу, перемешиваем в течение 20 мин. Образуется 1,56 г AlH_3 непосредственно в мельнице. Выход составляет 81%.

Пример 2.

Берём 6,9 г NaAlH_4 и 2,8 г AlCl_3 и помещаем в центробежную мельницу. Образуется 1,92 г AlH_3 . Выход составляет 82%.

Использование планетарной и центробежной мельниц позволяет получить непосредственно AlH_3 без участия органических растворителей.

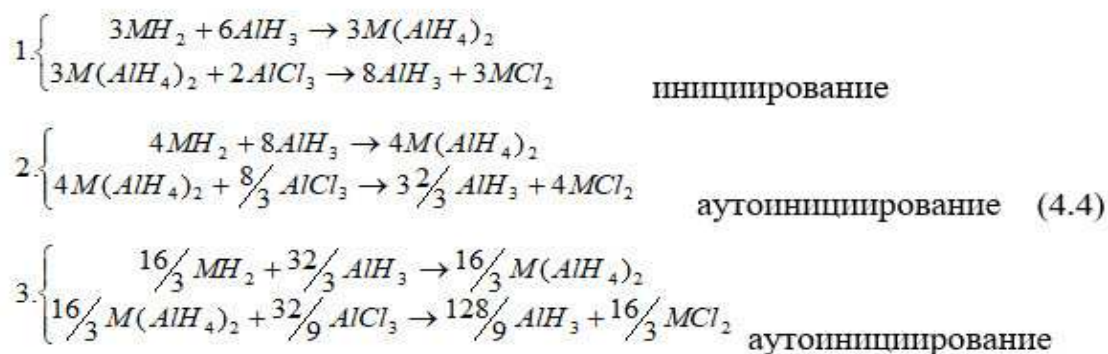
Преимущество предложенного способа по сравнению с известными состоит в том, что используют дешёвый алюмогидрид натрия вместо алюмогидрида лития, а также исключается применение токсичных растворителей.

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

3.2. Модельный синтез гидрида алюминия через бинарные гидриды щёлочноземельных металлов с аутоиницированием [1-А]

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

Шаги:



и т.д., вплоть до полного расходования MH_2 и AlH_3 и получения заданного количества $M(AlH_4)_2$ или AlH_3 .

Процесс ведут с обеспечением на каждой стадии повышенной концентрации AlH_3 (15-60 г/л) и его избытке ($MH_2 : AlH_3 = 1:1.05 \div 1.3$). Количество дозируемых реагентов подчиняется при этом обобщённой модели, включающей степенные полиномы (таблица 3.1). На основе этой модели создана общая математическая программа, вычислены количества используемого в синтезе гидрида металла и $AlCl_3$ для 16-18 стадий (шагов) процесса. Используя данные работы [101], на основании машинной программы составлена рабочая программа синтеза алюмогидридов кальция, стронция, бария и гидрида алюминия через CaH_2 и $AlCl_3$.

В таблице 3.1 запрограммированы количества дозируемых CaH_2 и $AlCl_3$ на 8-ми шагах, 0.0145 доли от количества обобщённой машинной программы. Общее количество реагентов составляет:



моль 0.52 0.35 0.40 0.16

г 21.84 46.70 12 56.50 (0.0145 -доля 8-го шага, таблица 4.2).

Таблица 3.1 - Полиномы для программирования синтеза AlH_3 с аутоиницированием (обобщённая математическая модель синтеза)

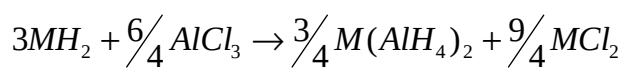
Реагенты	№ шага					
	1	2	3	4	..	N
1-й реагент МН	A	$\frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)}$	$\frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$\frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$	..	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$
2-й реагент AlCl_3	$\frac{a}{3}$	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)}$	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$	...	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$
Инициатор AlH_3	$a\left(1 + \frac{b}{100}\right)$	$a\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$	...	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-2}}$
Продукт AlH_3	$a\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)}$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^4}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$	...	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^n}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$
a – исходное количество МН (моль), b - % избытка инициатора на каждом шаге (ступени).						

При объёме реакционной массы 300 мл заданная концентрация AlH_3 $12/0.3=40$ г/л. В таблице 3.2 приведены также объёмы эфира AlCl_3 , реакционного раствора при иницировании процесса, реакционного раствора после дозирования AlCl_3 , а также концентрации AlH_3 при иницировании – и после введения AlCl_3 .

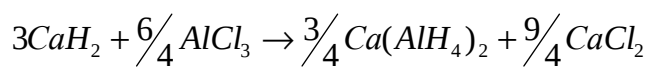
Особое внимание необходимо уделять разделному введению и точности дозирования реагентов CaH_2 и AlCl_3 (из бюретки) в соответствии с рабочей программой таблицы 42, а также сохранению в процессе синтеза высокой концентрации и избытка AlH_3 на каждом шаге. Процесс ведётся в

суспензии с повышенной концентрацией 40 г/л по AlH_3 и около 220 г/л по сумме продуктов.

Из вышеизложенного ясно, что в ступенчатом процессе каждый шаг может быть прерван после введения бинарного гидрида металла (аутоиницирование), то есть на ступени образования алюмогидрида. Тогда, сравнительно с получением AlH_3 (согласно уравнению (4.5)) мы не додаём в процесс суммарно 25% AlCl_3 :



Для 8-и шагов (таблица 2) это составит:



0.52	0.026	0.13	0.39
21.84	34.7	53.04	173.1

Таким образом, рассмотрен процесс синтеза гидрида алюминия через бинарные гидриды щёлочноземельных металлов и AlCl_3 с аутоиницированием. Использование бинарных гидридов щёлочноземельных металлов по сравнению с LiH имеет ряд преимуществ:

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

Может быть использовано больше или меньше реагентов в зависимости от объема реактора и заданной концентрации AlH_3 , но непременно кратное данным, приведённым в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Рабочая программа синтеза AlH_3 и $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ через CaH_2 $v=10\%$ (0.0145 доля маш. таблицы)

№ шага	CaH_2 , моль/ г	V мл раствора при взаимо- действии и CaH_2 и AlH_3	C_{AlH} при инициировании , (г/л)	AlCl_3 , моль/ г	V эфират а AlCl_3 , мл	C_{AlH} после введени я AlCl_3 , (г/л)	$\sum \text{CaH}_2$, моль/г	$\sum \text{AlCl}_3$, моль/	V раствора после введени я AlCl_3 , мл	Продук т за n шагов, моль/г	Δ г
Получе -ние иници- атора	ЛАГ (10% лаб) <u>0.039</u> 1.49	-	-	<u>0.011</u> <u>8</u> 1.57	9.1+20 мл Et_2O	49,00	-	<u>0.0118</u> 1.57	29.10	<u>0.0475</u> 1.42	
1	<u>0.021</u> <u>6</u> 0.90	29.10	490	<u>0.014</u> <u>5</u> 1.94	11.30	44.90	<u>0.0216</u> 0.90	<u>0.0145</u> 1.93	40.10	<u>0.0600</u> 1.80	0.3 8
2	<u>0.028</u> <u>0</u>	40.10	44.90	<u>0.018</u> <u>9</u>	14.60	43.90	<u>0.0497</u> 2.08	<u>0.0333</u> 4.44	54.70	<u>0.0800</u> 2.40	0.6 0

	1.17			2.52							
3	<u>0.036</u> <u>6</u> 1.53	54.70	43.90	<u>0.024</u> <u>7</u> 5.30	19.10	44.70	<u>0.0864</u> 3.61	<u>0.0580</u> 7.74	73.80	<u>0.1100</u> 3.17	0.9 0
4	<u>0.047</u> <u>8</u> 2.00	73.80	44.70	<u>0.032</u> <u>2</u> 4.30	24.96	42.50	<u>0.1342</u> 5.46	<u>0.0900</u> 12.01	98.80	<u>0.1400</u> 4.20	0.9 0
5	<u>0.062</u> <u>2</u> 2.61	98.80	42.50	<u>0.041</u> <u>9</u> 5.6	32.50	41.10	<u>0.1964</u> 8.27	<u>0.1319</u> 17.60	131.30	<u>0.1800</u> 5.40	1.2 0
6	<u>0.081</u> <u>1</u> 5.40	131.30	41.10	<u>0.054</u> <u>8</u> 7.30	42.40	39.70	<u>0.2800</u> 11.76	<u>0.1863</u> 24.87	173.70	<u>0.2300</u> 6.90	1.5 0
7	<u>0.105</u> <u>6</u> 4.45	175.30	39.70	<u>0.071</u> <u>2</u> 9.50	55.10	39.30	<u>0.3833</u> 15.96	<u>0.0257</u> 34.38	228.80	<u>0.3000</u> 9.00	2.1 0
8	<u>0.137</u> <u>9</u>	228.80	39.30	<u>0.093</u> <u>0</u>	72.00	39.90	<u>0.5211</u> 21.84	<u>0.3498</u> 46.70	300.80	<u>0.4000</u> 12.00	3.0 0

На основе составленного нами модельного синтеза разработана принципиальная технологическая схема синтеза AlH_3 через MH_2 и $AlCl_3$. (рисунок 3.3).

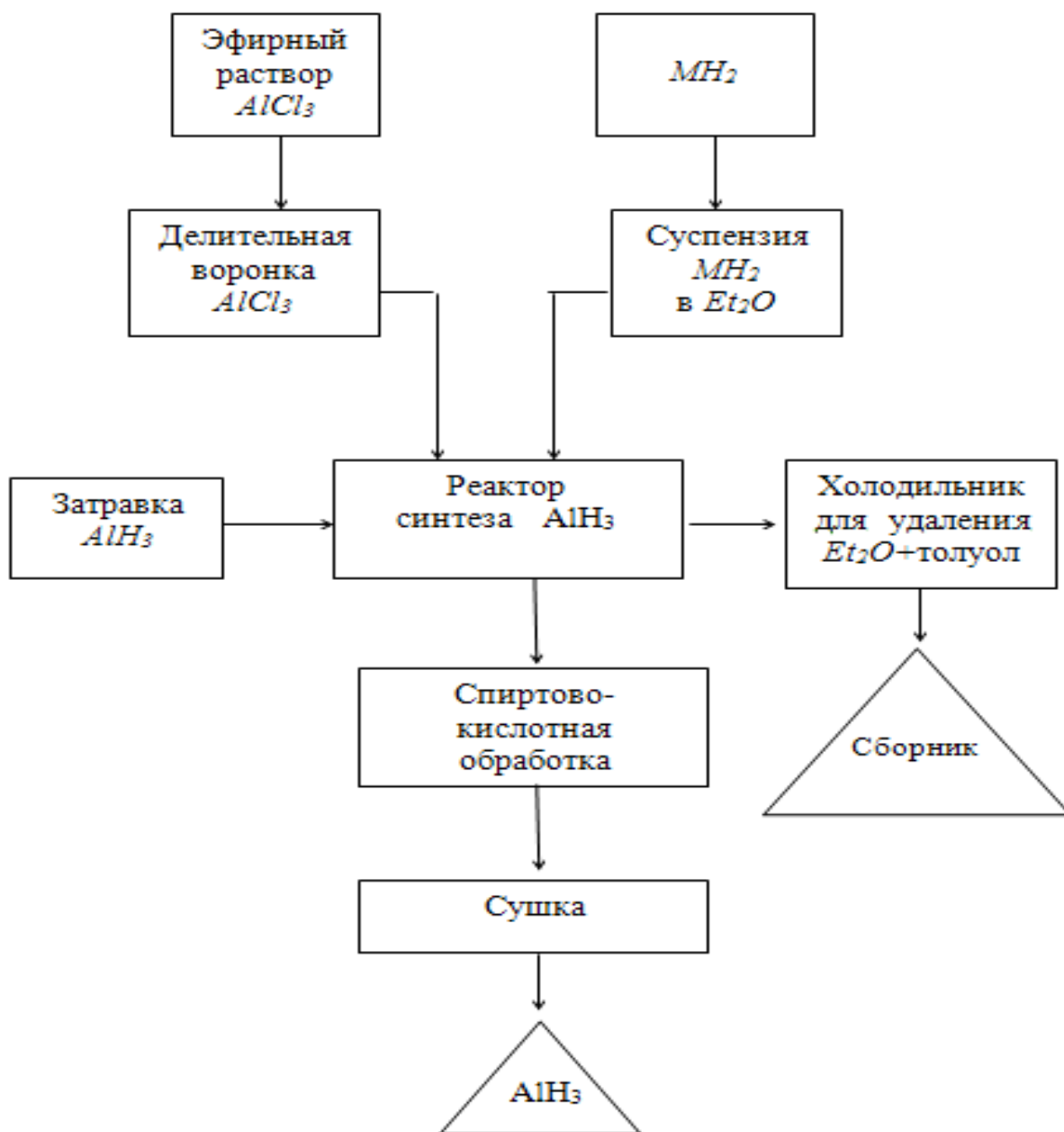


Рисунок 3.3 – Принципиальная технологическая схема модельного синтеза гидроксида алюминия через бинарные гидриды щёлочноземельных металлов

Для получения AlH_3 на основе модельного синтеза и принципиальной схемы собрана лабораторная установка (рисунок 3.4) и осуществлён синтез гидроксида алюминия.

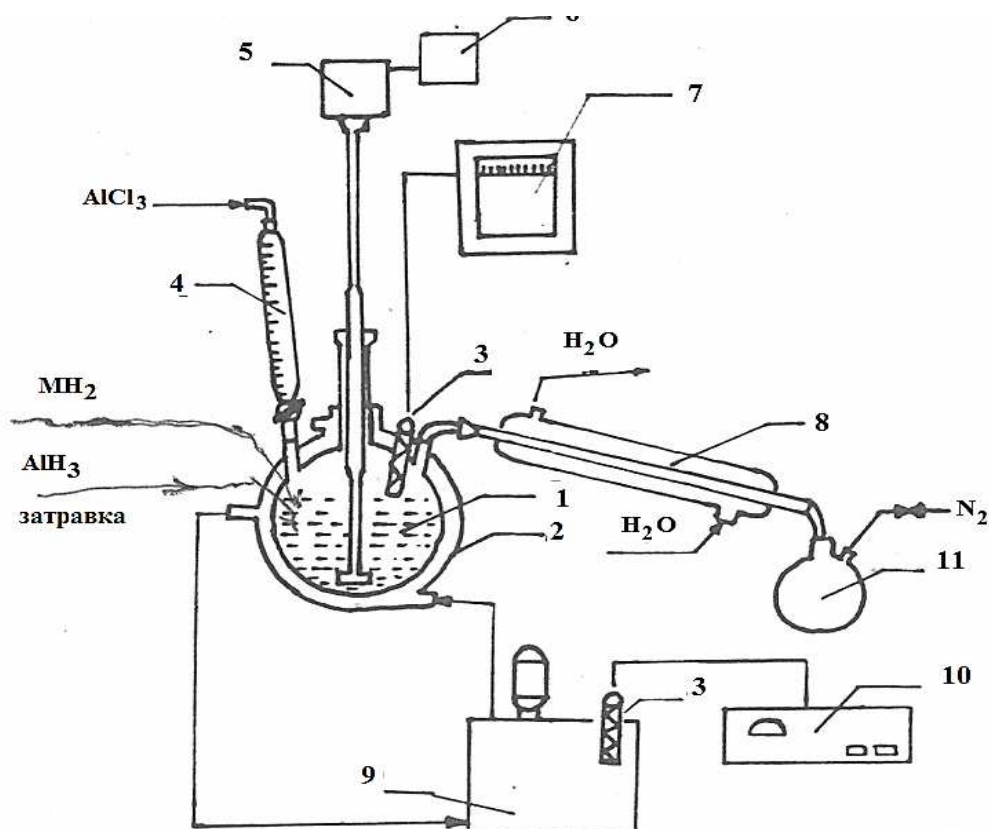


Рисунок 3.4 - Лабораторная установка для получения AlH_3 на основе модельного синтеза через MH_2 (1 - реактор синтеза, 2 - рубашка, 3 - термометр сопротивления, 4 - капельная воронка, 5 - перемешивающее устройство, 6 - регулятор оборотов, 7 - самопишущий мост, 8 - прямой холодильник, 9 - термостат, 10 - терморегулятор, 11 - приёмная колба

3.3. Некоторые свойства полученных образцов AlH_3

На термограмме несольватированного гидрида алюминия мы наблюдали один эндозффект в районе 165°C , что указывает на распад AlH_3 . В отличие от работ [101], других эфффектов мы не наблюдали.

Проведён рентгенофазовый анализ полученных образцов, который показал следующие параметры: $a = 4,43 \text{ \AA}$, $c = 11,8 \text{ \AA}$.

Рассчитанная рентгеновская плотность образцов совпадает с плотностью, определённой нами пикнометрическим методом и равна $1,45 \text{ г/см}^3$.

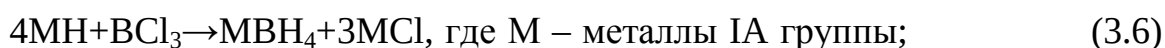
На ИК-спектрах AlH_3 наблюдаются мостиковые и деформационные колебания AlH_3 . Колебания фиксируются в области частот $1820\text{-}1640 \text{ см}^{-1}$, деформационные колебания – при $860,5$ и 670 см^{-1} .

3.4. Термодинамический анализ процессов получения борогидридов и алюмогидридов щелочных металлов [2-А]

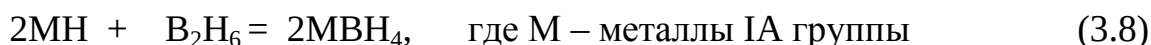
В научно-прикладном аспекте важно анализировать термодинамические возможности протекания использованных нами способов получения боро- и алюмогидридов металлов. Термодинамическое обоснование технологических процессов создаёт научную основу по подбору эффективных реагентов, рациональных способов, условий проведения переработки минерального сырья и способствует широкому применению бинарных и комплексных гидридов в прикладных разработках.

Термодинамические характеристики соединений и технологических процессов пополняют банк термодинамических данных новыми сведениями. Эти сведения создают научную базу для разработки математических моделей технологических процессов, которые позволяют подобрать оптимальные условия переработки минерального сырья, компонентов, не проводя дорогостоящих экспериментов.

Проведён термодинамический анализ процесса получения боро- и алюмогидридов щелочных металлов взаимодействием бинарных гидридов щелочных металлов с хлоридами бора (BCl_3) и алюминия (AlCl_3), полученных хлорированием минеральных руд Таджикистана. Эти соединения являются ключевыми для синтеза гидридных соединений других металлов и широко применяются в научных и прикладных областях химии и химической технологии. Процессы получения боро и алюмогидридов щелочных металлов ТХЭ выражаются следующими уравнениями:



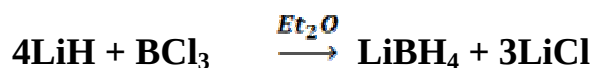
Для сравнения проведён термодинамический анализ применяемого способа получения борогидридов:



Важным фактором для осуществления исследуемых процессов является подбор растворителя. Действительно, осуществление реакции (3.6)-(3.8) и подобных определяется отношениями растворимости реагентов и продуктов, а также донорной силой растворителя. Высокая донорная сила способствует взаимодействию, однако приводит к получению сольватированных борогидридов, поскольку атомы или ионы металлов ведут себя, как кислоты.

Необходимые для расчёта величины термодинамических характеристик компонентов рассматриваемых систем взяты из источников [164-167].

В качестве примера приведён расчёт термодинамических характеристик процесса (3.6) получения борогидрида лития взаимодействием бинарного гидрида с хлоридом бора в среде диэтилового эфира, который протекает по схеме:



$$\Delta_f H \quad -90,5 \quad -427,2 \quad -190,8 \quad -408,6$$

$$S \quad 20 \quad 206,3 \quad 75,9 \quad 59,3$$

$$\Delta_f G \quad -68,3 \quad -387,4 \quad -125,0 \quad -384,4$$

$$\Delta H_{\text{проц.}} = (-190,8 + 3 \cdot (-408,6)) - (4 \cdot (-90,5) + (-427,2)) = (-190,8 - 1225,8) + 362 + 427,2 = -1416,6 + 789,2 = -627,4;$$

$$\Delta S_{\text{пр.}} = (75,9 + 3 \cdot 59,3) - (4 \cdot 20 + 206,3) = (75,9 + 177,9) - (80 + 206,3) = 253,8 - 286,3 = -32,5;$$

$$\Delta G^0_{\text{проц.}} = \Delta H^0_{\text{проц.}} - 298 \Delta S^0_{\text{проц.}} = -627,4 - 298 \cdot (-0,0325) = -627,4 + 9,685 = -617,7;$$

$$\Delta G^0_{\text{проц.}} = \Sigma(\Delta_f G^0)_{\text{продуктов}} - \Sigma(\Delta_f G^0)_{\text{реагентов}} = (-125 + 3 \cdot (-384,4)) - (4 \cdot (-68,3) + (-387,4)) = (-125 - 1153,2) - (-273,2 - 387,4) = -1278,2 + 660,6 = -617,6.$$

Полученные, таким образом, величины термодинамических характеристик соединений и процесса получения борогидридов щелочных металлов ТХЭ (урав. (3.6)) приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 - Справочные и оценённые (*) термодинамические характеристики соединений и процесса получения MBH_4 ($\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$, кДж/моль; S^0 , Дж/(моль·К))

МН				MBH ₄			
М	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$	S^0	М	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$	S^0
Li	90,5	68,3	20,0	Li	190,8	125,0	75,9
Na	56,3	33,5	40,0	Na	188,6	123,9	101,3
K	57,7	34,0	50,0	K	227,4	160,3	106,3
Rb	52,3	30,1*	63,7*	Rb	236,8	173,9	117,2
Cs	54,0	31,7*	73,0*	Cs	243,7	181,4	131,8
MCl				BCl ₃	427,2	387,4	206,3
Li	408,6	384,4	59,3	Процесс (3.1) $4\text{МН} + \text{BCl}_3 \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} \text{MBH}_4 + 3\text{MCl}$			
Na	411,2	384,1	72,1				
K	436,5	408,5	82,6	М	$-\Delta H^0_{\text{проц.}}$	$-\Delta S^0_{\text{проц.}}$	$-\Delta G_{\text{проц.}}$
				Li	627,4	32,5	617,7 ⁽¹⁾ 617,6 ⁽²⁾
Rb	435,4	407,8	95,9	Na	769,8	48,7	755,3 ⁽¹⁾ 756,1 ⁽²⁾
Cs	443,0	414,5	101,2	K	878,9	52,2	863,3 ⁽¹⁾
				Rb	906,6	57,3	889,5 ⁽¹⁾
				Cs	929,3	62,9	910,6 ⁽¹⁾

Примечание: * - оценено методами сравнительного расчёта и разностей; (1)- рассчитано по формуле $\Delta G^0_{\text{проц.}} = \Delta H^0_{\text{проц.}} - 298\Delta S^0_{\text{проц.}}$;

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

Анализ имеющихся термодинамических сведений позволил исправить данные для бинарных гидридов рубидия и цезия (*), и установить

закономерности их изменения в зависимости от природы щелочных металлов ТХЭ (рисунки 3.5 и 3.6).

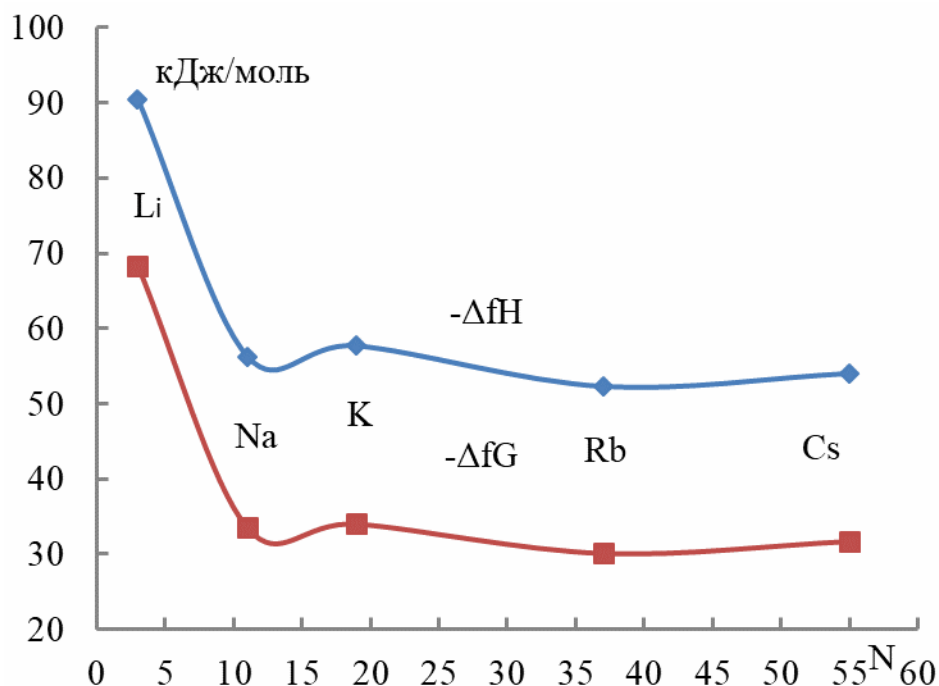


Рисунок 3.5 - График зависимости термодинамических характеристик МН (М - металлы IА группы) от природы (N) металлов

Из рисунка 3.5 видна общая тенденция уменьшения термодинамической устойчивости бинарных гидридов с ростом порядкового номера металлов IА. Среди бинарных гидридов щелочных металлов наибольшую термодинамическую устойчивость имеет гидрид лития. При переходе от лития к натрию наблюдается резкое уменьшение термодинамической устойчивости гидридов ($\Delta(\Delta_f H = 34,2$ кДж/моль)). По своим характеристикам бинарный гидрид натрия близок к гидридам подгруппы калия. При переходе от натрия к калию наблюдается малое повышение термодинамической устойчивости гидридов. В ряду подгруппы $\text{КН} \rightarrow \text{RbН} \rightarrow \text{CsН}$ наблюдается незначительное уменьшение ($\Delta(\Delta_f H = 3,7$ кДж/моль)) термодинамической устойчивости гидридов с минимумом в середине у гидрида рубидия.

Из данных таблицы 3.2 и рисунка 3.6 видно, что с ростом порядкового номера щелочных металлов ТХЭ наблюдается увеличение энтропии (S)

бинарных гидридов. Резкое, двукратное увеличение энтропии наблюдается в ряду бинарных гидридов типичных металлов ($\text{LiH} \rightarrow \text{NaH}$). При переходе $\text{LiH} \rightarrow \text{NaH} \rightarrow \text{KH}$ наблюдается резкое увеличение энергии Гиббса процесса (3.6) в пределах $\Delta(\Delta G_{\text{пр.}}) = (110 \rightarrow 135)$ кДж/моль. При переходе $\text{LiH} \rightarrow \text{NaH}$ увеличение энтропии составляет $\Delta(\Delta S_{\text{пр.}}) = 16,2$ Дж/(моль·К). Для перехода $\text{KH} \rightarrow \text{RbH} \rightarrow \text{CsH}$ изменение составляет в среднем $\Delta(\Delta G_{\text{пр.}}) = 24 \pm 4$ кДж/моль и $\Delta(\Delta S_{\text{пр.}}) = 4$ и 5 Дж/(моль·К).

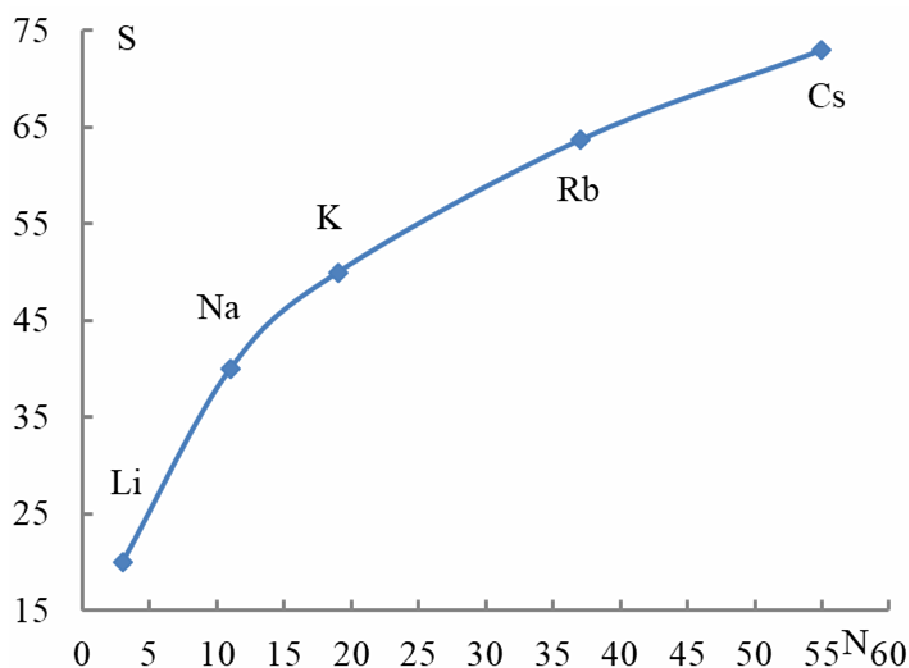


Рисунок 3.6 - График зависимости энтропии MN от природы (N) металлов

Полученные полные термодинамические характеристики всех компонентов исследуемых систем позволили обосновать термодинамическую вероятность протекания реакций образования борогидридов щелочных металлов по схеме (3.6), приведенных в таблице 3.3. Совпадение значений величины $\Delta G^0_{\text{проц.}}$, рассчитанной разными способами, свидетельствует о достоверности исходных термодинамических величин. Закономерности изменения термодинамических характеристик (энтальпии, энергии Гиббса (изображение 3.7) и энтропии (изображение 3.8)) процесса

получения борогидридов щелочных металлов по схеме (3.6) имеют идентичный характер.

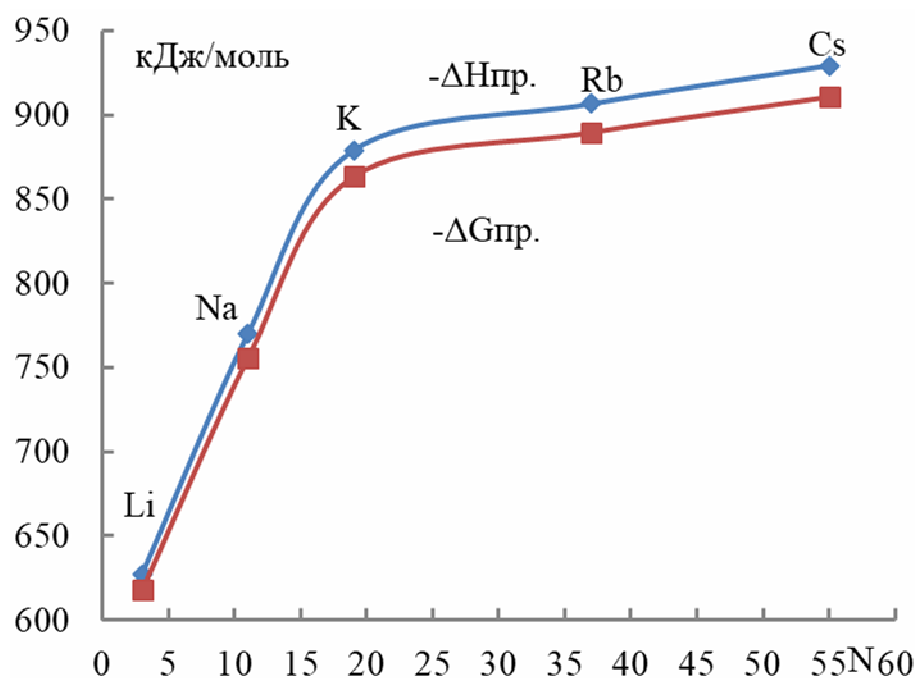


Рисунок 3.7 - График зависимости термодинамических характеристик процесса (3.6) получения MBH_4 от природы (N) металлов

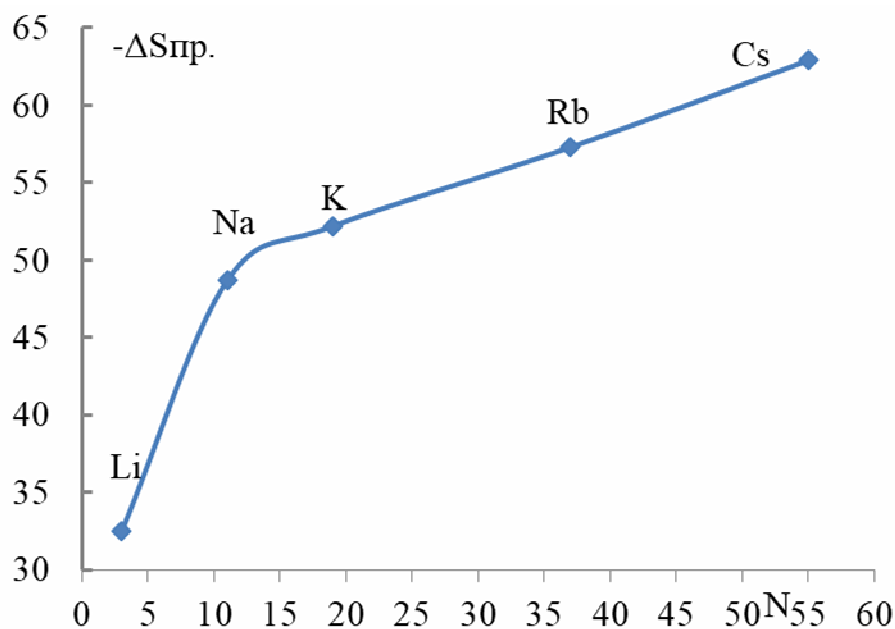
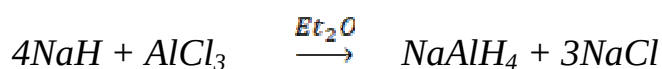


Рисунок 3.8 - График зависимости изменения энтропии процесса (3.6) получения MBH_4 (M- металлы IA группы) от природы (N) металлов

Проведено термодинамическое обоснование протекания процесса образования алюмогидридов щелочных металлов по схеме:



В качестве примера приведён расчёт термодинамических характеристик процесса (3.7) получения алюмогидрида натрия взаимодействием бинарного гидроксида с хлоридом алюминия, который протекает в среде диэтилового эфира по схеме:



$\Delta_f H$	-56,3	-704,2	-115,7	-411,2
S	40	109,3	89,7	72,1
$\Delta_f G$	-33,5	-628,8	-38,7	-384,1

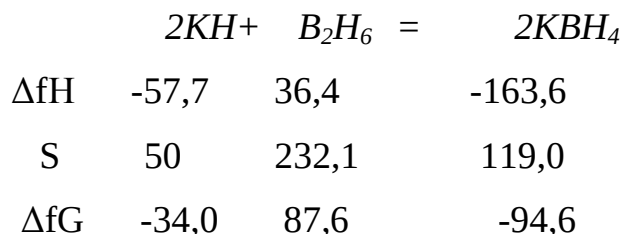
$$\Delta(\Delta H_{\text{пр.}}) = (-115,7 + 3 \cdot (-411,2)) - (4 \cdot (-56,3) + (-704,2)) = (-115,7 - 1233,6) + 225,2 + 704,2 = -1349,3 + 929,4 = -419,9;$$

$$\Delta S_{\text{пр.}} = (89,7 + 3 \cdot 72,1) - (4 \cdot 40 + 109,3) = (89,7 + 216,3) - (160 + 109,3) = 306,0 - 269,3 = 36,7;$$

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

$$\Delta(\Delta G_{\text{пр.}}) = (-38,7 + 3 \cdot (-384,4)) - (4 \cdot (-33,5) + (-628,8)) = (-38,7 - 1153,2) - (-134,0 - 628,8) = -1191,9 + 762,8 = -429,1.$$

В качестве примера приведён расчёт термодинамических характеристик процесса (3.8) получения борогидрида калия взаимодействием бинарного гидроксида калия с дибораном, который протекает в среде диэтилового эфира по схеме;



$$\Delta(\Delta H_{\text{пр.}}) = 2 \cdot (-163,6) - (2 \cdot (-57,7) + 36,4) = -327,2 + 115,4 = -211,8;$$

$$\Delta S_{\text{пр.}} = 2 \cdot 119,0 - (2 \cdot 50 + 232,1) = 238,0 - (100 + 232,1) = 238,0 - 332,1 = -94,1;$$

$$\Delta(\Delta G_{\text{пр.}}) = \Delta(\Delta H_{\text{пр.}}) - T \Delta S_{\text{пр.}} = -211,8 - 298 \cdot (-0,0941) = -211,8 + 28,0 = -183,8;$$

$$\Delta(\Delta G_{\text{пр.}}) = 2(-94,6) - (2*(-34,0) + 87,6)) = -189,2 - (-68,0 + 87,6) = -189,2 + 68,0 - 87,6 = -276,8 + 68,0 = -208,8.$$

Полученные величины термодинамических характеристик соединений и процесса получения боро- и алюмогидридов щелочных металлов по схемам (3.7) и (3.8) приведены в таблице 3.4. Закономерности изменения термодинамических характеристик -энтальпия, энергия Гиббса (рисунок 3.9) процесса (3.7) получения алюмогидридов щелочных металлов имеют идентичный характер. С ростом порядкового номера металла термодинамическая вероятность протекания процесса (3.7) возрастает. При переходе от системы с участием LiH к системе NaH наблюдается резкое увеличение энергии Гиббса процесса (3.7) в пределах $\Delta(\Delta G_{\text{пр.}}) = 130$ кДж/моль. При переходе NaH $\rightarrow$ KH прирост составляет 123 кДж/моль, а для металлов подгруппы калия – в интервале (21-25) кДж/моль. График закономерности изменения энтропии процесса (3.7) от природы металлов (рисунок 3.10) имеет сложный характер. При переходе LiH $\rightarrow$ NaH изменение энтропии уменьшается и составляет $\Delta(\Delta S_{\text{пр.}}) = -31,4$ Дж/(моль·К). При переходе NaH $\rightarrow$ KH происходит возрастание изменения энтропии в пределах $\Delta(\Delta S_{\text{пр.}}) = +30,8$ Дж/(моль К). В ряду KH $\rightarrow$ RbH $\rightarrow$ CsH уменьшение изменения энтропии составляет в среднем $\Delta(\Delta S_{\text{пр.}}) = 4$ и 5 Дж/(моль·К).

Из рисунка 3.11 видна аналогия закономерности изменения термодинамических характеристик - энтальпии, энергии Гиббса процесса (3.8) получения борогидридов щелочных металлов. С ростом порядкового номера металла термодинамическая вероятность протекания процесса (3.8) возрастает. При переходе от системы с участием LiH к системе NaH наблюдается увеличение энергии Гиббса процесса (3.8) в пределах $\Delta(\Delta G_{\text{пр.}}) = 50$ кДж/моль. При переходе NaH $\rightarrow$ KH наблюдается почти двукратный прирост изменения энергии Гиббса процесса, которая составляет 105 кДж/моль, а для металлов подгруппы калия – около 20 кДж/моль.

MAlH ₄				Соединения			
M	-Δ _f H ⁰	-Δ _f G ⁰	S ⁰		Δ _f H ⁰	Δ _f G ⁰	S ⁰
Li	122,6	44,7	78,7	AlCl ₃	-704,2	-628,8	109,3
Na	115,7	38,7	89,7	B ₂ H ₆	36,4	87,6	232,1
K	163,6	94,6	119,0			106,0*	
Rb	170,0	99,0	130,0				
Cs	177,0	110,3	150,0				
Процесс (3.2) $4MH + AlCl_3 \xrightarrow{Et_2O} MAlH_4 + 3MCl$				Процесс (3.3) $2MH + B_2H_6 \xrightarrow{Et_2O} 2MBH_4$			
M	-ΔH проц.	ΔSпроц.	-ΔGпроц.	M	-ΔH проц.	-ΔSпроц.	-ΔGпроц.
Li	282,2*	67,3*	302,3 ⁽¹⁾ 295,9 ⁽²⁾	Li	100,6	114,7	66,4 ⁽¹⁾ 40,4 ⁽²⁾
Na	419,9*	36,7*	430,8 ⁽¹⁾ 429,1 ⁽²⁾	Na	155,2	132,7	115,7 ⁽¹⁾ 98,0 ⁽²⁾
K	538,1*	57,5*	555,2 ⁽¹⁾	K	248,2	94,1	220,2 ⁽¹⁾ 208,8 ⁽²⁾
Rb	562,8*	53,6*	578,8 ⁽¹⁾	Rb	270,8	99,5	241,1 ⁽¹⁾ 224,2 ⁽²⁾
Cs	585,0*	52,3*	600,6 ⁽¹⁾	Cs	282,0	76,9	259,1 ⁽¹⁾ 244,8 ⁽²⁾

Примечание: * - оценено методами сравнительного расчёта и разностей;
 (1) - рассчитано по формуле $\Delta G^0_{\text{проц.}} = \Delta H^0_{\text{проц.}} - 298\Delta S^0_{\text{проц.}}$;
 (2) - рассчитано по формуле $\Delta G_{\text{проц.}} = \Sigma(\Delta fG^0)_{\text{продуктов}} - \Sigma(\Delta fG^0)_{\text{реагентов}}$

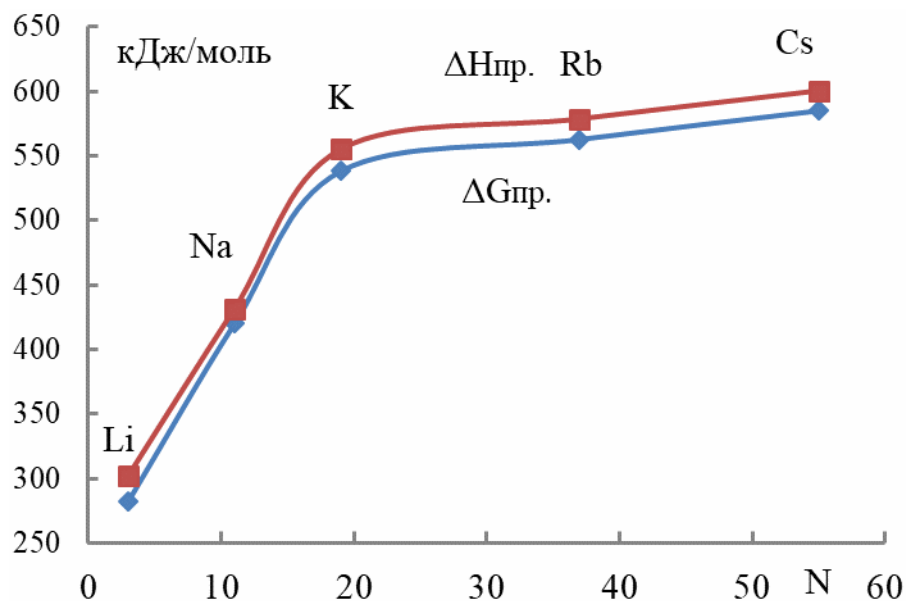


Рисунок 3.9 - График зависимости термодинамических характеристик процесса (3.7) получения MAIH_4 (M - металлы IA группы) от природы (N) металлов

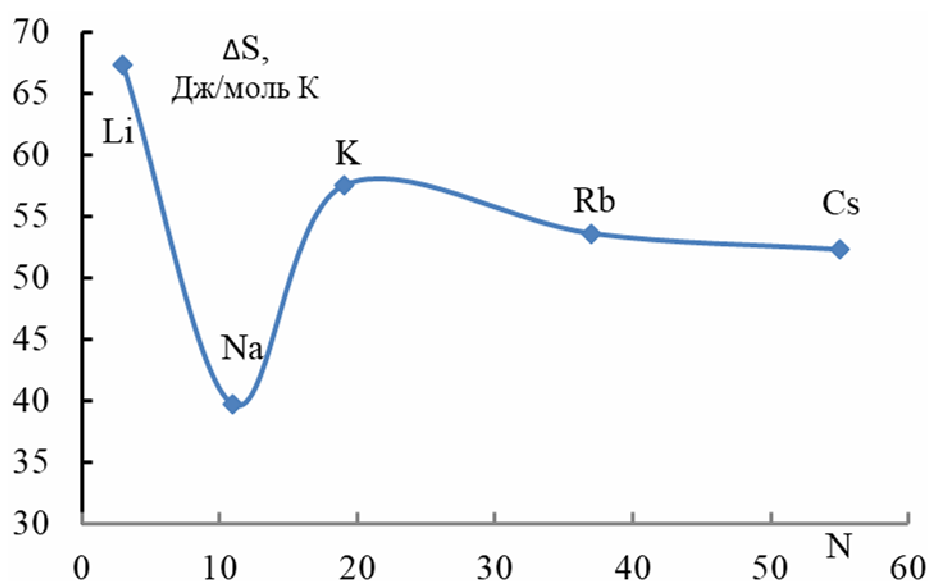


Рисунок 3.10 - График зависимости изменения энтропии процесса (3.7) получения MAIH_4 (M- металлы IA группы) от природы (N) металлов

График закономерности изменения энтропии процесса (3.8) от природы металлов (рисунок 3.12) имеет сложный характер. При переходе $\text{LiH} \rightarrow \text{NaH}$ изменение энтропии увеличивается и составляет $\Delta(\Delta S_{\text{пр.}}) = -18,0$ Дж/(моль·К). При переходе $\text{NaH} \rightarrow \text{KH}$ происходит уменьшение изменения энтропии в

пределах $\Delta(\Delta S_{\text{пр.}}) = -38,0$ Дж/(моль К). В ряду $\text{КН} \rightarrow \text{RbH} \rightarrow \text{CsH}$ график имеет искривление вверх с максимумом для системы с участием RbH.

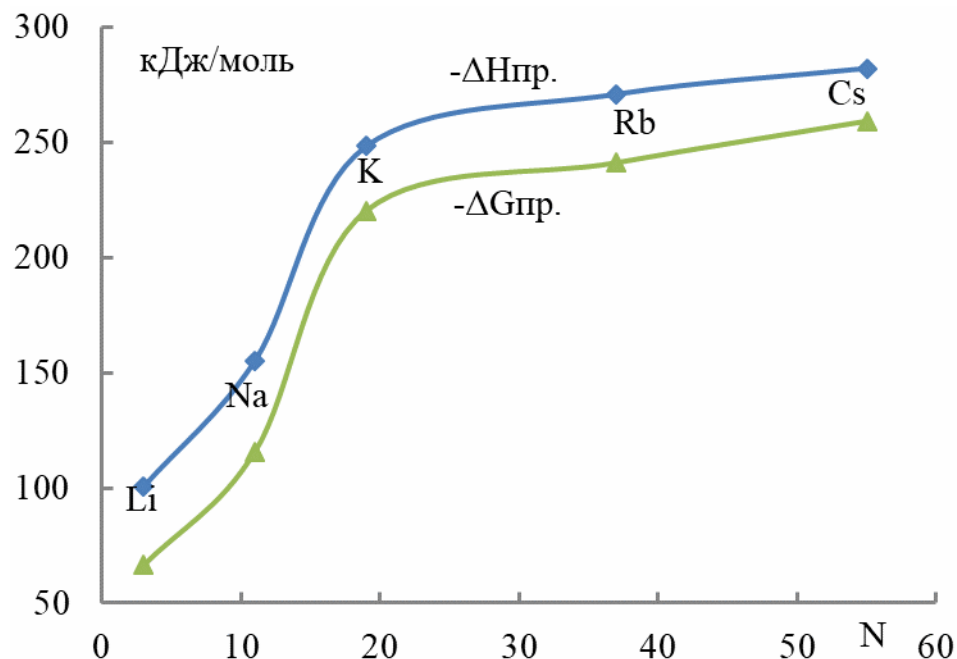


Рисунок 3.11 - График зависимости термодинамических характеристик процесса (3.8) получения MBH_4 (M - металлы IA группы) от природы (N) металлов

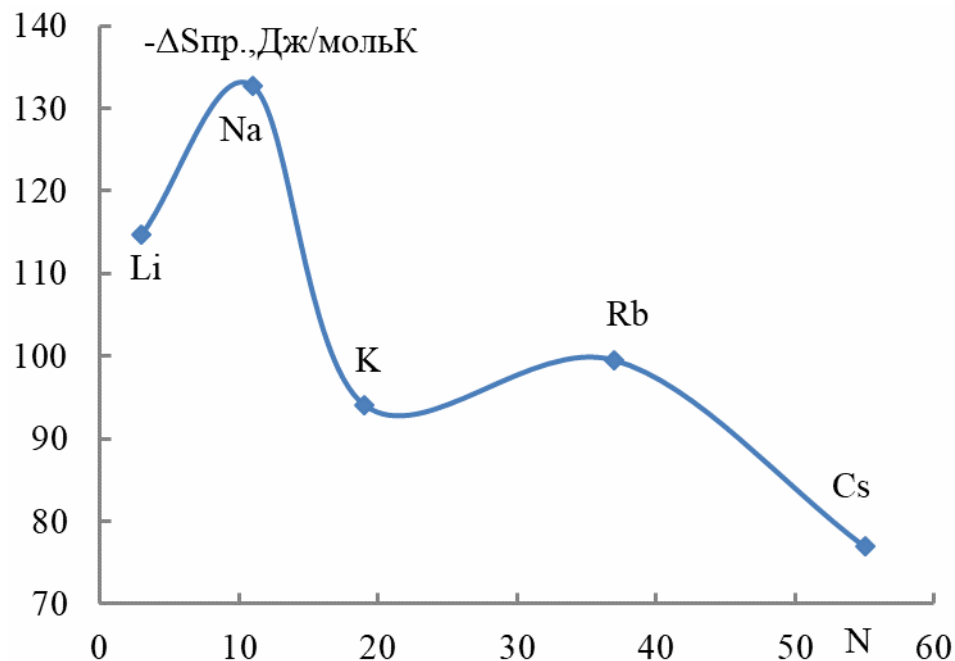


Рисунок 3.12 - График зависимости изменения энтропии процесса (5.3) получения MBH_4 (M- металлы IA группы) от природы (N) металлов

Анализ имеющихся сведений и результаты расчётов, приведённых в таблицах 3.2 и 3.3, показали, что рассчитанные по двум методикам величины $\Delta G^0_{\text{проц.}}$ для реакций (3.6) и (3.7) совпадают или отличаются в пределах ошибки эксперимента, а для реакции (3.8) они заметно различаются. Возможно, источником ошибки является несколько заниженное литературное значение величины энергии Гиббса образования диборана, равное $\Delta_f G^0 \text{B}_2\text{H}_6 = 87,6$ кДж/моль. По нашим расчётам величина данной характеристики диборана может иметь значение, равное $\Delta_f G^0 \text{B}_2\text{H}_6 = 106,0 \pm 2$ кДж/моль.

3.5. Математическое моделирование закономерности изменения

термодинамических свойств гидридов щелочных металлов

[1-A, 2-A, 6-A, 10-A]

Полученные, таким образом, полные сведения по термодинамическим свойствам бинарных гидридов и, впервые, для процессов (уравнения (3.6)-(3.8)) образования комплексных боро- и алюмогидридов щелочных металлов с применением хлоридов бора и алюминия, полученных хлорированием минеральных руд Таджикистана, позволили проводить математическое моделирование установленных закономерностей их изменения в зависимости от природы металлов. Моделирование проведено по стандартной программе MICROSOFT OFFICE и MATLAB. Математические уравнения закономерности изменения термодинамических характеристик уточнённых бинарных гидридов (RbH и CsH) и процесса (3.6) получения борогидридов щелочных металлов приведены в таблице 3.5. Термодинамические характеристики соединений и процессов получения боро- и алюмогидридов типичных элементов Li, Na обрабатывались отдельно, так как они выпадают из общих закономерностей, характерных для каждой группы соединений. Для них линейный характер тренда соединений и процессов получения отличается между собой углом наклона. Отклонение свойств типичных металлов Li и Na от общей закономерности обусловлено их электронным строением, появлением кайносимметричных p-орбиталей у атома Li и виртуальных d-орбиталей у атома Na.

Таблица 3.5. Уравнения закономерностей изменения термодинамических свойств бинарных гидридов и процессов получения боро- и алюмогидридов ЦМ от природы металлов

Ряд МН	Свойство	Вид уравнения	Тип тренда	R ²
Li, Na	-Δ _f H	$y = 0,5177x + 9,4469$	Л	1,000
	-Δ _f G	$y = 0,3446x + 9,9663$	Л	1,000
	S	$y = 1,7059x + 5,8824$	Л	1,000
K, Rb, Cs	-Δ _f H	$y = 0,011x^2 - 0,9136x + 71,103$	П	1,000
	-Δ _f G	$y = 0,0085x^2 - 0,692x + 44,083$	П	1,000
	S	$y = -0,0068x^2 + 1,1414x + 30,765$	П	1,000
Li, Na, K, Rb, Cs	S	$y = 18,102\ln(x) - 1,5587$	Log	0,992
Процесс (3.1) $4\text{МН} + \text{BCl}_3 \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} \text{MBH}_4 + 3\text{MCl}$				
Li, Na, K, Rb, Cs	-ΔH	$y = 0,0067x^3 - 0,7784x^2 + 29,567x + 541,69$	П	0,996
	-ΔG	$y = 0,0065x^3 - 0,7593x^2 + 28,848x + 533,94$	П	0,995
	-ΔS	$y = 0,0007x^3 - 0,0766x^2 + 2,6688x + 25,768$	П	0,987
Li, Na	-ΔH	$y = 1,2152x + 7,3543$	Л	1,000
	-ΔG	$y = 1,2108x + 7,3675$	Л	1,000
	-ΔS	$y = 1,278x + 7,1661$	Л	1,000
K, Rb, Cs	-ΔH	$y = -0,0077x^2 + 1,971x + 844,24$	П	1,000
	-ΔG	$y = -0,0079x^2 + 1,8963x + 830,11$	П	1,000
	-ΔS	$y = 0,2972x + 46,469$	Л	0,999
Примечание: y – свойства; x – порядковый номер М; R ² – степень достоверности; линия тренда – (П) – полиномиальная, (Л) – линейная, (Log) – логарифмическая.				

На рисунке 3.13 приведены графики изменения термодинамических свойств бинарных гидридов в зависимости от природы ЦМ. Расчёты показали возможность проведения линии тренда с определённой степенью достоверности только для закономерности изменения энтропии гидридов (рисунок 3.13(в)). Для других термодинамических свойств этот показатель ниже, поэтому проведено математическое моделирование гидридов отдельно для типичных металлов и подгруппы калия. Закономерности изменения термодинамических свойств бинарных гидридов металлов подгруппы калия не имеют линейный характер. Отклонение свойств наблюдается для гидроксида рубидия.

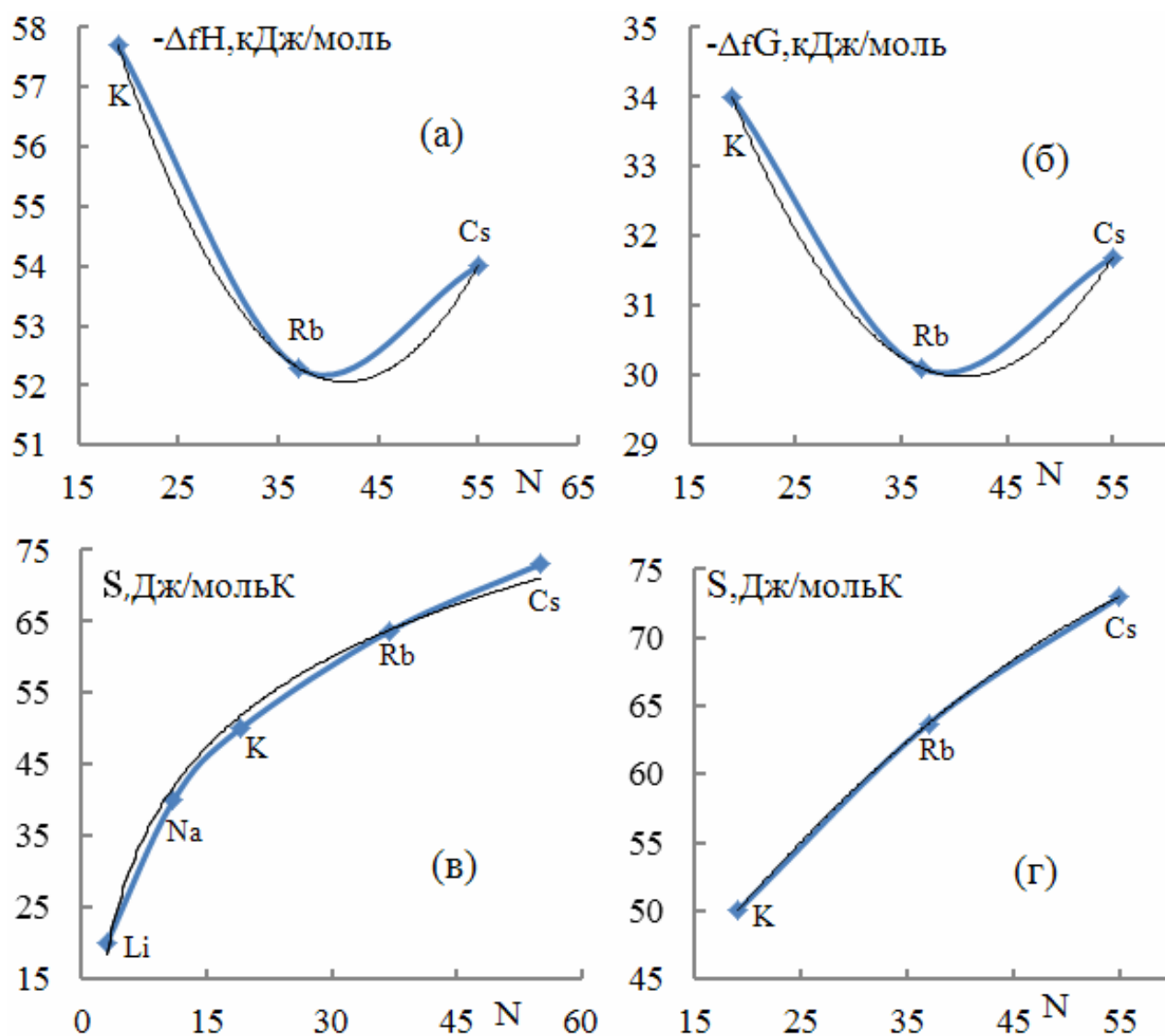


Рисунок 3.13 - График закономерности изменения свойств бинарных гидридов: (а),(б) и (г) для подгруппы K,Rb и Cs; (в) – для IА группы

На рисунке 3.14 приведены графики закономерности изменения термодинамических характеристик процесса получения борогидридов металлов IA (по уравнению 3.6) в зависимости от их природы. Полученные результаты подтверждают также недостаточную корректность проведения моделирования закономерности изменения свойств соединений элементов IA и процессов с их участием в пределах всей группы. Наблюдается следующая особенность системы с участием атомов натрия:

- по изменению энтальпии и энергии Гиббса они находятся в промежуточном состоянии между системами лития и калия;
- по изменению энтропии они ближе расположены к подгруппе калия.

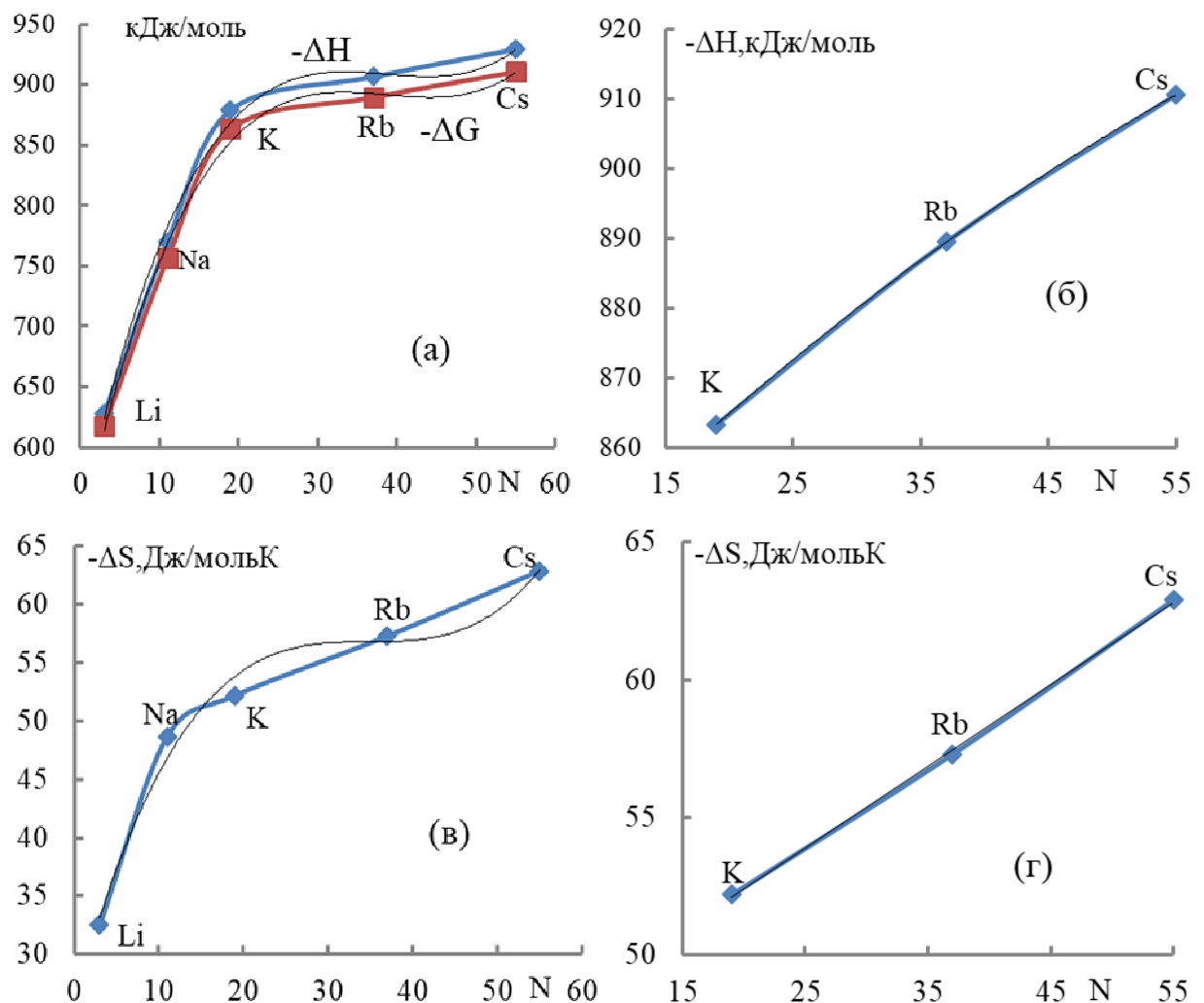


Рисунок 3.14 - График закономерности изменения термодинамических характеристик процесса (3.6) получения борогидридов металлов: (а), (в) - IA группы; (б), (г) - подгруппы калия

Математические уравнения закономерности изменения термодинамических характеристик процессов получения алюмогидридов (по уравнению 3.7) и борогидридов (по уравнению 3.8) щелочных металлов приведены в таблице 3.6. При математической обработке не учитывались величины термодинамических характеристик соединений типичных элементов Li, Na, так как они выпадают из общих закономерностей, характерных для каждой группы соединений.

Таблица 3.6 - Уравнения закономерностей изменения термодинамических свойств процессов получения боро- и алюмогидридов ЩМ от природы металлов

М	Свой- ство	Уравнения	Тип тренда	R ²
Процесс (3.2) $4\text{MH} + \text{AlCl}_3 \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} \text{MAH}_4 + 3\text{MCl}$				
Li, Na	-ΔH	$y = 1,4645x + 6,6064$	Л	1,000
	-ΔG	$y = 1,4026x + 6,7922$	Л	1,000
	ΔS	$y = -0,1135x + 11,341$	Л	1,000
K, Rb, Cs	-ΔH	$y = 1,3028x + 513,76$	Л	0,999
	-ΔG	$y = 1,2611x + 531,54$	Л	1,000
	ΔS	$y = 0,004x^2 - 0,4414x + 64,437$	П	1,000
Процесс (3.3) $2\text{MH} + \text{B}_2\text{H}_6 \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} 2\text{MBH}_4$				
Li, Na	-ΔH	$y = 1,4775x + 6,5676$	Л	1,000
	-ΔG	$y = 1,6514x + 6,0457$	Л	1,000
	-ΔS	$y = 1,0895x + 7,7314$	Л	1,000
K, Rb, Cs	-ΔH	$y = -0,0176x^2 + 2,2407x + 211,98$	П	1,000
	-ΔG	$y = -0,0045x^2 + 1,4117x + 194,99$	П	1,000
	-ΔS	$y = -0,0432x^2 + 2,7198x + 58,023$	П	1,000
Примечание: y – свойства; x – порядковый номер М; R ² – степень достоверности; линия тренда – (П) – полиномиальная, (Л) – линейная, (Log) – логарифмическая.				

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Уникальная способность к формированию комплексов с водородными лигандами тетраэдрической конструкции $Mn(\text{ЭН}_4)_n$ ($\text{Э}=\text{B}, \text{Al}$; n -валентность металла) выражается в сходстве и аналогичности III группы Периодической системы бора и алюминия.

В этой работе мы кратко именуем исторически принятые наименования боро- и алюмогидридов, хотя с в соответствии с рациональной номенклатурой они излагаются как, тетрагидридобораты и тетрагидридоалюминаты.

В соответствии с рациональной номенклатурой – это тетрагидридобораты и тетрагидридоалюминаты. В нашей же работе приняты краткие наименования эмпирические, исторически сформировавшиеся - боро- и алюмогидриды.

Интерес к боро- и алюмогидратам и систематическое развитие химии объясняется богатством и многообразием валентных возможностей образующих их металлов, различными способами связи ЭН_4 -групп, а также перспективностью их практического использования. В свою очередь, разнообразие природы связи, определяется широким спектром изменений молекулярной и кристаллической структур, свойств борогидридов от типично ионных до летучих соединений с ковалентными связями (борогидриды тяжелых металлов Zr, Hf, Th, U).

На сегодняшний день имеются сведения о борогидридах большинства химических элементов Периодической системы, тем не менее большинство борогидридов все еще мало доступны, вследствие неусовершенствованных способов их синтеза; борогидриды лишь немногих металлов получены в индивидуальном состоянии. Известно в сольватированном состоянии подавляющее число соединений, а в случае тяжелых переходных металлов, синтезированы только борогидриды со смешанными лигандами.

К открытию многих борогидридов послужили ключом способы синтеза

с участием диборана, тем не менее эти способы не обеспечивают получения достаточно чистых веществ. Из числа известных – наиболее правильным способом для получения борогидридов переходных металлов является обмен галогенидов этих металлов с борогидридами щелочных металлов в твердой фазе или растворах.

Применение борогидрида лития и натрия в обменной реакции обеспечивает получение чистого продукта, поскольку в отличие от побочного хлорида лития, NaCl практически не растворяется в ТГФ. Кроме того, тенденция к комплексообразованию с $M(BH_4)$ у $NaBH_4$ сравнительно с $LiBH_4$, выражена слабо.

Удалось впервые получить свободные от хлора ТГФ - сольваты борогидридов всего ряда редкоземельных металлов, используя $NaBH_4$.



Весьма сложно и пока трудоразрешимо получение свободных от молекул растворителя несольватированных борогидридов для большинства переходных металлов. В большинстве случаев удается путем термовакуумной сушки лишь частичная десольвантация сольватов. Таким образом, бистетрагидрофуранат борогидрида скандия, превращается при сушке в моносольват $Sc(BH_4)_3 \cdot ТГФ$, и не теряет далее ТГФ вплоть до своей термодеструкции. По нашим данным, тристетрогидрофуранаты борогидридов лантаноидов иттриевой группы, способны потерять ТГФ только до состава $Ln(BH_4)_3 \cdot ТГФ$. Похожий результат в процессе нагревания был получен при высаливании борогидридов из растворов донорных растворителей.

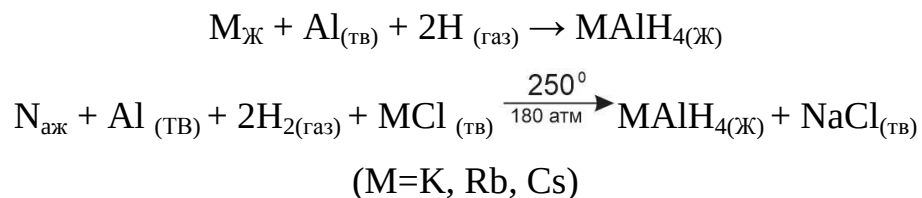
Полное осуществление обменной реакции в несольватированных средах, или в растворителях с невысокой донорной силой, могло бы послужить ключом к синтезу чистых несольватированных борогидридов.

Как видно из вышеуказанного текста, $M(BH_4)$ и $NaBH_4$ являются ключевыми компонентами для синтеза других борогидридов металлов. Поэтому нами в настоящей работе найдены доступные и дешёвые методы

синтеза $M(BH_4)$ путем хлорирования борсодержащих руд с последующим синтезом $M(BH_4)$.

В настоящей работе найдены оптимальные пути получения треххлористого бора и $M(BH_4)$. На основании оптимальных параметров хлорирования и синтеза борогидридов ЩМ разработана принципиальная технологическая схема получения борогидридов ЩМ.

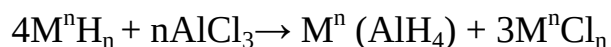
Алюмогидриды (тетрогидроалюминаты) $M^n(AlH_4)_n$, полигидроалюминаты $M^n(AlH_4)_n \cdot nAlH_3$, гексогидроалюминаты $M^n_3(AlH_6)_n$ составляют ряд комплексных гидридов алюминия и металлов гидроалюминатов. Наиболее важным классом водородных соединений алюминия являются алюмогидриды $M^n(AlH_4)_n$, из которых $LiAlH_4$ на сегодняшний день является основным источником получения гидроксида алюминия и восстановителем функциональных групп органических соединений. В настоящее время довольно подробно изучены алюмогидриды щелочных металлов. Однако уже для металлов 2-й группы сведения о получении алюмогидридов, их превращениях и свойствах оставались крайне ограниченными. В связи с проблемой совершенствования технологии гидроксида алюминия и снижения его стоимости, возросла и задача разработки эффективных способов синтеза алюмогидридов щелочных металлов, в особенности алюмогидрида натрия, являющегося одним из ключевых соединений химии гидридов. Способ прямого синтеза алюмогидридов в расплавах;



по скорости и выходам является самым эффективным сравнительно со способами синтеза в органической среде, отличающимися многостадийностью, малой скоростью и потенциальной опасностью взрывного расщепления растворителя. Однако имеются конструкционные трудности

поиска и создания перспективных путей получения алюмогидридов, исключающих использование высоких параметров.

Основная реакция получения алюмогидридов металлов:



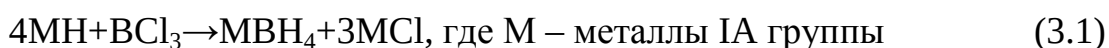
осуществлена в среде сольватирующего растворителя, растворяющего синтезируемый алюмогидрид. Так, получены в среде ТГФ - $NaAlH_4$ и $Ca(AlH_4)_2$.

Как видно, основным реагентом для синтеза MAH_4 является хлористый алюминий. Поэтому в настоящей работе для синтеза MAH_4 с целью удешевления процесса и получения доступного $AlCl_3$ использован метод хлорирования алюмосиликатных руд с последующим получением соответствующих алюмогидридов ЦМ.

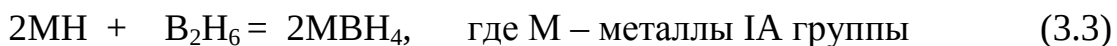
Найдены оптимальные условия получения $AlCl_3$ и MAH_4 . На основании оптимальных параметров разработана принципиальная технологическая схема получения MAH_4 .

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

Рассмотрены следующие способы получения боро- и алюмогидридов



Для сравнения проведён термодинамический анализ применяемого способа получения борогидридов



В исследуемых системах ключевым исходным компонентом являются бинарные гидриды щелочных металлов. Для корректных термодинамических расчётов нужны достоверные термодинамические характеристики всех компонентов. Анализ имеющихся сведений и расчёты показывают, что вели-

чины энергии Гиббса образования и энтропии (таблица 3.2) бинарных гидридов рубидия и цезия заметно отличаются, значение энергии Гиббса образования диборана (B_2H_6) несколько занижено (таблица 3.3). Нами внесены соответствующие исправления, отмеченные в таблицах (*). Подтверждением тому служат совпадения значений энергии Гиббса для процессов (3.6), (3.7) и заметное их расхождение для процесса (3.8) получения боро- и алюмогидридов щелочных металлов.

Полные сведения по термодинамическим свойствам бинарных гидридов и, впервые, для процессов (уравнения (3.6)-(3.8)) образования комплексных боро- и алюмогидридов щелочных металлов с применением хлоридов бора и алюминия, полученных хлорированием минеральных руд Таджикистана (таблицы 3.3 и 3.4), позволили установить закономерности их изменения в пределах группы сходных соединений. Установлено, что системы с участием типичных элементов лития и натрия по своим характеристикам отличаются от систем с участием металлов подгруппы калия: калия, рубидия и цезия. Для систем с участием типичных металлов лития, калия и металлов подгруппы калия математическая обработка данных проведена отдельно.

Анализ термодинамических характеристик процессов получения боро- и алюмогидридов щелочных металлов показывает, что наибольшую термодинамическую вероятность протекания имеет процесс (3.6). Во всех процессах доминирующим фактором является энтальпийный фактор. Энтропийный фактор только во втором процессе (схема (3.7)) оказывает положительное влияние на его протекание в прямом направлении. Наблюдается отклонение изменения термодинамических свойств бинарных и изученных процессов получения комплексных гидридов щелочных металлов от прямолинейного характера.

В научно-познавательном и прикладном аспектах обобщение и системный анализ термодинамических свойств гидридных соединений имеет

определённое значение. В теоретическом аспекте такие исследования особенно важны, так как гидрид-ион является чутким индикатором на малейшие изменения в свойствах атомов-партнёров. Определение и анализ достоверных сведений о свойствах гидридных соединений, особенно бинарных, в которых наиболее ярко проявляются индивидуальные особенности атомов-партнёров, позволяют установить закономерности их изменения в пределах групп. В практическом аспекте установленные закономерности изменения фундаментальных характеристик гидридов и их математические модели позволяют подбирать и широко применять вещества в тонком органическом синтезе в качестве восстановителей функциональных групп, подбирать катализаторы, а также использовать и в других отраслях наукоемкой техники и технологии.

В настоящей работе также рассмотрены способы получения гидрида алюминия механохимическим методом без участия растворителя.

Разработан модельный синтез гидрида алюминия через бинарные гидриды ЩЗМ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации:

1. Установлены оптимальные условия получения хлоридов бора и алюминия путём хлорирования боросодержащих и алюмосиликатных руд Таджикистана с последующим получением из них боро - и алюмогидридов щелочных металлов в среде органических растворителей в присутствии восстановителя – угля [8, 13-А].

2. Определены условия получения борогидридов щелочных металлов из эфирных растворов BCl_3 с добавлением BF_3 и алюмогидридов из эфирных растворов AlCl_3 при интенсивном перемешивании с эфирами бинарных гидридов лития и натрия [1, 8, 13-А].

3. Синтезированы алюмогидриды калия, рубидия и цезия в среде диглима, разработан метод их отчистки и получены образцы высокой степени чистоты. Определена плотность алюмогидридов пикнометрическим методом [1, 3, 4, 8-А].

4. Предложен механохимический метод получения гидроксида алюминия из алюмогидридов натрия и AlCl_3 в планетарной мельнице с последующим выделением несольватированного гидроксида алюминия [1, 6-А].

5. Разработан модельный синтез гидроксида алюминия через бинарные гидриды ЦЗМ с аутоиницированием. Модельный синтез обеспечивает возможность автоматизировать процесс получения AlH_3 [1, 6-А].

6. Разработаны принципиальные технологические схемы получения борогидридов и алюмогидридов ЦМ путем хлорирования борсодержащих и алюмосиликатных руд Таджикистана [1, 6-А].

7. Получены наиболее полные сведения термодинамических характеристик процессов получения борогидридов и алюмогидридов щелочных металлов. Установлены закономерности изменения термодинамических характеристик процессов в зависимости от природы металлов. Системы с участием

типичных элементов лития и натрия по своим характеристикам отличаются от систем с участием металлов подгруппы калия – калия, рубидия и цезия. Составлены математические модели установленных закономерностей [3, 4-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов:

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Список использованных источников:

- [1]. Жигач, А.Ф. Химия гидридов / А.Ф. Жигач, Д.С. Станисевич. – Л.: Химия, 1969. - 675 с.
- [2]. Херд, Д. Введение в химию гидридов / Д. Херд. –М.: Изд-во ИЛ, 1955. - 239 с.
- [3]. Хабош, А. Комплексные гидриды в органической химии / А. Хабош. – Л.: Химия, 1971. – 824 с.
- [4]. Комплексы металлоорганических, гидридных и галоидных соединений алюминия: Научное издание / Н.М. Алпатова, В.В. Гавриленко, Ю.М. Кесслер [и др.]. – М.: Наука, 1970. – 259 с.
- [5]. Мирсаидов, У.М. Борогидриды переходных металлов / У.М. Мирсаидов, Т.Н. Дымова. – Душанбе: Дониш, 1985.
- [6]. Мальцева, Н.Н. Борогидрид натрия / Н.Н. Мальцева, В.С. Хаин. – М.: Наука, 1985. – 208 с.
- [7]. Свойства тетрагидридоборатов щелочных металлов / У. Мирсаидов, В.С. Ханс, Ю.Н. Шевченко, Н.Н. Мальцева. / Душанбе: Дониш, 1994.
- [8]. Мирсаидов, У.М. Синтез, свойства и химические превращения боро- и алюмогидридов металлов / У.М. Мирсаидов. –Душанбе: Дониш, 2005. – 295 с.
- [9]. Noth, H. Anorganische Reactionen der Alkaliboranate / H. Noth // Angew. Chem. -1961. –V.73. –S.371-381.
- [10]. Coubeau, J. Die Reaction Natriumborohydrid und Wasser / J. Coubeau, H. Kollfoss // Z. anorg. Chem. -1959. -V.299. -S.160-169.
- [11]. Hoestra, H.K. The Preparation and properties of the Group IV-B Metal Borohydrides / H.K. Hoestra, J.J. Katz // J. Am. Chem. Soc. -1949. –V.71. - P.2488-2492.
- [12]. Perry, R.W. The preparation and properties of Hexaminecobalt (III)

- Borohydride, Hexaminechromium (III) borohydride and ammonium borohydride / R.W. Perry, D.R. Schults, R.R. Guardot // J. Am. Chem. Soc. - 1958. -V.80. -P.1-4.
- [13]. Борогидриды переходных металлов в синтезе комплексных соединений / В.Д. Махаев, А.П. Борисов, Н.Г. Мозгина [и др.] // Известия АН СССР. Неорганические материалы. -1978. -Т.14. -№9. -С.1726-1731.
- [14]. Stewart, A.C. The Reaction of Cobalt (II) Bromide with Lithium Borohydride and Lithium Aluminohydride / A.C. Stewart, G.W. Sejaeffe // J. Inorg. Chem. -1956. -V.3. -P.194-197.
- [15]. Семенов, К.Н. Синтез и свойства гексааммиакатов борогидридов хрома (III) и кобальта (III) / К.Н. Семенов, С.Е. Кравченко, О.В. Кравченко // Журнал неорганической химии. -1976. -Т.21. -№17. -С.1824-1828.
- [16]. Махаев, В.Д. Синтез и свойства борогидридного комплекса ванадия $\text{NaV}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ДМЭ}$ / В.Д. Махаев, К.Н. Семенов // Известия АН СССР. Серия химия. -1978. -№12. -С.2827-2828.
- [17]. Михеева, В.И. Взаимодействие в водно-аммиачной среде борогидрида натрия с сульфатом никеля / В.И. Михеева, Н.Н. Мальцева, З.К. Стерлядкина // Журнал неорганической химии. -1965. -Т.10. -№10. -С.2380-2382.
- [18]. Lippard, J. Transition Metal Borohydride Complexes II. The reaction of Copper (I) Compounds with Boron Hydride anions / J. Lippard, A. Ucko // J. Inorg. Chem. -1968. -V.7. -P.1051-1056.
- [19]. Волков, В.В. Изучение синтеза тетрагидридобората циркония реакцией хлорида циркония с тетрагидридоборатом лития / В.В. Волков, К.Г. Мякишев, С.И. Югов // Журнал прикладной химии. -1975. -Т.48. -№9. -С.2109.
- [20]. ИК-спектры борогидридов циркония, гафния и щелочных металлов / В.В. Волков, Е.В. Соболев, З.Л. Гранкина, И.С. Калинина // Журнал

- неорганической химии. -1968. -Т.13. -№3. -С.659-664.
- [21]. Волков, В.В. ИК-спектры и природа молекул тетрагидридоборатов металлов типа $M(BH_4)_4$ / В.В. Волков, К.Г. Мякишев, З.Л. Гранкина // Журнал неорганической химии. -1970. -Т.15. -С.2861-2863.
- [22]. Bird, P.H. Zirconium (IV) Borohydride crystal structure ($-160^\circ C$) / P.H. Bird, M. Cherchill // J. Chem. Comm. -1967. -P.403-408.
- [23]. Волков, В.В. Диаграмма состояния систем $Zr(BH_4)_4$ -толуол, $Hf(BH_4)_4$ -бензол, $Zr(BH_4)_4$ -бензол / В.В. Волков, К.Г. Мякишев, Г.И. Багрянцев // Журнал неорганической химии. -1971. -Т.16. -№1. -С.233-234.
- [24]. Lucas, C.R. A convenient Route to Three valent bis-cyclopentadienyl Niobium Hydrides and related Derivatives / C.R. Lucas, M.L.H. Green // J. Chem. Comm. -1972. -P.1005.
- [25]. Anand, S.P. Studies on Bis-Borohydride Derivatives of di-cyclopentadienylmolybdenum (VI) and Tungsten (VI) / S.P. Anand, R.K. Niltani, B.J. Jain // J. Organometal. Chem. -1971. -V.26. -P.115-117.
- [26]. Blackmere, T. Some New – cyclopentadienyl Ruthenium Complexes / T. Blackmere, J. Bruel, F.G.A. Stone // J. Chem. Soc. -1971. A. -P.2376-2382.
- [27]. Vaska, L., Cyanotrihydroborato- and tetrahydroborato complexes of rhodium and iridium / L. Vaska, W.V. Miller, B.K. Lynn // J. Chem. Soc. Chem. Communs. -1971. -V.24. -P.1615-1616.
- [28]. Green, M.L.H. Studies on Tertiary Phosphine-Hydride and Hydridoborohydride Compounds of Nickel and Palladium / M.L.H. Green, H. Nunakata, T. Saito // J. Chem. Soc. -1971. A. -P.469-474.
- [29] Синтез и структура тетрагидроборатотрис(диметилдифенилфосфино)-серебра (I)-соединения с монодентатной тетрагидроборатной группой / В.Д. Махаев, А.Н. Борисов, Э.Б. Лобковский, К.Н. Семененко // Известия АН СССР. Серия химия. -1980. -№11. -С.2614-2617.
- [30]. Zange, E. Entwicklung eines Mikroverfahrens zur Darstellung von Boranaten der schweren Lantaniden / E. Zange // J. Chem. Ber. -1960. -B.93. -S.652-657.

- [31]. Rossmanith, K. Über die Umsetzung von chloriden der seltenen Erden mit Lithiumborohydride, 2 Mitt. / K. Rossmanith, E. Muckenhuder // J. Monatsh. Chem. -1961. -B.92. -S.600-604.
- [32]. Rossmanith, K. Herstellung von Euripium (II)-bromid-boranat / K. Rossmanith // J. Monatsh. Chem. -1966. -B.97. -S.863-865.
- [33]. Rossmanith, K. Über die Umsetzung von chloriden der seltenen Erden mit Lithiumborohydride, 2 Mitt / K. Rossmanith, E. Muckenhuder // Monatsh. Chem. -1961. -B. 92. -P.600-604.
- [34] Rosssnanith, K. Destilierbaro Tris-boranate der Seltenerdmetalle / K. Rosssnanith / J. Monatsh. Chem. -1964. -B.95. -S.1424-1432.
- [35]. Rosssnanith, K. Über der thermischen Abbau einiger chlorid-diborohydride von Seltenen Erden / K. Rosssnanith / J. Monatsh. Chem. -1961. -B.92. -S.768-776.
- [36]. Morris, J.H. Synthesis and Characterization of tetrahydrofuran Derivative of Scandium Tetrahydroboranate / J.H. Morris, E.E. Smith // J. Chem. Comm. - 1979. -№1. -P.245.
- [37]. Синтез и исследование дитетрагидрофураната борогидрида скандия / К.Н. Семененко, О.В. Кравченко, С.Е. Кравченко [и др.] // Известия АН СССР. Неорганические материалы. -1977. -Т.13. -№12. -С.2276-2277.
- [38]. Синтез и ИК-спектры аммиакатов борогидридов скандия, иттрия и лантана / О.В. Кравченко, С.Е. Кравченко, В.Б. Полякова, К.Н. Семененко // Координационная химия. -1980. -Т.6. -№7. -С.1030-1033.
- [39]. Кравченко, С.Е. Синтез и строение терагидрофуранатов борогидридов лантана, иттрия и скандия / С.Е. Кравченко, В.Б. Полякова, К.Н. Семененко // Координационная химия. -1980. -Т.6. -№1. -С.76-80.
- [40]. Borohydride derivatives of tricyclopentadienylcerium (IV) and bisindenyl cerium (IV) / S. Kapur, B.L. Kalsitra, R.K. Multani, B.D. Jain // J. Inorg. Chem. -1973. -V.35. -P.1689-1691.
- [41]. Marks, T.J. Organolantanide tetrahydroborates ligation Geometry and

- Coordinative Saturation / T.J. Marks, G.W. Grynkevich // J. Inorg. Chem. - 1976. -V.15. -P.1302-1307.
- [42]. Nimbler, J.W. Vibrational spectra of solid methylzine Borohydride, $\text{CH}_3\text{Zn}^+ \dots \text{BH}_4^-$ / J.W. Nimbler, T.H. Cook // J. Chem. Phys. -1973. -V.58. - №4. -P.1596-1602.
- [43]. Bernstein, E.R. Spectroscopic properties of rare earth Borohydrides $\text{Er}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{THF}$ in pure and mixed crystals / E.R. Bernstein, K.M. Chrn // J. Chem. Phys. -1975. -V.10. -P.215-228.
- [44]. Бойко, Г.Н. Температурная зависимость спектров ПМР $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ и квадрупольная релаксация ядер бора и скандия / Г.Н. Бойко, К.Н. Семененко, С.Е. Кравченко // Известия АН СССР. Серия химия. -1977. - №7. -С.1474-1472.
- [45]. Лобковский, Э.Б. Рентгеноструктурное исследование кристаллов тетрагидрофурана борогидрида скандия / Э.Б. Лобковский, С.Е. Кравченко, К.Н. Семененко // Журнал структурной химии. -1977. -Т.18. - №2. -С.389-391.
- [46]. Segal, B.C. Transition Metal Hydroborate Complexes. Crystal and Molecular Structure of Tris(tetrahydroborato)tris(tetrahydrofuran)yttrium (III) / B.C. Segal, S.J. Lippard // J. Inorg. Chem. -1978. -V.17. -№4. -P.844-850.
- [47]. Синтез и физико-химические свойства анионных борогидридных комплексов РЗЭ цериевой группы / В.Д. Махаев, А.П. Борисов, Б.П. Тарасов, К.Н. Семененко // Журнал неорганической химии. -1981. -Т.26. - №10. -С.2645-2651.
- [48]. Мирсаидов, У.М. Взаимодействие хлоридов лантана, церия и неодима с борогидридом натрия в пиридине и тетрагидрофуране / У.М. Мирсаидов, Т.Г. Ротенберг, Т.Н. Дымова // Доклады АН ТаджССР. -1976. -Т.19. -С.30-32.
- [49]. Синтез и некоторые свойства борогидридов редкоземельных металлов цериевой подгруппы / У. Мирсаидов, А. Курбонбеков, Т.Г. Ротенберг, Х.

- Джураев // Известия АН СССР. Неорганические материалы. -1978. –Т.14. -№9. -С.1722-1724.
- [50]. Мирсаидов, У.М. Синтез и некоторые свойства борогидридов редкоземельных элементов иттриевой группы / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова, Т.Н. Дымова // Известия АН СССР. Неорганические материалы. -1979. -Т.15. -№9. -С.1585-1588.
- [51]. Мирсаидов, У.М. Синтез борогидрида эрбия / У.М. Мирсаидов // Журнал неорганической химии.-1977. -Т.22. -№10. -С.2862-2864.
- [52]. Мирсаидов, У.М. Синтез, свойства и химические превращения боро- и алюмогидридов элементов I-III групп: дис. ... д-ра хим. наук / У.М. Мирсаидов. -М., 1985.
- [53]. Курбонбеков, А. Синтез, свойства тетрагидроборатов редкоземельных металлов и комплексов на их основе: дис. ... д-ра хим. наук / А. Курбонбеков. -Душанбе, 2000.
- [54]. Мирсаидов, У.М. Диаграмма плавкости $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3$ –тетрагидрофуран и взаимодействие в системе $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3$ – NaBH_4 –тетрагидрофуран при 25°C / У.М. Мирсаидов, А. Курбонбеков // Журнал неорганической химии. - 1980. -Т.25. -№5. -С.1386-1389.
- [55]. Мирсаидов, У.М. ИК-спектры системы $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$ – LiBH_4 –тетрагидрофуран и $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3$ – LiBH_4 –тетрагидрофуран / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова, Т.Н. Дымова // Доклады АН ТаджССР. -1982. -Т.25. -№7. - С.407-410.
- [56]. Мирсаидов, У.М. Системы борогидрид европия-тетрагидрофуран и борогидрид самария-тетрагидрофуран / У.М. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина, Т.Н. Ротенберг // Журнал неорганической химии. -1980. -Т.25. -№6. - С.1620-1623.
- [57]. Мирсаидов, У.М. Диаграмма растворимости борогидрид неодима-тетрагидрофуран / У.М. Мирсаидов, Т.Г. Ротенберг, Я. Самиев // Журнал неорганической химии. -1978. -Т.24. -№7. -С.1995-1996.

- [58]. Мирсаидов, У.М. Диаграмма растворимости $Gd(BH_4)_3$ –тетрагидрофуран и взаимодействие в системе $Gd(BH_4)_3$ – $LiBH_4$ –тетрагидрофуран при 25°C / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова, Т.Н. Дымова // Доклады АН СССР. - 1977. -Т.23. -№1. -С.120-123.
- [59]. Рахимова, А. ИК-спектроскопическое исследование редкоземельных металлов иттриевой группы / А. Рахимова, У.М. Мирсаидов, Т.Н. Дымова. - Рукопись депон. в ВИНТИ № 77881, 19 февраля 1982 г.: Деп. Известия АН ТаджССР, отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук, 1982, №3. 10 с.
- [60]. Мирсаидов, У.М. Системы $Dy(BH_4)_3$ –тетрагидрофуран и $Dy(BH_4)_3$ – $LiBH_4$ –тетрагидрофуран / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова, Т.Н. Дымова // Журнал неорганической химии. -1978. -Т.23. -№12. -С.3326-3329.
- [61]. Мирсаидов, У.М. Диаграмма растворимости $Ho(BH_4)_3$ –тетрагидрофуран и взаимодействие в системе $Ho(BH_4)_3$ – $LiBH_4$ –тетрагидрофуран при 25°C / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. -1979. -№2.
- [62]. Мирсаидов, У.М. Диаграмма растворимости системы $Er(BH_4)_3$ –тетрагидрофуран и $Er(BH_4)_3$ – $LiBH_4$ –тетрагидрофуран / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова // Журнал неорганической химии. -1978. -Т.23. -№7. - С.1931-1934.
- [63]. Мирсаидов, У.М. Системы борогидрид иттербия-тетрагидрофуран и борогидрид лютеция-тетрагидрофуран / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова. - Рукопись депон. в ВИНТИ 13.04.1978, №1268-1273: Деп. Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук, 1978, №3.
- [64]. Мирсаидов, У.М. Диаграмма плавкости тетрагидрофуран–борогидрид туллия и взаимодействие в системе $Tm(BH_4)_3$ – $LiBH_4$ –тетрагидрофуран при 25°C / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова, Т.Н. Дымова. - Рукопись депон. в ВИНТИ 13.04.1978, №1270-1273: Деп. Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук, 1978, №3.

- [65]. Мирсаидов, У.М. Система $\text{La}(\text{BH}_4)_3\text{--NaBH}_4$ –тетрагидрофуран при 25°C / У.М. Мирсаидов, А. Курбонбеков, М. Хикматов // Журнал неорганической химии. -1981. -Т.26. -№10. -С.2875-2876.
- [66]. Мирсаидов, У.М. Растворимость в системе $\text{NaBH}_4\text{--Ho}(\text{BH}_4)_3$ –тетрагидрофуран при 25°C / У.М. Мирсаидов, А. Рахимова, Х. Алиев // Доклады АН ТаджССР. -1980. -Т.23. -№3. -С.150-153.
- [67]. Курбонбеков, А. Изотерма растворимости $\text{La}(\text{BH}_4)_3\text{--Mg}(\text{BH}_4)_2$ –тетрагидрофуран при 25°C / А. Курбонбеков, У.М. Мирсаидов, М. Хикматов // Журнал неорганической химии. -1981. -Т.26. -№8. -С.2228-2230.
- [68]. Мирсаидов, У.М. Получение и некоторые свойства борогидридов лантана и церия / У.М. Мирсаидов, А. Курбонбеков, М. Хикматов / М.. - Журнал неорганической химии. -1982. -Т.27. -№2. -С.2436-2439.
- [69]. Мирсаидов, У.М. Комплексообразование борогидридов щелочных металлов с борогидридами редкоземельных металлов / У.М. Мирсаидов, Х. Алиев, А. Рахимова // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. – Душанбе, 1982, ВИНТИ, 19.02.1982, №778-82: Деп. РЖХим., 1982, 106902. Деп.
- [70]. NMR Investigation of Chemical Exchange in the Lithium Boron Hydride and Rare-earth Elements Boron Hydrides. Proceedinge of the I-st Soviet / U. Mirsaidov, G.N. Boiko, A. Kurbonbekov, A. Rahimova // Indian Symposium on Actual Problems of Magnetic Resonance Spectroscopy of Inorganic Materials. - Dushanbe, 1982. -P.113-114.
- [71]. Nuclear Magnetic Resonance Study of Complexeformation of Alkaline Metals Tetrahydroborates with Lantanoles Tetrahydroborates-Procrding of the I-st Soviet / U. Mirsaidov, G.N. Boiko, A. Rahimova, A. Kurbonbekov // Indian Symposium on Actual Problems of Magnetic Resonance Spectroscopy of Inorganic Materials. - Dushanbe, 1982. -P.115-116.
- [72]. Внутреннее вращение и фазовые переходы в тетрагидроборатах лантана

- / В.В. Волков, А. Курбонбеков, М. Хикматов [и др.] // Журнал структурной химии. -1988. -Т.29. -№1. -С.69-72.
- [73]. Кристаллическая структура тетрагидрофураната борогидрида лантана (III) $[\text{La}(\text{n}^3\text{-H}_2\text{BH})_2 \cdot 5\text{C}_4\text{H}_8\text{O}] \cdot [\text{La}(\text{n}^2\text{-H}_2\text{BH}_2)_2 (\text{n}^3\text{-H}_3\text{BH}_2)_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}]$ / В.К. Бельский, А.Н. Соболев, Б.М. Булычев [и др.] // Координационная химия. -1990. -Т.16. -Вып.12. -С.1693-1697.
- [74]. Курбонбеков, А. Получение и свойства гидразинатов тетрагидроборатов редкоземельных металлов / А. Курбонбеков, Т.Х. Алиханова, У.М. Мирсаидов // Журнал неорганической химии. -1989. -Т.34. -№3. -С.623-627.
- [75]. Курбонбеков, А. Изучение взаимодействия тетрагидроборатов РЗМ с этилендиамином / А. Курбонбеков, Т.Х. Алиханова, У.М. Мирсаидов // Журнал неорганической химии. -1989. -Т.34. -№5. -С.1111-1115.
- [76]. Рентгенографические исследования гидрозинатов тетрагидроборатов лантана, гадолиния и лютеция / И.Б. Шаймурадов, А. Курбонбеков, Т.Х. Алиханова, У.М. Мирсаидов // Известия АН ТаджССР. -1991. -№1. -С.32-36.
- [77]. Курбонбеков, А. Термическое разложение кислород- и азотсодержащих комплексов тетрагидроборатов РЗМ / А. Курбонбеков, Т.Х. Алиханова, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -2000. -№1. -С.32-35.
- [78]. О некоторых свойствах тетрагидрофуранатов тетрагидроборатов самария, гадолиния, эрбия и иттербия / И.Б. Шаймурадов, У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, В.К. Маруфи // Журнал неорганической химии. -1991. -Т.36. -№5. -С.1353.
- [79]. Термодинамическая характеристика борогидридов лантана и неодима / У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, М. Хикматов [и др.] // Журнал физической химии. -1991. -Т.65. -№11. -С.2914-2919.
- [80]. Finholt, A.E. Lithium Aluminum Hydride, Aluminum Hydride and Lithium

- Gallium Hydride and Some of Their Applications in Organic and Inorganic Chemistry / A.E. Finholt, A.S. Bond, H.J. Schlesinger / J. Chem. Soc. -1974. - №5. -P.1199.
- [81]. The Preparation of Sodium and Calcium Aluminum Hydrides / A.E. Finholt, G.K. Barbarus, G.K. Urry [et al.] // J. Inorgan. Nucl. Chem. -1952. -V.1. - P.317-325.
- [82]. Михеева, В.И. Об условиях образования хлорсодержащего производного гидрида алюминия / В.И. Михеева, М.С. Селивохина, В.В. Леонова // Журнал неорганической химии. -1959. -Т.4. -№11. -С.2436-2442.
- [83]. Lithium Aluminum Hydride LiAlH_4 / E. Wiberg, R. Bauer, M. Schmidt, K. Uson // Z. Naturforsch. -1951. -V.66. -S.393-394.
- [84]. Михеева, В.И. Изучение реакции AlCl_3 с гидридом лития в среде органического растворителя / В.И. Михеева, Е.М. Феднева, Л. Шниткова // Журнал неорганической химии. -1956. -Т.1. -С.2440-2443.
- [85]. Семененко, К.Н. О синтезе алюмогидрида лития / К.Н. Семененко, Н.Я. Турова, Р.Н. Уразбаева // Журнал неорганической химии. -1960. -Т.5. - №2. -С.508-511.
- [86]. Архипов, С.М. Литийалюмогидрид / С.М. Архипов: В сб. «Методы получения химических реактивов», 1967.
- [87]. Архипов, С.М. Получение алюмогидрида лития в эфир-толуольной среде / С.М. Архипов // Известия СО АН СССР. -1964. -Вып.2. -С.138-140.
- [88]. Захаркин, Л.И. Простой способ получения алюмогидридов натрия и калия / Л.И. Захаркин, В.В. Гавриленко // Известия АН СССР, ОХН. - 1961. -№12. -С.2246-2248.
- [89]. Cs Pat. 89103. Sodium Aluminum Hydride / J. Vit, F. Petru, S. Landa, T. Bartovsky, P. Nehner, J. Montesky, V. Prochazka. -1959. C.A. 54. 16763 (1960).

- [90]. Прунцев, А.Е. Изучение равновесий с участием галогенидов щелочных металлов и алюминия и тетрагидроалюмината лития в органических растворителях: дис. ... канд. хим. наук / А.Е. Прунцев. -М., 1975. -132 с.
- [91]. Ashby, E. Direct Synthesis of Complex Metal Hydrides / E. Ashby, G.J. Brendel, H.E. Redman // J. Inorg. Chem. -1963. -V.2. -P.499-504.
- [92]. Бакум, С.И. Синтез и свойства гидридоалюминатов щелочных металлов: дис. ... канд. хим. наук / С.И. Бакум. -М., 1970. -168 с.
- [93]. Бакум, С.И. Получение алюмо- и галлогидридов тяжёлых щелочных металлов / С.И. Бакум, С.Ф. Ерешко // Известия АН СССР. Серия химия. -1981. -№10. -С.2183-2185.
- [94]. Захаркин, Л.И. Действие щелочных металлов на алюмогидрид лития / Л.И. Захаркин, В.В. Гавриленко // Журнал неорганической химии. - 1966. -Т.11. -№5. -С.977.
- [95]. Schenk, P.W. Schwermetall komplexe Boranate / P.W. Schenk, W. Muller // J. Chem. Ber. -1964. -V.97. -№8. -S.2400-2403.
- [96]. Архипов, С.М. О взаимодействии гидридоалюмината лития с AlCl_3 в среде эфира / С.М. Архипов, В.И. Михеева // Журнал неорганической химии. -1966. -Т.2. -С.2006.
- [97]. Полигидридоалюминаты лития / Т.Н. Дымова, М.С. Рощина, С.С. Гражулене, В.А. Кузнецов // Доклады АН СССР. -1969. -Т.184. -№6. -С.1338-1341.
- [98]. Ashby, E.C. A Direct Route to Complex Metal Hydrides / E.C. Ashby // J. Chem. Ind. -1962. -№5. -P.208-209.
- [99]. Захаркин, Л.И. О прямом синтезе алюмогидридов натрия и кальция из элементов / Л.И. Захаркин, В.В. Гавриленко // Доклады АН СССР. -1969. -Т.145. -С.793-796.
- [100]. Мирсаидов, У.М. Синтез, некоторые физико-химические свойства и реакции тетрагидроалюминатов щелочных металлов: дис. ... канд. хим.

наук / У.М. Мирсаидов. -М., 1973.

- [101]. Мирсаидов, У.М. Синтез, свойства и химические превращения боро- и алюмогидридов элементов I-III групп: дис. ... д-ра хим. наук / У.М. Мирсаидов. -М., 1985.
- [102]. Прямой синтез алюмогидридов щелочных металлов в расплавах / Т.Н. Дымова, Н.Г. Елисеева, С.И. Бакум, Ю.М. Дергачев // Доклады АН СССР. -1974. -Т.215. -№16. -С.1369-1372.
- [103]. Wiberg, E. Uber X-therhaltenes Lithiumalanats LiAlH_4 / E. Wiberg, H. Noth, K. Uson-Lacal / Z. Naturforsch. -1956. -lib. -S.487-489.
- [104]. The Lithium Aluminum Hydride - Ethyl Ether System at 25°C / S.C. Chattory, C.A. Hollingsworth, D.H. Medaniel, G.B. Smith // J. Inorg. Nucl. Chem. -1962. -V.24. -P.101-105.
- [105]. Dautel, R. Ultratspektroskopische Untersuchugen an Koordinations verbindungen des Aluminum Wassers toffe / R. Dautel, W. Zeil // Z. Electrochem. -1960. -V.64. -P.1234-1244.
- [106]. Михеева, В.И. О растворимости борогидрида и алюмогидрида лития в диэтиловом эфире / В.И. Михеева, Е.А. Трояновская // Журнал неорганической химии. -1970. -Т.15. -№2. -С.509-510.
- [107]. Михеева, В.И. Растворимость в системах $\text{LiAlH}_4\text{-LiCl-(C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ при 25°C / В.И. Михеева, С.М. Архипов, А.Е. Прунцев / Журнал неорганической химии. -1976. -Т.21. -№6. -С.1671-1674.
- [108].Бурлакова, А.Г. Растворимость в системе $\text{LiAlH}_4\text{-LiCl-(C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ / А.Г. Бурлакова, Б.М. Булычев, К.Н. Семененко: Деп. рукопись в ВИНТИ 10.03.1976 г., № 701-76. Редколлегия ж. Вестник МГУ. Химия.
- [109].Михеева, В.И. Растворимость гидридоалюмината лития в системах $\text{LiAlH}_4\text{-эфир-бензол}$ и $\text{LiAlH}_4\text{-эфир-толуол}$ при 25°C / В.И. Михеева, С.М. Архипов, А.Е. Прунцев // Известия АН СССР. Серия химия. -1971. -№12. -С.2795-2797.
- [110]. Семененко, К.Н. Изучение растворимости $\text{LiAlH}_4\text{-(C}_2\text{H}_5)_2\text{O-C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ /

- К.Н. Семененко, Е.А. Лавут, А.Г. Бурлакова // Журнал неорганической химии. -1973. -Т.18. -№8. -С.2252-2256.
- [111]. Clazen, H. Alanat-Synthese aus dem Elementen und ihre Bedeutung / H. Clazen // J. Angew. Chem. -1961. –V.73. -№10. -S.322-331.
- [112]. Растворимость гидридоалюмината натрия в тетрагидрофуране / Т.Н. Дымова, С.И. Бакум, С.С. Гражулене, М. Мухиддинов // Известия АН СССР. Серия химия. -1970. -№8. -С.1892-1893.
- [113]. Михеева, В.И. Системы NaAlH_4 -тетрагидрофуран-L (диэтиловый эфир, бензол, толуол) при 25°C / В.И. Михеева, С.И. Бакум, С.Ф. Ерешко // Журнал неорганической химии. -1977. -Т.22. -№1. -С.270-272.
- [114]. Мирсаидов, У.М. Диаграмма растворимости системы LiAlH_4 -диглим и изотерма растворимости в системе LiAlH_4 - KAlH_4 -диглим при 25°C / У.М. Мирсаидов, С.И. Бакум, Т.Н. Дымова // Известия АН СССР. Серия химия. -1973. -№2. -С.259-261.
- [115]. Дымова, Т.Н. Диаграмма растворимости системы NaAlH_4 -диметиловый эфир диэтиленгликоля / Т.Н. Дымова, У.М. Мирсаидов, С.И. Бакум // Известия АН СССР. Серия химия. -1972. -№11. -С.2108-2110.
- [116]. Диаграмма растворимости системы KAlH_4 -диметиловый эфир диэтиленгликоля / С.И. Бакум, У.М. Мирсаидов, М.Е. Кост, Т.Н. Дымова // Известия АН СССР. Серия химия. -1972. -№11. –С.2096-2098.
- [117]. Бакум, С.И. Диаграмма растворимости системы RbAlH_4 -диметиловый эфир диэтиленгликоля / С.И. Бакум, У.М. Мирсаидов, Т.Н. Дымова // Известия АН СССР. Серия химия. -1972. -№11. -С.2106-2107.
- [118]. Бакум, С.И. Диаграмма растворимости системы CsAlH_4 -диметиловый эфир диэтиленгликоля / С.И. Бакум, У.М. Мирсаидов, Т.Н. Дымова // Известия АН СССР. Серия химия. -1973. -№2. -С.440-441.
- [119]. Растворимость в системе LiAlH_4 – NaAlH_4 -диэтиловый эфир при 25°C / У.М. Мирсаидов, М.С. Пулатов, П. Назаров, Т. Алиханова // Журнал неорганической химии. -1981. -Т.6. -С.1699-1700.

- [120]. Мирсаидов, У.М. Растворимость в системах $\text{LiAlH}_4\text{--LiCl}$ -тетрагидрофуран и $\text{LiAlH}_4\text{--LiCl}$ -диметиловый эфир диэтиленгликоля при 25°C / У.М. Мирсаидов, М.С. Пулатов, Т.Н. Дымова // Журнал неорганической химии. -1977. -Т.22. -С.259-261.
- [121]. Мирсаидов, У.М. Изотерма растворимости при 25°C в тройных системах $\text{NaAlH}_4\text{--NaI}$ -тетрагидрофуран и $\text{NaAlH}_4\text{--KAl}$ -диметиловый эфир диэтиленгликоля / У.М. Мирсаидов, М.С. Пулатов, Т.Н. Дымова // Доклады АН ТаджССР. -1975. -Т.18. -№6. -С.29-31.
- [122]. Кузнецов, В.А. Оценка стандартных энтальпий изобарных потенциалов образования некоторых комплексных гидридов / В.А. Кузнецов, Т.Н. Дымова //Известия АН СССР. Серия химия. -1971. -№2. -С.260-264.
- [123]. Горбунов, В.Е. Термодинамические свойства LiAlH_4 в интервале температур 12-320 К / В.Е. Горбунов, К.С. Гавричев, С.И. Бакум // Журнал неорганической химии. -1981. -Т.26. -С.311-313.
- [124]. Гавричев, К.С. Термодинамические свойства алюмогидрида рубидия RbAlH_4 в интервале температур 12-320 К / К.С. Гавричев, В.Е. Горбунов, С.И. Бакум // Журнал неорганической химии. -1981. -Т.26. -№11. -С.2899-2900.
- [125]. Гавричев, К.С. Термодинамические свойства алюмогидрида рубидия RbAlH_4 в интервале температур 12-320 К / К.С. Гавричев, В.Е. Горбунов, С.И. Бакум // Журнал неорганической химии. -1981. -Т.26. -№11. -С.2899-2900.
- [126]. Бадалов, А. Физико-химические свойства простых и комплексных гидридов элементов IА, IIА групп и РЗМ / А. Бадалов, М. Икрамов, У. Мирсаидов. -Душанбе: Дониш, 1994.
- [127]. Бадалов, А. Термодинамика гидридов / А. Бадалов, У.М. Мирсаидов. - Душанбе, 1992. - 172 с.: Деп. В ВИНТИ Ред. ж. «Изв. АН ТаджССР. Сер. физ-мат., хим. и геол. наук» 18.02.1992, №535-592.
- [128]. Бадалов, А. Термическая устойчивость алюмогидридов калия / А.

- Бадалов, А.Р. Курбонов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН ТаджССР. – 1980. -Т.23. -№2. -С.83-86.
- [129]. Бадалов, А. О некоторых химических свойствах алюмогидрида калия / А. Бадалов, В.П. Рыбина, А.Р. Курбонов // Доклады АН ТаджССР. -1981. -Т.24. -№6. -С.360-364.
- [130]. Бадалов, А. Синтез, термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидридных соединений бора и алюминия: дис. ... д-ра хим. наук / А. Бадалов. - Ташкент, 1992.
- [131]. Plesek, J. Synthesis and Properties of Magnesium-Aluminumhydride / J. Plesek, S. Herjmanek // Collect. Czech. Chem. Comm. -1966. -V.31. -№8. -P.3060-3067.
- [132]. Plesek, J. Chemistry of Boranes W. Preparation Properties and Behavior of Magnesiumborohydride Towards Lewis Bases / J. Plesek, S. Herjmanek // Coll. Czech. Chem. Comm. -1966. -V.31. -№10. -P.3845-3855.
- [133]. Мухиддинов, М. Синтез и исследование некоторых свойств тетрагидридоалюминатов щёлочноземельных металлов: дис. ... канд. хим. наук / М. Мухиддинов. -М., 1972. -178 с.
- [134]. Дымова, Т.Н. Взаимодействие NaAlH_4 с CaCl_2 и некоторые свойства гидридоалюмината кальция $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ / Т.Н. Дымова, М. Мухиддинов, Н.Г. Елисеева // Журнал неорганической химии. -1970. -Т.15. -№9. -С.2319-2323.
- [135]. Алюмогидрид кальция / Б.М. Булычев, В.К. Бельский, А.В. Голубева [и др.] // Журнал неорганической химии. -1984. -Т.28. -№5. -С.1131-1137.
- [136]. Булычев, Б.М. О существовании двойных соединений алюмогидрида кальция с алюмо- и борогидридом лития / Б.М. Булычев, А.В. Голубева, П. Стороженко // Журнал неорганической химии. -1984. -Т.29. -№8. -С.1948-1952.
- [137]. Гавриленко, В.В. О синтезе алюмогидрида кальция, стронция и бария / В.В. Гавриленко, Ю.Н. Караксин, Л.И. Захаркин // Журнал общей химии. -1972. -Т.42. -№7. -С.1564-1569.
- [138]. Дымова, Т.Н., Коноплёв, В.Н., Сизарева, А.С. [и др.] // Доклады РАН. –

1998. -Т.359. -№2. -С.200.
- [139]. Gingl, F., Vogt, T., Akiba, E. // J. Alloys Comp. -2000. -V.306. -P.127.
- [140]. Дымова, Т.Н. Диаграмма растворимости $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ -тетрагидрофуран / Т.Н. Дымова, М. Мухиддинов // Доклады АН ТаджССР. -1971. -Т.14. -№7. -С.21-24.
- [141]. Мирсаидов, У. Система алюмогидрид кальция-диметиловый эфир диэтиленгликоля / У. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина // Журнал неорганической химии. -1982. -Т.27. -№4. -С.1075-1077.
- [142]. Диаграмма плавкости $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ -тетрагидрофуран / У. Мирсаидов, М.С. Пулатов, Р.Ф. Гатина, М. Мухиддинов // Доклады АН ТаджССР. -1979. -Т.22. -№7. -С.426-428.
- [143]. Мирсаидов, У. Диаграмма растворимости $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ -диметиловый эфир диэтиленгликоля / У. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина // Журнал неорганической химии. -1983. -Т.28. -№6.
- [144]. Мирсаидов, У. Изотерма растворимости $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ - NaAlH_4 -тетрагидрофуран и $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ - NaAlH_4 -диметиловый эфир диэтиленгликоля/ У. Мирсаидов, Р. Гатина//Доклады АН Тадж. ССР.-1982. -Т.25. -№97. -С.534-536.
- [145]. Изотерма растворимости $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ - AlH_3 - Et_2O , 25°C / У. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина, Б.О. Худойдодов [и др.] // Доклады АН СССР. -1986. -Т.289. -№2. -С.374-378.
- [146]. Изотерма растворимости $\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$ - AlH_3 - Et_2O и $\text{Ba}(\text{AlH}_4)_2$ - AlH_3 - Et_2O , 25°C / Р.Ф. Гатина, У. Мирсаидов, К.Н. Сулаймоншоев [и др.] // Доклады АН СССР. -1987. -Т.294. -№1. -С.97-102.
- [147]. А.с. 66747 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / А.Ф. Попов, С.И. Данилов, Ю.П. Чижов [и др.]. -1971.
- [148]. А.с. 109426 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / А.И. Горбунов, Е.П. Безух, Н.С. Алимов [и др.]. -1976.
- [149]. А.с. 34982 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / В.В.

- Гавриленко, Л.И. Захаркин, Д.Н. Маслин. -1966.
- [150]. А.с. 44693 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / В.В. Гавриленко, Л.И. Захаркин, Д.Н. Маслин. -1967.
- [151]. А.с. 44466 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / В.В. Гавриленко, Л.И. Захаркин, Г.Н. Трусенов [и др.]. -1968.
- [152]. А.с. 55853 (СССР). Стабилизация гидрида алюминия / Л.И. Захаркин, В.В. Гавриленко. -1969.
- [153]. Гавриленко, В.В. Синтез и физико-химическое исследование гидридных соединений алюминия и галлия: дис. ... д-ра хим. наук / В.В. Гавриленко. -М., 1980. -184 с.
- [154]. А.с. 69667 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Т.Н. Дымова, В.Н. Коноплев, В.И. Михеева [и др.]. -1971.
- [155]. А.с. 87174 (СССР). Способ получения AlH_3 / Б.М. Булычев, К.Н. Семененко, П.А. Стороженко [и др.].
- [156]. А.с. 110094 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Л.И. Захаркин, В.В. Гавриленко, А.И. Горбунов [и др.]. -1977.
- [157]. А.с. 109174 (СССР). Способ получения AlH_3 . / Б.М. Булычев, Р.В. Белик, А.Г. Бурлакова [и др.]. -1977.
- [158]. А.с. 115857 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Р.В. Белик, Г.И. Белик, С.А. Царьков [и др.]. -1978.
- [159]. А.с. 117732 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Л.И. Захаркин, В.В. Гавриленко, А.Б. Вишняков [и др.]. -1978.
- [160]. А.с. 131819 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / А.Б. Вишняков, В.В. Белов, Р.В. Сычев [и др.].
- [161]. А.с. 166092 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Л.И. Захаркин, В.В. Гавриленко, Р.В. Белик [и др.]. -1980.
- [162]. А.с. 105093 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Б.М. Булычев, К.Н. Семененко, П.А. Стороженко [и др.]. -1977.
- [163]. А.с. 96809 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Б.М.

- Булычев, К.Н. Семенов, В.Н. Вербцкий [и др.]. -1976.
- [164]. Капустинский, А.Ф. Термодинамика химических реакций и её применение в металлургии и неорганической технологии / А.Ф. Капустинский / Под ред. ак. Э.В. Брицке. – Л.: Гос. научно-техн. изд-во цв. и золото-платиновой пром-ти, Цветметиздат, 1933. – 224 с.
- [165]. Брицке, Э.В. Термические константы неорганических веществ / Э.В. Брицке, А.Ф. Капустинский /М., Л.:ИМЕТ АН СССР, 1949. – 1011 с.
- [166]. Кузнецов, В.А. Оценка стандартных энтальпий и изобарных потенциалов образования некоторых комплексных гидридов / В.А. Кузнецов, Т.Н. Дымова // Известия АН СССР. Серия химия. – 1971. -№2. –С.260.
- [167]. Яцимирский, К.Б. О влиянии виртуальных орбиталей атомов щелочных и щёлочноземельных металлов на устойчивость их комплексов/К.Б. Яцимирский//Журнал неорган. химии.–1990.–Т.35. -№3. –С.694-703.
- [168]. Исследование взаимодействия алюмогидридов лития и натрия с хлористым водородом в среде органических растворителей / У.М. Мирсаидов, М.С. Пулатов, Х.Ш. Джураев, Т.Н. // Известия АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. -1975. -Т.58. -№4. –С.92.
- [169]. Мирсаидов, У.М. Алюмогидриды металлов / У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2004.
- [170]. Гидрогенолиз некоторых галоидных алкилов алюмогидридами щелочных и щёлочноземельных металлов / У.М. Мирсаидов, М.С. Пулатов, Р.Ф. Гатина, Т.Н. Дымова // Известия АН ТаджССР. Отд. физ.-мат. и геол.-хим. наук. -1981. -№4. –С.27-31.
- [171]. Гатина, Р.Ф. Синтез и свойства гидридных соединений алюминия в одностадийном (совмещённом процессе): автореф. дис. д-ра хим. наук / Р.Ф. Гатина. -Ташкент, 1993.
- [172]. Физико-химические свойства хлоргидридного оксониевого комплекса $\text{LiCl} \cdot \text{AlH}_3 \cdot 2\text{TGF}$ /Р.Ф. Гатина, Л.С., Башилова, И.Б. Шаймурадов, У.М. Мирсаидов // Всесоюзное совещание по химии гидридов: Тезисы

докладов. –Душанбе, 1991.

- [173]. А.с. 294306 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / У.М. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина, Т.Н. Дымова [и др.]. -1989.
- [174]. А.с. 301558 (СССР) Способ получения гидрида алюминия / Р.Ф. Гатина, Л.С. Башилова, Г.Д. Александров [и др.]. -1989.
- [175]. А.с. 276250 (СССР) Способ получения гидрида алюминия / Т.Н. Дымова, Р.Ф. Гатина, У.М. Мирсаидов [и др.]. -1988.
- [176]. А.с. 289035 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Р.Ф. Гатина, Т.Н. Дымова, У.М. Мирсаидов. -1989.
- [177]. А.с. 280941 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Р.Ф. Гатина, У.М. Мирсаидов, Л.Ш. Базаров, Л.С. Башилова. -1988.
- [178]. А.с. 286725 (СССР) Способ получения гидрида алюминия / У.М. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина, Л.С. Башилова [и др.]. -1989.
- [179]. А.с. 286800 (СССР) Способ получения гидрида алюминия / Р.Ф. Гатина, У.М. Мирсаидов, Т.Н. Дымова [и др.]. -1989.
- [180]. Дипольные моменты комплексных соединений гидрида алюминия / К.Н. Семененко, Б.М. Булычев, Н.А. Яковлева, В.В. Белов // Известия АН СССР. Сер. хим. -1976. -№9. -С.1921-1923.
- [181]. Булычев, Б.М. Диаграммы состояния бинарных систем $AlCl_3-AlH_3-L$ / Б.М. Булычев, В.В. Белов, К.Н. Семененко / Журнал неорганической химии. -1977. -Т22. -№5. -С.1355-1358.
- [182]. Preparation and properties of Aluminium Hydride/F.M. Brower, N.E. Matsak, P.F. Reigler [et al.] // J. Am. Chem. Soc. -1976. - V.98. -№9. -P. 2450-2453.
- [183]. Turley, J.W. The crystal Structure of Aluminium Hydride / J.W. Turley, H.W. Ronn // Inorg. Chem. -1969. -V.8. -№1. -P.18-22.
- [184]. Нечипоренко, Г.Н. Кинетика термического разложения гидридных соединений и композиций на их основе: дис. ... д-ра хим. наук / Г.Н. Нечипоренко. –М., 1974. – 470 с.

- [185]. Крипечев, Е.П. Стандартная энтальпия образования гидрида алюминия / Е.П. Крипечев, Ю.И. Рубцов, Г.Б. Манелис // Журнал физической химии. – 1977. –Т.45. -№6. –С.1526-1527.
- [186]. Термические константы веществ: Справочник. – М.: АН СССР, ВИНТИ, ИВТ, 1978. -Вып.2. -Ч.1. - 527 с.
- [187]. Киреев, В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1975. -536 с.
- [188]. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. -608 с.

Список научных публикаций соискателя ученой степени по теме диссертации:

- [1-A]. Mirsaidov, U.M. Modeling of Synthesis of Aluminum Hyride via Binary Hydrides of Alkaline Earth Metals / U.M.Mirsaidov, M.Yu. Akramov, I.U. Mirsaidov, **O.A. Azizov** // Journal of applied Solution Chemistry and Modeling. - 2018. -№7. –P.9-13.
- [2-A]. Mirsaidov, U.M. Regularities of thermodynamic characteristics chages of binary hydrides of s-elements, aluminium and lanthanides (II and III) and their modelin/ U.M. Mirsaidov, M.Yu. Akramov, **O.A. Azizov**, A. Badalov // Applied solid state chemistry scientific-practice journal. – 2018. -№4(5). -P.112-119.
- [3-A]. **Азизов, О.А.** Определение плотности алюмогидридов калия, рубидия и цезия / О.А. Азизов, С.И. Бакум, М. Хикматов // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. -2019. -№7-8. -С.454-457.
- [4-A]. **Азизов, О.А.** Особенности выделения и очистки алюмогидридов калия, рубидия и цезия / О.А. Азизов, С.И. Бакум, А. Бадалов, У.М. Мирсаидов // Известия Академии наук Республики Таджикистан. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2018. -№4(173). -С.112-117.
- [5-A]. Хакёров, И.З. Свойства боро- и алюмогидридов редкоземельных металлов / И.З. Хакёров, **О.А. Азизов** // XIV Нумановские чтения «Вклад молодых учёных в развитие химической науки»: Сборник материалов. –

Душанбе, Институт химии АН РТ, 2017. -С.63-65.

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

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

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

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

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

[11-А]. Акрамов, М.Ю.Термодинамический анализ тетрагидридоборатов лан-таноидов / М.Ю. Акрамов, **О.А. Азизов**, Д.Х. Насруллоева, А. Бадалов, З.Т. Якубов // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической

науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан». –Душанбе, ИХ АН РТ, 2019. –С.196-198.

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

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

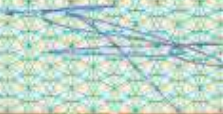
[14-А]. **Азизов, О.А.** Получение боро- и алюмогидридов щелочных металлов из местных сырьевых материалов Таджикистана/ О.А. Азизов, А. Бадалов, И.У. Мирсаидов // Сборник статей респуб. научно-теорет. конференции «Основы развития и перспективы химической науки в Республике Таджикистан», посвященной 60-летию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

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

[16-А]. Малый патент № TJ 1100 от 26.06.2020. Способ переработки алюмосиликатов методом активации / Д. Х. Мирзоев, **О.А. Азизов**, Д. Отаев, А. М. Каюмов, А. М. Аъзамов Ш.О., Ж. А.Мисратов, У. М. Мирсаидов– Зс

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

ПРИЛОЖЕНИЕ

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН		ИДОРАИ ПАТЕНТӢ
НАХУСТПАТЕНТ		
№ Т.Ҷ. 896		
БА ИХТИРОИ		
<i>Тарзи ҳосил намудани хидриди алюминий бо усули механикӣ-кимиёвӣ</i>		
Дорандаи нахустпатент	Агентии амнияти ядрои ва радиатсионии Академияи илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон	
Муаллиф(он)	Мирсаидов Ҳ.М., Бадалов А.Б., Акрамов М.Ю., Азизов О.А.	
Аввалияти ихтироъ	02.01.2018	
Таърихи рузи пешниҳоди ариза	02.01.2018	
Аризаи №	1801168	
Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон	12 апрели	с. 2018, ба қайд гирифта шуд
Нахустпатент этибор дорад аз	2-январӣ	с. 2018 то 2-январӣ с. 2028
	ДИРЕКТОР	 Ҷ. Ҷумъахонзода

ҶУМҲУРИИ ТОҶИКИСТОН				ИДОРАИ ПАТЕНТӢ	
ШАҲОДАТНОМА					
Шахрванд	Азизов О.А.				
муаллифи ихтирои фаволгардонӣ	Тарзи коркарди маълумотҳои алоқосилякати бо усули				
Ба ихтироъ нахустипатент	№ Т.Г.	1400	дода шудааст.		
Дорандаи нахустипатент	Институте химии ба номи В.И. Никитини Академияи миллии илмҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон				
Сарзамин	Ҷумҳурии Тоҷикистон				
Ҳаммуаллиф(он)	Мирзоев Д.Х., Отаев Ш.Д., Қюмов А.М., Аъзамов Ш.О., Мисратов Ж.А., Мирсаидов У.М.				
Аввалияти ихтироъ	23.04.2020				
Таърихи рузи пешниҳоди приза	23.04.2020				
Аризаи №	2001429				
Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон	26 июни с. 2020 ба қайд гирифта шуд				
Нахустипатент	23 апрели с. 2020 то 23 апрели с. 2030				
Ин шаҳодатнома ҳангоми амали гардонидани ҳукуку имтиёзҳои, ки барои муаллифони ихтироъ бо конунизории қонун муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад					
ДИРЕКТОР			М. Исмоилзода		

ҶУМҲУРИИ
ТОҶИКИСТОН



ИДОРАИ
ПАТЕНТИ

ШАҲОДАТНОМА

Шахрванд Азизов О.А.

муаллифи ихтирои *Тарзи ҳосил кардани алюмогидратҳои металлҳо аз маъданҳои алюмосиликатӣ*

Ба ихтироъ
нахустпатенти № Т.Ҷ. 1109 дода шудааст.

Дорандан
нахустпатент Агентии амнияти ядрой ва радиатсионии Академияи
миллии илмҳои Тоҷикистон

Сарзамин

Ҳаммуаллиф(он) Мирсаидов У.М., Мирзоев Д.Х., Каюмов А.М.,
Отаев Ш.Д., Бадалов А., Аъзамов Ш.О.

Аввалияти ихтироъ 24.04.2020

Таърихи рузи пешниҳоди ариза 24.04.2020

Аризаи № 2001433

Дар Феҳристи давлатии ихтироъҳои Ҷумҳурии Тоҷикистон

19 августи с. 2020 ба қайд гирифта шуд

Нахустпатент

этибор дорад аз 24 апрели с. 2020 то 24 апрели с. 2030

Ин шаҳодатнома ҳангоми амалӣ гардонидани ҳуқуқи
имтиёзҳое, ки барои муаллифони ихтироот бо конуслугузории
ҷорӣ муқаррар гардидаанд, нишон дода мешавад

ДИРЕКТОР

М. Исмоилзода

