

УДК 546.621

АЗИЗОВ Олимджон Азизович

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

05.17.01 - Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук**

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

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

Научный консультант: доктор химических наук, профессор кафедры
общей и неорганической химии Таджикского
технического университета им. акад. М.С. Осими,
чл.-корр. Национальной академии наук
Таджикистана
Бадалов Абдулхайр

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

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

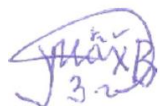
Ведущая организация: Таджикский государственный педагогический
университет им. С. Айни

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

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

Автореферат разослан «___» _____ 2020 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Махкамов Х.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Наиболее интересной и перспективной областью современной технологии является химия и технология соединений бора и алюминия.

Борогидриды и алюмогидриды металлов проявляются в эффективности водородоносительности и весьма реакционноспособности. 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 ЭН_4 -группы (где $\text{Э} = \text{B}, \text{Al}$), и применяются для получения бороводороды, карбораны, соединения AlH_3 , содержащие полиэдрические и полигидридоборатные гидридные анионы, 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, так как процесс является трудоемким.

В настоящей работе с целью удешевления процесса получения боро- и алюмогидридов щелочных металлов, и гидроксида алюминия предложено получение исходных реагентов – хлоридов бора (BCl_3) и алюминия (AlCl_3) непосредственно из боросиликатных и алюмосиликатных руд путём хлорирования, что позволило далее получить боро- и алюмогидриды 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.

В литературе широко описаны методы синтеза борогидридов металлов, очистка и физико-химические свойства $\text{M}^n(\text{BH}_4)_n$. С целью выбора условий практического использования борогидридов металлов широко исследованы термическая стабильность и термодинамические свойства $\text{M}^n(\text{BH}_4)_n$.

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 - MAH_4 – также широко используются в различных областях техники. Легко гидролизующийся MAH_4 используется для определения молекул воды, гидроксидов и других видов подвижного водорода в различных органических соединениях. MAH_4 употребляется для синтеза других комплексных гидридов, покрытий, топливных элементов, полимеров на основе гидридов и др.

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

Задачи исследования:

- изучение процесса хлорирования боро- и алюмосиликатных руд с целью получения исходных хлоридов бора и алюминия;
- получение борогидридов щелочных металлов взаимодействием гидрида 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:
$$\text{NaAlH}_4 + \text{MCl} \rightarrow \text{MAH}_4 + \text{NaCl}, \text{ где } \text{M} = \text{K, Rb, Cs};$$
- очистка алюмогидридов калия, рубидия и цезия высокой степени чистоты из диглимовых растворов и определение плотностей алюмогидридов металлов;
- изучение взаимодействия алюмогидридов натрия с AlCl_3 механохимическим методом и получение образцов AlH_3 ;
- термодинамическое обоснование процессов получения боро- и алюмогидридов ЩМ, установление закономерности их изменения в зависимости от природы металлов.

Объекты и методы исследования, использованная аппаратура

Объектами исследования являются получения боро- и алюмогидриды ЩМ, путем хлорированием борсодержащих руд, данбуритов место рождения Ак-Архара и аргаллиты Чашма-Санга и каолиновые глины Зидды. Исследование

процесса взаимодействия хлоридов бора и алюминия с бинарными гидридами и синтез гидрида алюминия механохимическим методом.

Физико-химические исследования сырья и продуктов их переработки проводены с применением современных методов и оборудования, рентгенофазовый анализ (РФА), ядерномагнитный резонанс (ЯМР), инфракрасная спектроскопия (ИК), механохимический метод с использованием шаровой мельницы и химические методы анализа. Разработан модельный синтез гидрида алюминия через бинарные гидриды ШЗМ с аутоинцированием. Составлен термодинамический анализ характеристик боро- и алюмогидридов ШМ. Проведено математическое моделирование процесса получения комплексных гидридных соединений ШМ.

Степень достоверности и апробация результатов

Состав, степень чистоты и структура полученных гидридных соединений ШМ установлены применением прецизионных методов анализа. Разработанный модельный синтез позволяет автоматизировать процесс получения гидрида алюминия через гидридов ШЗМ 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.

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 её достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» (Душанбе, 2019).

Научная новизна работы 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 ШЗМ механохимическим методом;
- принципиальной технологических схем синтеза боро- и алюмогидридов щелочных металлов;
- в определение оптимальных условий процесса синтеза алюмогидридов

калия, цезия и рубидия;

- термодинамическое обоснование процессов получения боро-, алюмогидридов ЩМ, закономерности изменения термодинамических характеристик процессов в зависимости от природы металлов и их математические модели.

Теоретическая значимость работы заключается в разработке теоретических основ хлорной переработке местных боро- и алюмосиликатных руд для получения комплексных гидридов ЩМ, программированного синтеза гидроксида алюминия взаимодействием алюмогидридов натрия и ЩЗМ, модельного его синтеза через бинарных гидридов ЩЗМ. Проведено термодинамическое обоснование процессов получения боро-, алюмогидридов ЩМ с указанием роли энтальпийных и энтропийных факторов.

Практическая значимость работы. 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 гидроксида алюминия механохимическим методом.

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

Получено 2 малых патента Республики Таджикистан и 1 положительное решение о выдаче малого патента Республики Таджикистан.

На защиту выносятся:

- 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 и цезия;
- определение плотности алюмогидридов калия, рубидия и цезия пикнометрическим методом;
- программированный синтез гидроксида 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 автора. 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 автором или при его непосредственном участии, оформлены в виде публикаций.

Публикации. По теме диссертации были опубликованы 13 работ, 2 из которых статьи в журналах, вошедшие в реестр ВАК-а при Президенте

Республики Таджикистан, 2 статей в международных журналах и 9 в материалах конференций международного и республиканского уровней. Получен 2 малых патента Республики Таджикистан и 1 положительное решение о выдаче малого патента Республики Таджикистан.

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из 3 глав, заключения, выводов и списка литературы. Диссертация изложена на 134 страниц компьютерного набора, включая 12 таблиц, 40 рисунков и 188 наименований литературных источников.

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, степень её разработанности, сформулированы цель и задачи работы. Раскрыты научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы; методы исследования; выносимые на защиту положения; проведена оценка степени достоверности; приведены результаты апробации работы.

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

Во **второй главе** приводятся методики получения исходных веществ из боро- и алюмосиликатных руд, в частности, получение трёххлористого бора из боро- силикатных руд, хлористого алюминия и эфирата хлористого алюминия из каолиновых глин и аргиллитов, а также рассматриваются некоторые свойства эфирата $AlCl_3$.

Приводятся способы получения боро- и алюмогидридов ЩМ, в частности, борогидридов натрия и лития. Изучены свойства тяжёлых алюмогидридов металлов (калия, рубидия и цезия), особенности выделения и очистки алюмогидридов калия, рубидия и цезия, определены их плотность. Приводятся разработанные принципиальные технологические схемы получения боро- и алюмогидридов щелочных металлов.

В **третьей главе** диссертации приведены результаты исследования синтеза гидрида алюминия механохимическим методом, модельного синтеза гидрида алюминия через бинарные гидриды ЩЗМ с аутоиницированием, рассмотрены некоторые свойства полученных образцов AlH_3 . Приведены результаты термодинамического анализа процессов получения боро- и алюмогидридов щелочных металлов, также математические модели закономерности изменения термодинамические характеристики процессов в зависимости от природы ЩМ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ПОЛУЧЕНИЕ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ, СИНТЕЗ БОРОГИДРИДОВ И АЛЮМОГИДРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Получение трёххлористого бора из боросиликатных руд

На рисунке 1 приведена схема установки для изучения процесса хлорирования данбурита Ак-Архара. Процесс хлорирования состоит из двух этапов, на первом этапе проводится хлорирование при 400-500°C с целью удаления желе-

зосодержащих соединений. Перед хлорированием исходное сырьё подвергали обжигу при 600-700°C, затем руду помещали в реактор для хлорирования.

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

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

Таблица 1 - Химический состав данбурита месторождения Ак-Архар

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

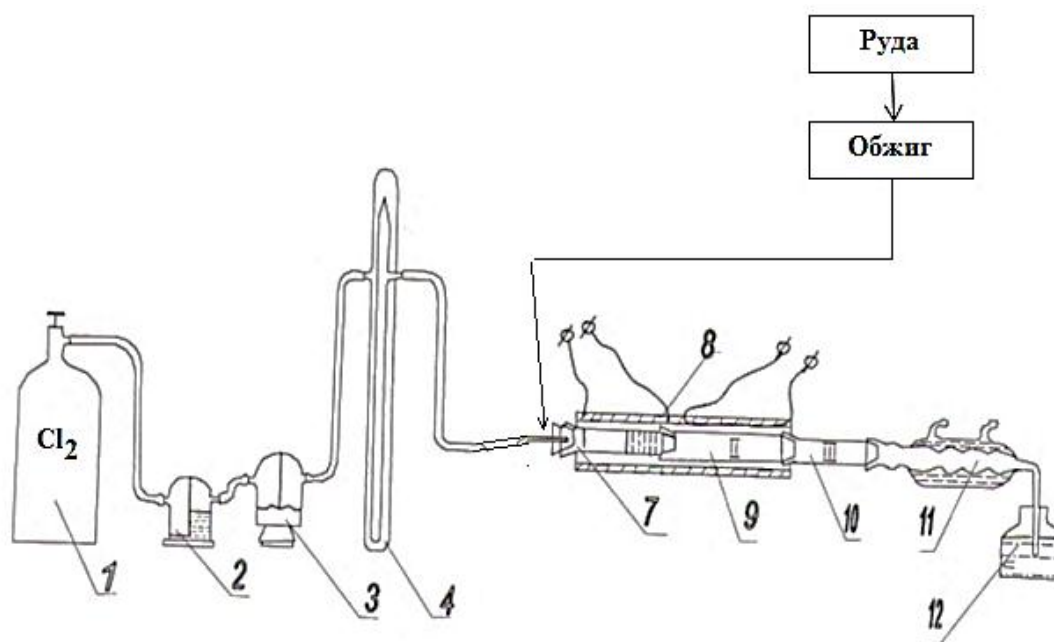


Рисунок 1-Схема установки для изучения низкотемпературного хлорирования данбуритов месторождения Ак-Архар (1 – баллон с хлором; 2 – склянка Тищенко для жидких поглотителей (H₂SO₄конц.); 3 – склянка Тищенко для твёрдых поглотителей; 4 – реометр; 5 – руда; 6 – печь для обжига); 7 – реактор; 8 – электрическая печь; 9 – термопара; 10 – двухсекционная печь; 11 – холодильник; 12 – поглотитель с 10% раствором щелочи (NaOH))

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

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

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

Получение эфирата хлористого алюминия из аргиллитов и каолиновых глин

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

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

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

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

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 для получения алюмогидридов натрия.

В работе использовали следующие методы анализа: комплексометрию (определение алюминия), пламенную фотометрию (определение щелочного металла), йодо- и газометрию (определение гидридного водорода) аргентометрию (определение хлора).

Получение борогидридов щелочных металлов. Получение борогидрида лития. Синтез борогидрида лития осуществлён применением эфираты трёххлористого бора – BCl_3 и эфираты трёхфтористого бора BF_3 и гидрид лития.

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

Протекание реакции: $8\text{LiH} + \text{BCl}_3 + \text{BF}_3 \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} 2\text{LiBH}_4 + 3\text{LiCl} + 3\text{LiF}$
 обусловлено энергией сольватации LiBH_4 и благоприятными отношениями растворимости BCl_3 , BF_3 и LiBH_4 , хорошо растворимых в эфире. Гидрид лития (х.ч.) анализировали на содержание гидридного водорода и лития.

После синтеза LiBH_4 в реакторе, определяли содержание хлора в растворе. При отсутствии хлора раствор перекачивали в реактор (2) для кристаллизации LiBH_4 . Процесс кристаллизации проводили с добавлением бензола. В типичном опыте брали 10 г LiH и эфирный раствор с содержанием 100 г BCl_3 : BF_3 . Получено 103,5 г $\text{LiBH}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$.

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

Протекание реакции: $8\text{NaN} + \text{BCl}_3 + \text{BF}_3 \xrightarrow{\text{ТГФ}} 2\text{NaBH}_4 + 3\text{NaCl} + 3\text{NaF}$
 также обусловлено энергией сольватации NaBH_4 и благоприятными отношениями растворимости BCl_3 , BF_3 и NaBH_4 в тетрагидрофуране (ТГФ).

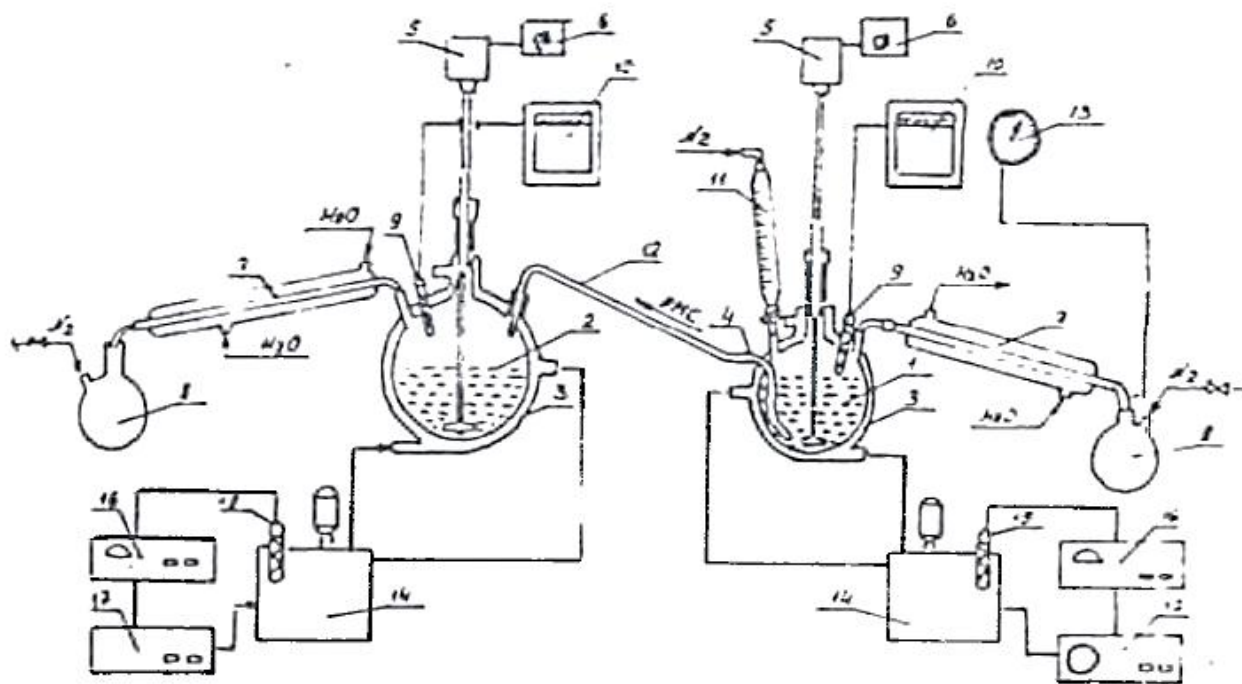


Рисунок 2 – Схема лабораторной установки для синтеза и кристаллизации гидрида алюминия (1- реактор синтеза; 2 – кристаллизатор; 3 – рубашка; 4 – сифон; 5 – перемешивающее устройство; 6 – регулятор числа оборотов; 7 – прямой холодильник; 8- приёмная колба; 9 – термометр сопротивления; 10 – самопишущий мост КСМ-4; 11 – капельная воронка; 12 – 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 NaN в ТГФ, затем добавляли раствор $\text{BCl}_3 + \text{BF}_3$. В типичном опыте брали 20 г NaN в

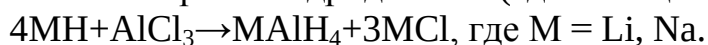
ТГФ растворе $\text{BCl}_3 + \text{BF}_3$. Получено 89,8 г $\text{NaBH}_4 \cdot \text{ТГФ}$. В сольват $\text{NaBH}_4 \cdot \text{ТГФ}$ добавляли толуол для получения чистого NaBH_4 с содержанием основного вещества 98,1%.

Получение алюмогидридов щелочных металлов

В разработанном нами методе AlCl_3 получают непосредственно из алюмосиликатных руд Таджикистана, которые являются доступным минеральным сырьём. Источники хлора также имеются в Таджикистане.

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

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



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

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

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

Синтез алюмогидридов $\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ проводили в среде диглима по реакции обмена: $\text{NaAlH}_4 + \text{MCl} = \text{MAlH}_4 + \text{NaCl}$.

Диглим (диметиловый эфир диэтиленгликоля) – единственный общий доступный растворитель для алюмогидридов калия, рубидия и цезия – MAlH_4 ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

Технические алюмогидриды калия, рубидия и цезия, полученные путём обмена алюмогидридов натрия с хлоридами калия, рубидия и цезия в условиях образования NaAlH_4 в расплаве, очищали от следов NaAlH_4 путём обработки ТГФ, затем промывали пентаном и сушили.

Методика получения чистых алюмогидридов калия, рубидия и цезия состояла в получении полностью осветлённых совершенно прозрачных диглимовых растворов и 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 .

Измельчённые в порошок технические MAlH_4 растворяли в очищенном от перекисей и влаги диглиме из расчёта 10 г вещества на 100 мл растворителя. При

этом порошки алюмогидридов 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. Затем раствор центрифугировали со скоростью 3-4 тысячи оборотов в минуту. При этом раствор осветляется за 15-20 минут и легко декантируется с хорошо уплотнённого осадка.

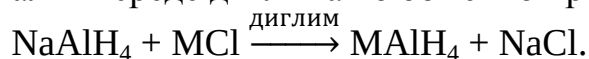
Совершенно прозрачный раствор алюмогидридов калия, рубидия или цезия подаётся в кристаллизатор, которым может служить соединённая с ловушкой и вакуум-насосом круглодонная колба. Колбу нагревали на масляной бане до 100°C, при охлаждении ловушки до -78°C. В системе создавали вакуум до 10⁻² мм рт. ст.

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

Полученные крупнокристаллические препараты алюмогидридов калия, рубидия или цезия сушили на фильтре 10-15 минут в вакууме до приобретения ими сыпучести и затем пересыпали в ёмкость для окончательной сушки. Сушку вели при постепенном повышении температуры до 120°C в течение 1-1.5 часа в вакууме. В полученном веществе определяли содержание гидридного водорода, алюминия и в отдельных случаях - щелочного металла. Выделенные крупнокристаллические препараты алюмогидридов калия, рубидия, цезия имеют высокую степень чистоты и представляют собой хорошо сформированные, блестящие кристаллы в виде ромбоэдров в случае KAlH₄, RbAlH₄ или октаэдров в случае CsAlH₄. Предложенная методика очистки алюмогидридов калия, рубидия, цезия позволяет получить крупнокристаллические вещества высокой степени чистоты, более 99% (таблица 2).

Определение плотности алюмогидридов калия, рубидия и цезия

Плотности алюмогидридов калия, рубидия и цезия – MAlH₄ (где M – K, Rb, Cs) определены методом пикнометрии. Алюмогидриды калия, рубидия и цезия получали в среде диглима по обменной реакции:



Определение плотности производили методом жидкостной пикнометрии с использованием в качестве рабочей жидкости толуола, высушенного над металлическим натрием с последующей перегонкой над LiAlH₄.

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

Выступающую на поверхность капилляра каплю жидкости осторожно (тоже при температуре ниже 20°C) снимали фильтровальной бумагой.

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

MAIH ₄			KAIH ₄	KAIH ₄	KAIH ₄	RbAlH ₄	CsAlH ₄
MAIH ₄ технический, г			43.3	48.2	39.8	58.1	46.2
Диглим, мл			400	400	400	550	400
Жидкость для промывания			эфир	бензол	ТГФ	ТГФ	ТГФ
Вид кристаллов			непрозрачные	полупрозрачные	(Ромбоэдр) прозрачные	(Ромбоэдр)	(Октаэдр)
MAIH ₄ , г			22.8	21.1	20.6	28.3	26.2
анализ	H ₂	(Н)	5.72	5.72	5.74	3.43	2.43
		(В)	5.75	5.75	5.75	3.46	2.46
	Al	(Н)	38.05	38.18	38.20	23.02	16.35
		(В)	38.48	38.48	38.48	23.16	16.46
	M	(Н)	55.38	55.32	55.46	-	-
		(В)	55.77	55.77	55.77	73.38	81.08

Примечание: ((Р) – ромбоэдрические; (О) – октаэдрические; (Н) - найдено; (В) – вычислено).

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

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

где: d – плотность исследуемого вещества, г/см³; $d_{H_2O}^{20}$ – плотность воды при 20°C, г/см³; g – вес пустого пикнометра, г; g₁ – вес пикнометра с водой, г; g₂ – вес пикнометра с толуолом, г; g₃ – вес пикнометра с гидридом, г; g₄ – вес пикнометра с гидридом и толуолом, г.

Результаты измерений приводятся в таблице 3.

Найденные значения плотностей алюмогидридов калия, рубидия и цезия, содержащих свыше 99% основного вещества, составляют: для KAIIH₄ – 1.285 г/см³; RbAlH₄ – 1.866 г/см³; CsAlH₄ – 2.317 г/см³.

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

Исследуемое вещество	KAlH ₄	RbAlH ₄	CsAlH ₄
Рабочая жидкость	Толуол		
Вес пикнометра, г	22.2944	22.2944	22.2944
	19.7735	19.7735	19.7735
Водное число	11.5440	11.5440	11.5440
	10.0810	10.0810	10.0810
Вес пикнометра с жидкостью, г	31.3437	31.3437	31.3437
	28.5353	28.5353	28.5353
Плотность толуола, 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

Разработка принципиальных технологических схем получения борогидридов и алюмогидридов щелочных металлов

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

Органические растворы AlCl₃ также получены из алюмосиликатных руд по методу, как и в случае получения BCl₃. После получения AlCl₃ проводили синтез алюмогидридов металлов. Исходя из оптимальных параметров, синтезированы образцы NaAlH₄ в среде ТГФ. На основании оптимальных параметров получения хлоридов бора и алюминия осуществлён синтез MBH₄ и MAH₄.

Разработаны принципиальные технологические схемы получения комплексных гидридов бора и алюминия.

На рисунке 3 представлена технологическая цепочка получения борогидрида лития, которая состоит из стадий: получение эфира трёххлористого бора путем удаления соединений железа и получение раствора BCl₃. Затем полученный раствор BCl₃ используют для получения LiBH₄ во второй стадии процесса. В реактор для синтеза LiBH₄ добавляют BF₃ и катализатор, суспензию LiH, после синтеза раствор фильтруют и упаривают с добавлением толуола для получения несольватированного LiBH₄.

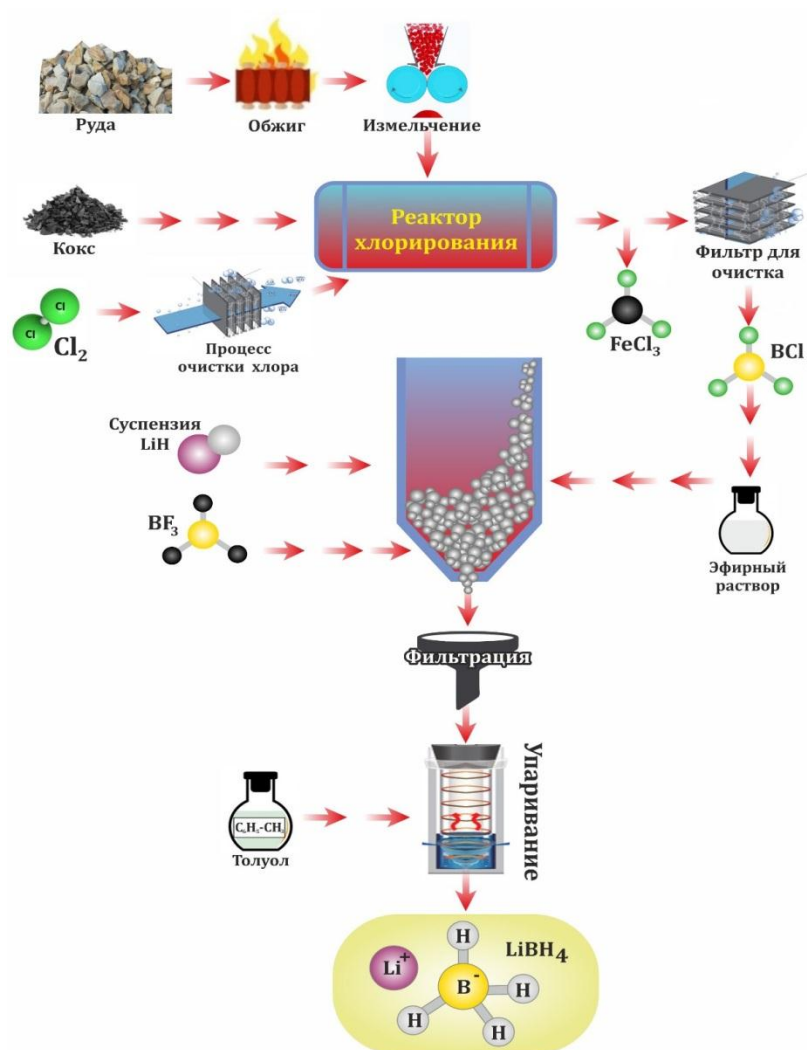
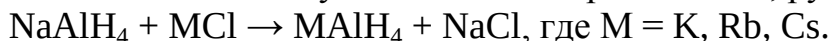


Рисунок 3 – Принципиальная технологическая схема получения борогидрида лития

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

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

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



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

алюминий, синтез осуществлён на планетарной шаровой и центробежной мельницах.

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

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

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

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

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

Модельный синтез гидрида алюминия через бинарные гидриды щёлочноземельных металлов с аутоиницированием

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

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

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

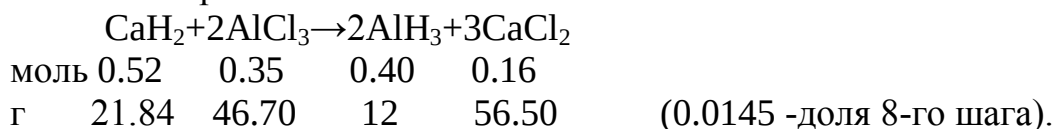


Таблица 4 - Полиномы для программирования синтеза AlH_3 с аутоиницированием (обобщённая математическая модель синтеза)

Реагенты	№ шага					
	1	2	3	4	..	N
1-й реагент МН	A	$\frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)}$	$\frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$\frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$	..	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$
2-й реагент $AlCl_3$	$\frac{a}{3}$	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)}$	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$	..	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$
Инициатор AlH_3	$a \left(1 + \frac{b}{100}\right)$	$a \left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$	..	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-2}}$
Продукт AlH_3	$a \left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)}$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^4}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$	..	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^n}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$
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 4 приведены также объёмы эфирата $AlCl_3$, реакционного раствора при иницировании процесса, реакционного раствора после дозирования $AlCl_3$, а также концентрации AlH_3 при иницировании – и после введения $AlCl_3$.

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

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

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

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

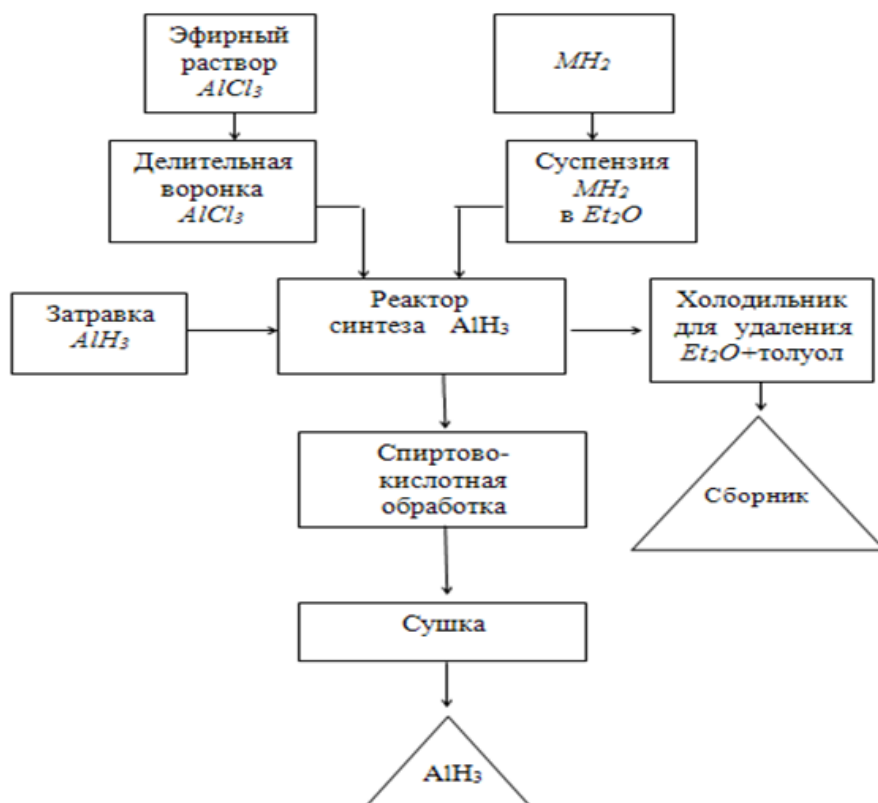


Рисунок 5 – Принципиальная технологическая схема модельного синтеза гидрида алюминия через бинарные гидриды щёлочземельных металлов

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

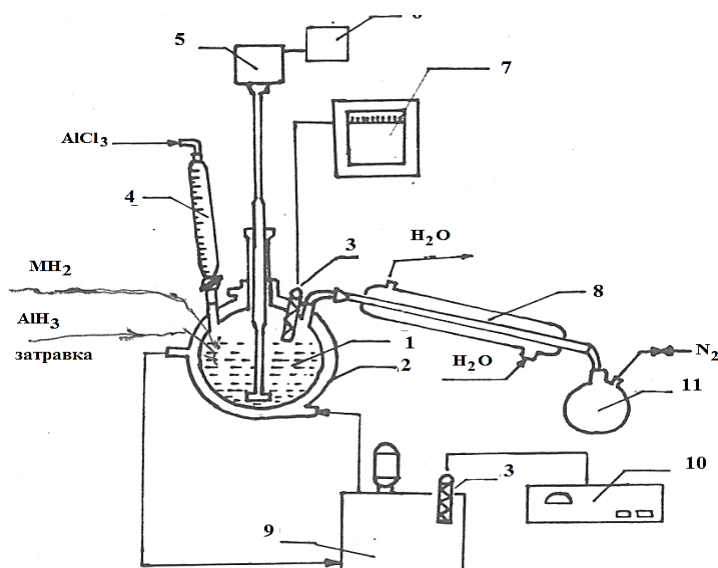


Рисунок 6 - Лабораторная установка для получения AlH_3 на основе модельного синтеза через MH_2 (1 - реактор синтеза, 2 - рубашка, 3 - термометр сопротивления, 4 - капельная воронка, 5 - перемешивающее устройство, 6 - регулятор оборотов, 7 - самопишущий мост, 8 - прямой холодильник, 9 - термостат, 10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

Термодинамический анализ процессов получения борогидридов и алюмогидридов щелочных металлов

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

Рассмотрены следующие способы получения борогидридов и алюмогидридов:



Для сравнения проведён термодинамический анализ применяемого способа получения борогидридов:



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

Рассчитаны термодинамические характеристики процесса (1) получения борогидрида лития взаимодействием бинарного гидрида с хлоридом бора в среде диэтилового эфира. Полученные величины термодинамических характеристик соединений в процессе получения борогидридов щелочных металлов Таблицы химических элементов (ТХЭ) (уравнение (1)) приведены в таблице 5.

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

Из таблицы 5 видно 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 ($\Delta(\Delta_f H = 34,2 \text{ кДж/моль})$). 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 $\text{КН} \rightarrow \text{RbH} \rightarrow \text{CsH}$ наблюдается незначительное уменьшение ($\Delta(\Delta_f H = 3,7 \text{ кДж/моль})$) термодинамической устойчивости гидридов с минимумом в середине у гидрида рубидия.

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

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

МН				МВН ₄			
М	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$	S^0	М	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$	S^0
Li	90,5	68,3	20,0	Li	190,8	125,0	75,9
Na	56,3	33,5	40,0	Na	188,6	123,9	101,3
K	57,7	34,0	50,0	K	227,4	160,3	106,3
Rb	52,3	30,1*	63,7*	Rb	236,8	173,9	117,2
Cs	54,0	31,7*	73,0*	Cs	243,7	181,4	131,8
MCl				BCl ₃	427,2	387,4	206,3
Li	408,6	384,4	59,3	Процесс (1) $4\text{МН} + \text{BCl}_3 \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} \text{МВН}_4 + 3\text{MCl}$			
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; (1) - рассчитано по формуле $\Delta G^0_{\text{проц.}} = \Delta H^0_{\text{проц.}} - 298\Delta S^0_{\text{проц.}}$; (2) – рассчитано по формуле $\Delta G^0_{\text{проц.}} = \Sigma(\Delta_f G^0)_{\text{продуктов}} - \Sigma(\Delta_f G^0)_{\text{реагентов}}$							

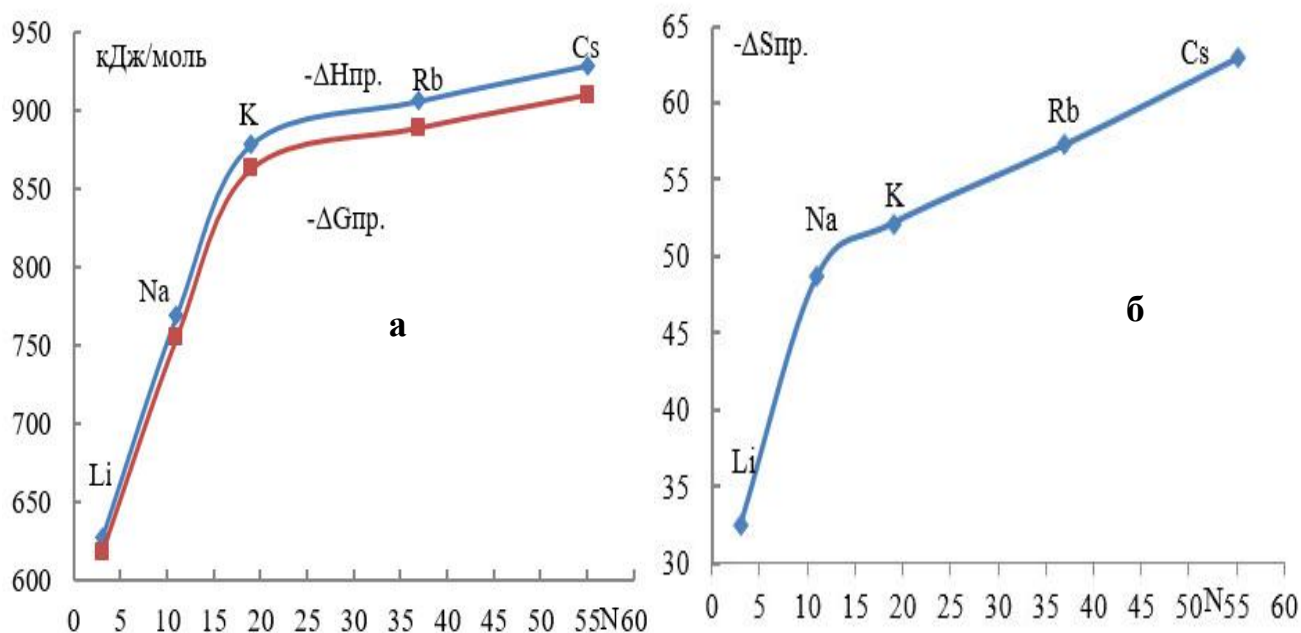


Рисунок 7 - График зависимости энтальпии, энергии Гиббса (а) и энтропии (б) процесса получения MBH_4 от природы (N) металлов

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

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

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

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

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

MAIH ₄				Соединения			
M	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$	S^0		$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	S^0
Li	122,6	44,7	78,7	AlCl ₃	-704,2	-628,8	109,3

Na	115,7	38,7	89,7	B ₂ H ₆	36,4	87,6 106,0*	232,1
K	163,6	94,6	119,0				
Rb	170,0	99,0	130,0				
Cs	177,0	110,3	150,0				
4MH + AlCl ₃ $\xrightarrow{Et_2O}$ MAlH ₄ + 3MCl (2)				2MH + B ₂ H ₆ $\xrightarrow{Et_2O}$ 2MBH ₄ (2)			
M	-ΔH _{проц.}	ΔS _{проц.}	-ΔG _{проц.}	M	-ΔH _{проц.}	-ΔS _{проц.}	-ΔG _{проц.}
Li	282,2*	67,3*	302,3 ⁽¹⁾ 295,9 ⁽²⁾	Li	100,6	114,7	66,4 ⁽¹⁾ 40,4 ⁽²⁾
Na	419,9*	36,7*	430,8 ⁽¹⁾ 429,1 ⁽²⁾	Na	155,2	132,7	115,7 ⁽¹⁾ 98,0 ⁽²⁾
K	538,1*	57,5*	555,2 ⁽¹⁾	K	248,2	94,1	220,2 ⁽¹⁾ 208,8 ⁽²⁾
Rb	562,8*	53,6*	578,8 ⁽¹⁾	Rb	270,8	99,5	241,1 ⁽¹⁾ 224,2 ⁽²⁾
Cs	585,0*	52,3*	600,6 ⁽¹⁾	Cs	282,0	76,9	259,1 ⁽¹⁾ 244,8 ⁽²⁾
Примечание: * - оценено методами сравнительного расчёта и разностей							

Показано, что с ростом порядкового номера металла термодинамическая вероятность протекания процесса (3) возрастает. При переходе от системы с участием LiH к системе NaN наблюдается увеличение энергии Гиббса процесса (3) в пределах $\Delta(\Delta G_{\text{пр.}}) = 50$ кДж/моль. При переходе NaN → KN наблюдается почти двукратный прирост изменения энергии Гиббса процесса, который составляет 105 кДж/моль, а для металлов подгруппы калия – около 20 кДж/моль. При переходе LiH → NaN изменение энтропии увеличивается и составляет $\Delta(\Delta S_{\text{пр.}}) = -18,0$ Дж/(моль·К). При переходе NaN → KN происходит уменьшение изменения энтропии в пределах $\Delta(\Delta S_{\text{пр.}}) = -38,0$ Дж/(моль·К).

Анализ имеющихся сведений и результаты расчётов, приведённых в таблицах 5 и 6, показали, что рассчитанные по двум методикам величины $\Delta G_{\text{проц.}}^0$ для реакций (1) и (2) совпадают или отличаются в пределах ошибки эксперимента, а для реакции (3) они заметно различаются. Возможно, источником ошибки является несколько заниженное литературное значение величины энергии Гиббса образования диборана, равное $\Delta_f G^0 \text{B}_2\text{H}_6 = 87,6$ 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.

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

Моделирование проведено по стандартной программе MICROSOFT OFFICE и MATLAB. Математические уравнения закономерностей изменения термодинамических характеристик рассчитаны для уточнённых бинарных гидридов (RbH и CsH) и процесса (1) получения борогидридов щелочных металлов. Термодинамические характеристики соединений и процессов получения борогидридов 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.

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

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

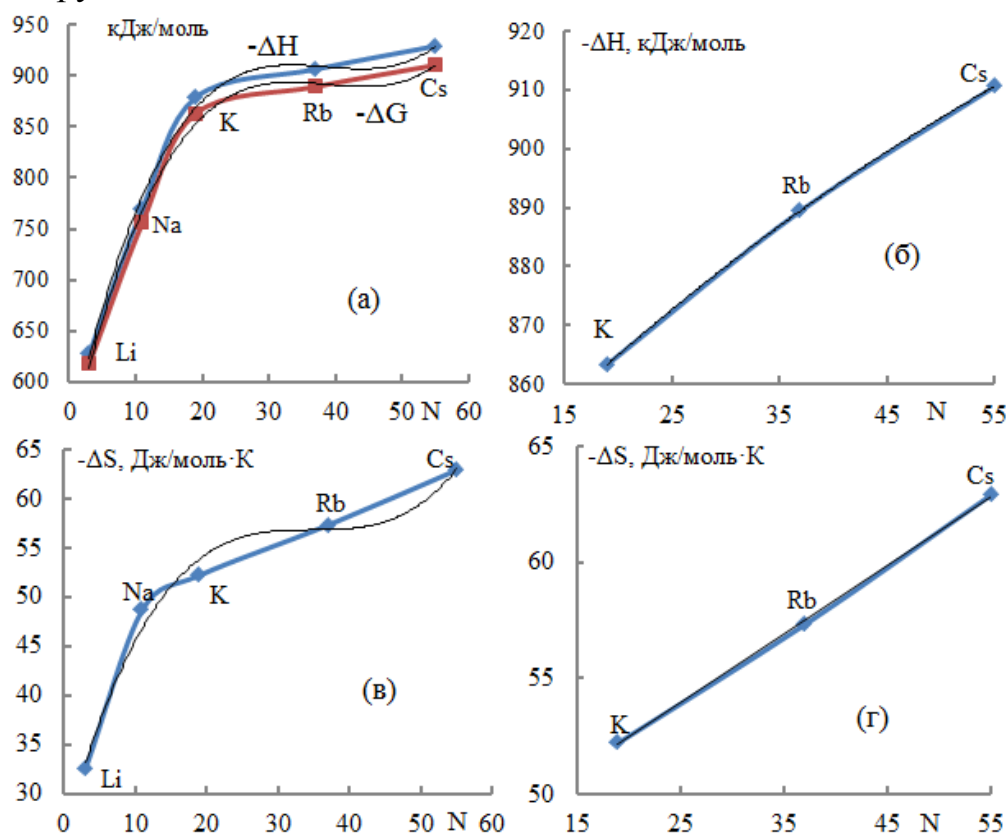


Рисунок 8 - График закономерности изменения термодинамических характеристик процесса (1) получения борогидридов металлов: (а), (в) - IA группы; (б), (г) - подгруппы калия

ВЫВОДЫ

Основные научные результаты исследования:

1. Установлены оптимальные условия хлорирования борсодержащих и алюмосиликатных руд Таджикистана для получения хлоридов бора и алюминия в среде органических растворителей в присутствии восстановителя – кокса [8-А].
2. Установлены оптимальные параметры получения эфирных и тетрагидрофурановых растворов хлорида алюминия с целью получения соответствующих алюмогидридов – $MAIH_4$ [1-А], [8-А].
3. Найдены условия получения борогидридов щелочных металлов из эфирных растворов BCl_3 с добавлением BF_3 при интенсивном перемешивании с эфирами бинарных гидридов лития и натрия [1-А], [8-А].
4. Предложен механохимический метод получения гидрида алюминия из алюмогидридов натрия и $AlCl_3$ в планетарной мельнице с последующим выделением несольватированного гидрида алюминия [1-А].
5. Разработан модельный синтез гидрида алюминия через бинарные гидриды ШЗМ с аутоиницированием. Модельный синтез обеспечивает возможность автоматизировать процесс получения AlH_3 [1-А], [6-А].
6. Разработаны принципиальные технологические схемы получения борогидридов и алюмогидридов ШМ путем хлорирования борсодержащих - и алюмосиликатных руд Таджикистана [1-А], [8-А], [13-А], [14-А].
7. Синтезированы алюмогидриды калия, рубидия и цезия в среде диглима, разработан метод их отщипки и получены образцы высокой степени чистоты. Определена плотность указанных алюмогидридов пикнометрическим методом [3-А], [4-А].
8. Получены наиболее полные сведения термодинамических характеристик процессов получения борогидридов и алюмогидридов щелочных металлов. Установлены закономерности изменения термодинамических характеристик процессов в зависимости от природы металлов и составлены их математические модели [2-А], [10-А], [12-А].

Рекомендации по практическому использованию результатов:

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

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

- [1-A]. Mirsaidov, U.M. Modeling of Synthesis of Aluminum Hydride 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 changes of binary hydrides of s-elements, aluminium and lanthanides (II and III) and their modeling / U.M.Mirsaidov, M.Yu. Akramov, **O.A. Azizov**, A. Badalov // Applied solid state chemistry scientific-practice journal. –2018. -№4(5). - P. 112-119.
- [3-A]. **Азизов, О.А.** Определение плотности алюмогидридов калия, рубидия и цезия / О.А. Азизов, С.И. Бакум, М. Хикматов // Доклады АН 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 // Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. -2018. -№4(173). -С.112-117.
- Публикации в материалах научных конференций:**
- [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-A]. **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-A]. Насруллаева, Д.Х. Математическое моделирование синтеза борогидридов лантаноидов – водородоносительных комплексов / Д.Х. Насруллаева, **О.А. Азизов**, М.Ю. Акрамов, У.М. Мирсаидов // Там же. -С. 173-174.
- [8-A]. Акрамов, М.Ю. Неорганические минералы и новые материалы на их основе / М.Ю. Акрамов, Б.А.Гафуров, **О.А.Азизов**, А.Б. Бадалов // Материалы Международной научно-практической конференции «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан». - Душанбе, ИХ АН РТ, 2018. -С.78-80.
- [9-A]. Акрамов, М.Ю. Анализ термодинамических свойств бинарных гидридов / М.Ю. Акрамов, Б.А. Гафуров, **О.А. Азизов**, А. Бадалов // Там же. –С. 81-83.
- [10-A]. **Азизов, О.А.** Системный анализ термодинамических свойств бинарных гидридов s-элементов, алюминия и лантаноидов (II), (III) / **О.А. Азизов**, Ф.А. Хамидов, М.Ю. Акрамов, А. Бадалов // XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование ее достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан». –Душанбе, ИХ АН РТ, 2019. -С.77-79.
- [11-A]. Акрамов, М.Ю. Термодинамический анализ тетрагидридоборатов лантаноидов / М.Ю. Акрамов, **О.А. Азизов**, Д.Х. Насруллоева, А. Бадалов, З.Т. Якубов // Там же. –С.196-198.
- [12-A]. Бадалов, А. Особенности закономерности изменения термодинамических характеристик бинарных гидридов элементов 1А группы / А. Бадалов, И.У.

Мирсаидов, **О.А. Азизов**, М.Ю. Акрамов // Международная конференция ТТУ, 2019. – С.199-202.

[13-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.

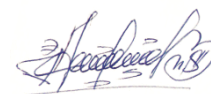
Изобретения по теме диссертации:

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

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

[16-А]. Положительное решение о выдаче малого патента Республики Таджикистан. Способ получения алюмогидридов металлов из алюмосиликатных руд. Заявка № 2382/01 / У.М.Мирсаидов, Д.Х.Мирзоев, Ш.Д.Отаев, **О.А.Азизов**, А.Бадалов, Ш.О.Аъзамов // Приоритет изобретения от 18.08.2020г.

УДК 546.621



АЗИЗОВ Олимджон Азизович

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

05.17.01 – Технологияи моддаҳои ғайриорганикӣ

АВТОРЕФЕРАТИ

диссертатсия барои дарёфти дараҷаи илмӣ
номзади илмҳои техникӣ

Душанбе – 2020

Диссертатсия дар шӯъбаи илмию тадқиқоти Агенти амнияти ядрӣ ва радиатсионии Академияи миллии илмҳои Тоҷикистон иҷро карда шудааст.

Роҳбари илмӣ:

доктори илмҳои техникаӣ, дотсент,
директори Агенти амнияти ядрӣ ва
радиатсионии Академияи миллии илмҳои
Тоҷикистон
Мирсаидзода Илҳом

Мушовири илмӣ:

доктори илмҳои химия, профессори кафедраи
химия умумӣ ва ғайриорганикии Донишгоҳи
техникии Тоҷикистон ба номи академик М.С.
Осимӣ, узви вобастаи Академияи миллии илмҳои
Тоҷикистон
Бадалов Абдулхайр

Муқарризони расмӣ:

доктори илмҳои техникаӣ, дотсенти кафедраи
пайвастагии калонмолекулавӣ ва технологияи
химиявии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон
Самиҳов Шонавруз Раҳимович

доктори илмҳои химия, профессори кафедраи
фармасевтӣ ва химиятоксикологии Донишгоҳи
давлатии тиббии Тоҷикистон ба номи Абуалӣ
ибни Сино
Рачабов Умарали

Муассисаи пешбар:

Донишгоҳи давлатии омӯзгории Тоҷикистон ба
номи С. Айни

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

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

Автореферат санаи « ____ » _____ соли 2020 тавзеъ шудааст.

Котиби илмӣ
Шӯрои диссертатсионӣ,
номзади илмҳои химия

Маҳкамов Ҳ.Қ.

ТАВСИФИ УМУМИИ ДИССЕРТАТСИЯ

Муҳимияти рисола. Химия ва технологияи пайвастагиҳои бор ва алюминий соҳаи ҷолибтарин ва ояндадори технологияи муосир мебошанд.

Борогидридҳои ва алюмогидридҳои металлҳо хеле қобилият ба реаксия раванӣ дошта, интиқолдиҳандагони босамарӣ гидроген мебошанд (масалан, борогидриди литий, ки 18% гидрогени гидридӣ дорад). Онҳо ҳамчун манбаъҳои гидроген, барқароркунондаҳои фаъол ва катализаторҳо дар равандҳои полимеризатсия, табдилдиҳии гурӯҳҳои функционалии пайвастаҳои органикӣ ва истеҳсоли нимноқилҳо ва барои рӯйпӯшҳои наворҳо истифода мешаванд. Энергияғунҷоиши назарраси онҳо имкон медиҳад, ки борогидридҳо ва алюмогидридҳои металлҳоро ҳамчун ҷузъҳои сӯзишвории саҳти мушакҳо истифода шаванд. Намояндаи гурӯҳи ЭN_4 (дар онҷо $\text{Э} = \text{B}, \text{Al}$) будани борогидридҳо ва алюмогидридҳои металлҳоро барои истеҳсоли борогидридҳо, карборонҳо, пайвастагиҳои AlN_3 , ки дорои полигидриди борат ва анионҳои гидриди полиэдрикӣ, инчунин рӯйпӯшкунӣ сатҳи металлҳо бо бор истифода мешаванд. Боро- ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ реагентҳои асосӣ дар химия ва дар таҳқиқ гаштаанд ва дар айни замон истеҳсоли боро- ва алюмогидридҳои литий ва натрий дар миқёси саноатӣ азхудо карда шудааст.

Аммо, ба даст овардани боро- ва алюмогидридҳои металлҳо раванди бисёр марҳилавӣ ва меҳнатталаб мебошад ва реагентҳои анъанавии гаронбаҳо талаб мекунад.

Дар қори мазкур бо мақсади кам кардани арзиши раванди боро- ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ ва гидриди алюминий пешниҳод карда шудааст, ки реагентҳои ибтидоӣ – хлориди бор (BCl_3) ва алюминий (AlCl_3) бевосита аз маъданҳои боросиликатҳо ва алюмосиликатҳо бо роҳи хлоронӣ ба даст орем, ки ин ба мо имкон медиҳад минбаъд боро- ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ ва гидриди алюминий ҳосил кунем.

Дар ин қор тарзи сарфакоронаи қоркарди маъданҳои боро- ва алюмосиликатҳо бо хлор бо мақсади ҳосилкунии хлориди бор (BCl_3) ва алюминий (AlCl_3) таҳия карда шудааст, ки онҳо реактивҳои ибтидоӣ барои синтези боро- ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ ва гидриди алюминий мебошанд.

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

Дар адабиёт усулҳои синтези борогидридҳои металлҳо, тозакунии ва ҳосиятҳои физикию химиявии $\text{M}_n(\text{BH}_4)_n$ васеъ тавсиф карда шудаанд. Бо мақсади интиҳоби шартҳои истифодаи амалии борогидридҳои металлҳо, устувории ҳароратӣ ва хусусиятҳои термодинамикии $\text{M}_n(\text{BH}_4)_n$ васеъ омӯхта шудаанд.

Дар адабиёт ба ҳосиятҳои химиявии борогидридҳои металлҳои ишқорӣ диққати зиёд дода мешавад, аз ҷумла ба: реаксияи гидролиз, солвататсия, таҷзияи мубодилавӣ, барқароршавии моддаҳои ғайриорганикӣ ва органикӣ.

Алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ - MAlH_4 - инчунин дар соҳаҳои гуногуни технология васеъ истифода мешаванд. Ба осонӣ гидролизшудаи MAlH_4 барои муайян кардани об, гидроксидҳо ва дигар намудҳои гидрогенҳои ҳаракаткунанда дар пайвастагиҳои гуногуни органикӣ истифода мешавад. MAlH_4 барои гирифтани рӯйпӯшҳо, синтези дигар гидридҳои мураккаб, полимерҳо дар асоси гидридҳо, унсурҳои сӯзишворӣ ва ғайра истифода мешавад.

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

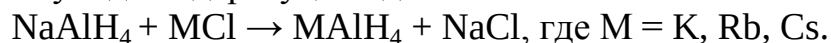
Таҳияи синтези моделии гидриди алюминий тавассути гидридҳои бинарӣ дар металлҳои ишқорзаминӣ (МИЗ).

Маъсалаҳои асосии тадқиқот:

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

- ҳосилкунии борогидридҳои металлҳои ишқорӣ бо ҳамёрии гидриди литий (натрий) бо омехтаи BCl_3 ва BF_3 , ёфтани шароит барои ҳосилкунии борогидридҳои МИ;

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



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

- омӯختани таъсири мутақобилаи алюмогидриди натрий ва калсий бо AlCl_3 бо усули механикӣ-химиявӣ ва ҳосилкунии намунаҳои AlH_3 . Омӯзиши хусусиятҳои термодинамикии AlH_3 ;

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

Навоварии илмӣ рисола аз омӯختани раванди хлоронии ашёҳои хоми бор ва алюминий бо ҳосилкунии хлориди бор ва алюминий бо синтезкунии минбаъдаи борогидридҳо ва алюмогидридҳои МИ, иборат аст. Таҳияи шароитҳо барои ҳосилкунии AlH_3 бо усули механикӣ-химиявӣ гузаронида шудааст ва синтези барномавии гидриди алюминий тавассути гидридҳои бинарии МИЗ пешниҳод карда шудааст.

Асосноккунии термодинамикии раванди синтези борова алюмогидридҳои МИ дода шудааст, қонуниятӣ тағирёбии хусусиятҳои термодинамикӣ ва моделсозии онҳо муқаррар карда шудаанд.

Аҳамияти амалии рисола. Хлориди бор ва алюминий аз маъданҳои Тоҷикистон гирифта шудааст, ки онҳо минбаъд барои истеҳсоли боро- ва алюмогидридҳои МИ истифода мешаванд. Нақшаи принсипиалии технологияи

синтези борогидридҳои литий ва натрий пешниҳод карда шудааст. Барномасозӣ ва усули меҳанохимиявии гидриди алюминий таҳия карда шудааст.

Ду Нахустпатенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ба даст оварда шудаанд.

Муқаррароти асосии ба ҷимоя пешниҳодшаванда:

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

Интишорот. Натиҷаҳои қор дар 13 нашрия инъикос ёфтаанд, ки аз онҳо 2 мақола дар маҷаллаҳои, ки ба феҳристи Комиссияи олии аттестатсионии назди Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон дохил карда шудаанд, 2 мақола дар маҷаллаҳои байналмилалӣ ва 9 мақола дар маводи конференсҳои сатҳи байналмилалӣ ва ҷумҳуриявӣ нашр шудааст. Ду Нахустпатенти Ҷумҳурии Тоҷикистон ва 1 Қарори мусбат оиди додани Нахустпатенти Ҷумҳурии Тоҷикистон гирифта шудааст.

Таъсиби рисола: Натиҷаҳои асосии рисола дар конференсияҳои ҷумҳуриявӣ ва байналмилалӣ маъруза ва муҳокима карда шудаанд:

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

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

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

Ҳаҷм ва сохтори рисола. Рисола аз 3 боб, хотимаӣ, хулоса ва рӯйхати адабиётҳо иборат аст. Диссертатсия дар 134 саҳифаи ҳуруфчинии компютерӣ, аз

он ҷумла аз 12 ҷадвал, 40 расм ва 188 адад руйхати адабиётҳои истифодабурдашуда иборат аст.

Дар муқаддима муҳимияти мавзӯи тадқиқотшаванда, дараҷаи таҳияшавии он асоснок карда шуда, мақсадҳо ва вазифаҳои кор мухтасар ифода карда шудаанд. Навовариҳои илмӣ, аҳамияти назариявӣ ва амалии кор ошкор карда шудаанд; усулҳои таҳқиқот, муқаррароти ба ҳимоя баровардашанда; арзёбии дараҷаи эътимоднокии гузаронидашуда, натиҷаҳои тавсиби рисола оварда шудаанд.

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

Дар боби дуввум усулҳои ба даст овардани маводҳои аввалия аз маъдани бор- ва алюмосиликатҳо, аз ҷумла, ҳосилкунии хлориди бор (III) аз маъданҳои боросиликатӣ, инчунин ҳосилкунии хлориди алюминий ва эфирати хлориди алюминий аз гилҳои каолинӣ ва аргиллитҳо оварда шудаанд, инчунин баъзе хусусиятҳои эфиратҳои $AlCl_3$ тавсиф карда шудаанд.

Дар боби сеюм натиҷаҳои ҳосилкунии боро- ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ овардашудаанд, ҳосилкунии борогидридҳои металлҳои ишқорӣ тавсиф карда шудаанд, алахусус борогидридҳои натрий ва литий, инчунин ҳосилкунии алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ. Хусусиятҳои алюмогидридҳои вазнини металлҳои (калий, рубидий ва цезий) омӯхта шудаанд, хусусиятҳои ҷудокунӣ ва тозакунии алюмогидридҳои калий, рубидий ва цезий омӯхта шудаанд, зичии онҳо муайян карда шудаанд, инчунин нақшаҳои таҳия кардашудаи принсипиалии технологияи ҳосилкунии боро-, ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ оварда шудаанд.

Муаллиф натиҷаҳои омӯзиши синтези гидриди алюминий бо усули механохимиявӣ, инчунин натиҷаҳои синтези моделии гидриди алюминий тавассути гидридҳои бинарии металлҳои ишқорзаминӣ бо ёрии худфаъолкунӣ оварда шудааст ва баъзе хусусиятҳои ҳосилкунии намунаҳои AlH_3 баррасӣ шудаанд. Инчунин, ба таҳлили термодинамикии равандҳои ҳосилкунии боро- ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ, инчунин ба моделсозии математикии қонуниятҳои тағирёбии хусусиятҳои термодинамикии гидридҳои металлҳои ишқорӣ, бахшида шудааст.

МАЗМУНИ АСОСИИ ДИССЕРТАТСИЯ ҲОСИЛКУНИИ МОДДАҲОИ АВВАЛИЯ АЗ МАЪДАНҲОИ БОРО- ВА АЛЮМОСИЛИКАТҲО

Ҳосилкунии хлориди бор (III) аз маъданҳои боросиликатӣ

Дар расми 1 нақшаи дастгоҳи барои омӯختани раванди хлоронӣ оварда шудааст. Раванди хлоронӣ аз ду марҳила иборат аст, дар марҳилаи аввал хлоронӣ дар ҳарорати 400-500°C бо мақсади хориҷ кардани пайвастаҳои оҳандор

гузаронида мешавад. Пеш аз хлоронидан ашёи хоми аввалия дар , ҳарорати 600-700 °С гудохта мешавад, сипас маъданро дар реактори хлоронӣ ҷойгир карданд.

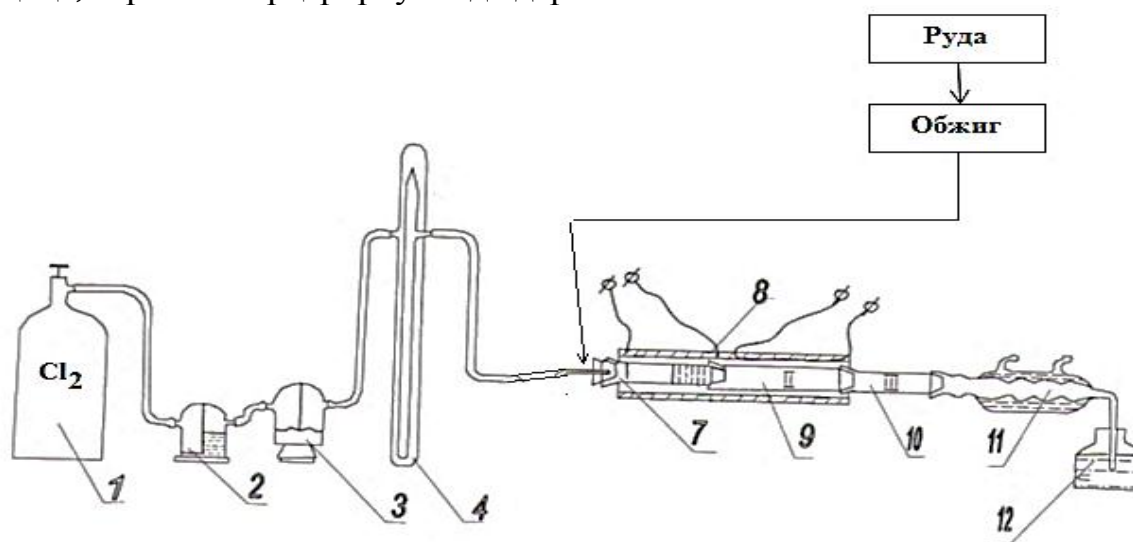
Дар ҷадвали 1 таркиби химиявӣ ашёи хоми боросиликати аввалия оварда шудааст. Минералҳои асосии маъданташаккулдиҳандаи ҷинсҳои данбурит инҳоянд: датолит, аксинит, гидроборасит, гранат, пироксенҳо (ё геденбергит), абрақи гидридӣ, монтмориллонит, калсит ва кварс. Ҷинси холиро гач, карбонатҳои калсий, маъданҳои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

Дар марҳилаи аввал раванди хлоронӣ дар ҳарорати 600-700 °С дар давоми 120 дақиқа барои аз байн бурдани ионҳои оҳан анҷом дода шуданд. Барои пурра тоза кардани ионҳои оҳан дар раванди хлоронӣ то 30% барқароркунанда (ангишт) аз вазни хока илова карда шуд.

Ҷадвали 1 – таркиби химиявӣ данбурити аввалияи кони Ак-Архар

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

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



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

Пас аз дуркардани ионҳои оҳан, ду марҳилаи раванди хлоронӣ бо мақсади гирифтани BCl_3 гузаронида шуд. Барои ин дар нақаша ба ҷои ҷабанда зарф бо ҳалкунандаи органикӣ (диэтил эфир ё тетрагидрофуран) ҷойгир карда шуд ва дастгоҳ барои ҳосилкунии хлориди бор (III) аз қисмҳои зерин иборат аст: баллон бо хлор, шишачаи Тищенко барои ҷабандаҳои моеъ, реактор, термopара, яхдон, ҷабанда бо ҳалкунандаи органикӣ.

Параметрҳои оптималии раванди хлоронии ашёи хоми бории сӯзондашуда бо ҳосилкунии оксиди B_2O_3 инҳоянд: ҳарорати раванд - 900°C , давомнокии раванд - 100 дақиқа, таркиби барқароркунанда дар гудохта 30%.

Гирифтани хлориди алюминий аз гилҳои каолинӣ ва аргиллитҳо

Ҳаногоми хлоронии аргиллитҳо ва гилҳои каолинӣ мумкин аст ба осонӣ эфирати хлориди алюминий - $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ –ро гирем, зеро дар зери таъсири ҳароратҳои $800\text{--}900^\circ\text{C}$ хлориди алюминий дар ҳузури барқароркунанда – ангишт, табхир мешавад. Барои ба даст овардани эфиратҳои холис, пеш аз ҳама аз маъданҳо пайвастагиҳои оҳан бояд дур карда шаванд.

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

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

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

Ҳосилкунии эфирати хлориди алюминий ($\text{AlCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) аз усулҳои дигар бо бартарӣ фарқ мекунад, зеро $\text{AlCl}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ бевосита дар натиҷаи таъсири хлор бо маъдани алюиносиликати, ки қаблан аз маъдан ионҳои оҳанро тоза карда шудааст. Маҳлули эфирии AlCl_3 барои мавҷудияти алюминий ва хлор таҳлил карда шуда буд.

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

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

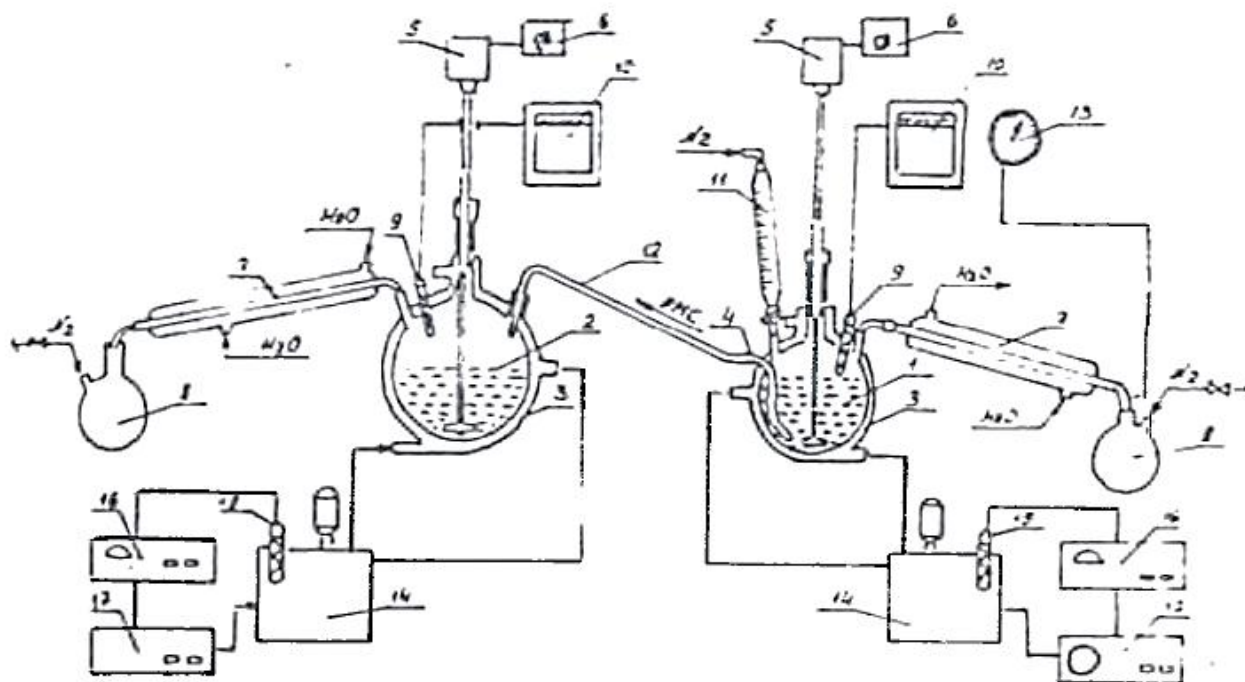
Дар рисола усулҳои зерини таҳлил истифода шуданд: комплексометрия (муайян кардани алюминий), фотометрияи алангавӣ (муайян кардани метали ишқорӣ), йодо- ва газометрия (муайян кардани гидрогени гидридӣ) аргентометрия (муайян кардани хлор).

ҲОСИЛКУНИИ БОРО- ВА АЛЮМОГИДРОДРИДҲОИ МЕТАЛЛҲОИ ИШҚОРӢ

Ҳосилкунии борогидридҳои металлҳои ишқорӣ

Ҳосилкунии борогидриди литий. Барои синтез кардани борогидриди литий, эфирҳои хлориди бор (III) - BCl_3 ва эфирҳои фториди бор (III) - BF_3 ва гидриди литий лозиманд.

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



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

Ғузаштани реаксияи: $8\text{LiH} + \text{BCl}_3 + \text{BF}_3 \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} 2\text{LiBH}_4 + 3\text{LiCl} + 3\text{LiF}$ ба энергияи солвататсияи LiBH_4 ва муносибати мусоиди ҳалшавандагии BCl_3 , BF_3 ва LiBH_4 , ки ба осонӣ дар эфир ҳал мешаванд, вобастагӣ дорад.

Гидриди литий (аз ҷиҳати химиявӣ тоза) барои таркиби гидриди гидроген ва литий таҳлил карда шуд. Покии давра бештар аз 98% -ро ташкил медиҳад.

Пас аз синтези LiBH_4 дар реактор, таркиби хлор дар маҳлул муайян карда шуд. Ҳангоми набудани хлор маҳлул ба реактор (2) барои кристаллизатсияи LiBH_4 интиқол дода шуд. Раванди кристаллизатсия бо илова кардани бензол анҷом дода шуд.

Дар таҷрибаи маъмулӣ 10 г LiH ва маҳлули эфирӣ дорои 100 г BCl₃ : BF₃ гирифта шуд. 103,5 г LiBH₄ • Et₂O гирифтанд.

Ҳосилкунии борогидриди натрий. Барои синтез кардани борогидриди натрий, маҳлули тетрагидрофуранӣ хлориди алюминий - AlCl₃ • ТХФ ва дастгоҳи озмоишгоҳӣ зарур аст (расми 2).

Ғузаштани реаксия:



инчунин энергияи солвататсияи NaBH₄ + ва таносуби мусоиди ҳалшавандагии BCl₃, BF₃ ва NaBH₄ дар тетрагидрофуран (ТХФ) асоснок карда шудааст.

Гидриди натрий дорои зиёда аз 98% моддаҳои асосӣ мебошад. Барои синтез кардани NaBH₄ дар тетрагидрофуран дар реактори (1) пешакӣ суспензияи NaH дар ТХФ тайёр карданд, баъдан маҳлули BCl₃ + BF₃ илова карданд. Дар таҷрибаи муқаррарӣ 20 г NaH дар ТХФ маҳлули BCl₃ + BF₃ гирифта шуд. Ҳосилкарда шуд 89,8 г NaBH₄ • ТХФ. Дар солвати NaBH₄ • ТХФ толуол барои гирифтани NaBH₄–и тоза, ки таркиби моддаи асосӣ 98,1%, илова карда шуд.

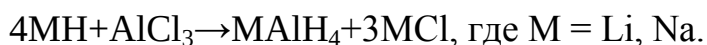
Ҳосилкунии алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ

Дар усули таҳиякардаи мо, AlCl₃ бевосита аз маъданҳои алюмосиликати Тоҷикистон, ки ашёи хоми минералии дастрас мебошад, гирифта мешавад. Манбаъҳои хлор дар Тоҷикистон низ мавҷуданд.

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

Барои ҳосил намудани реагенти аввалия - AlCl₃, маъдани алюмосиликат барои бартараф кардани оҳан аз маъдан бо кислотаҳои минералӣ коркард карда мешавад. Сипас маъдан дар реактор ҷойгир карда мешавад, ки дар он бо барқароркунонда (ангишт) барои гирифтани AlCl₃ аввалия дар ҳарорати 800-900 °C, омехта мекунанд.

Эфирти бадастомада (барои NaAlH₄-ТХФ) мустақиман бо суспензияи гидридҳои бинарии МН (дар онҳо М - металлҳои ишқорӣ) тибқи реаксия зерин таъсир мекунанд:

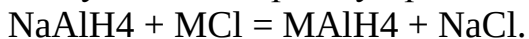


Ҳадафи усули пешниҳодшуда эҷоди усули нави ҳосилкунии алюмогидридҳои металлҳо ҳангоми таъсир бо AlCl₃ бевосита аз маъданҳои алюмосиликат дар раванди хлоронӣ, мебошад. Илова бар ин, масъалаи гузашташуда бо истифодабарии ашёи хоми маҳаллии Тоҷикистон ҳалли ҳудро ёфтааст. Дар раванди синтез кардани алюмогидридҳои металлҳо ба сифати ҳудфаёлкунӣ 0,5-1,0 г солвати гидриди алюминий илова карда мешавад. Баромади LiAlH₄ аз 91,5 то 93% -ро ташкил медиҳад.

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

Чуноне, ки гидридҳои бинарии калий, рубидий ва цезий (МН) барои синтез кардани алюмогидриди онҳо хеле камёбанд, мо хлориди ин металлҳо MCl -ро истифода бурдем, ки дар онҳо $M = K, Rb, Cs$ мебошанд.

Синтези алюмогидридҳои калий, рубидий ва цезий дар муҳити диглим бо реаксияи мубодилаи зерин гузаронида шуд:



Диглим (диметил эфири диэтиленгликол) ягона ҳалкунандаи ба умум дастрасес, ки барои алюмогидридҳои калий, рубидий ва цезий алюминий истифода мешавад - $MAlH_4$ ($M = K, Rb, Cs$).

Алюмогидридҳои техникии калий, рубидий ва цезийи тавассути мубодилаи алюмогидридҳои натрий бо хлоридҳои калий, рубидий ва цезий дар шароити ташаккулёбии $NaAlH_4$ дар гудохта, гирифта шудааст аз нишонаҳои $NaAlH_4$ бо роҳи коркард бо татрахидрофуран (ТХФ) тоза карда шуда, сипас бо пентан шуста ва хушк карда шуд.

Усули ҳосилкунии алюмогидридҳои калий, рубидий ва цезийи тоза аз ҳосилкунии маҳлулҳои деглими пурра равшан кардашуда, комилан шаффоф ва сипас гузаронидани кристаллизатсияи баландҳароратӣ бо ташаккулёбии кристалҳои калон иборат буд. Кристаллҳои $MAlH_4$ дар ду марҳила ба даст оварда мешуданд. Дар марҳилаи I – маҳлулҳои шаффофи алюмогидридҳои калий, рубидий ва цезий ҳосил мекарданд. Дар марҳилаи II - кристаллизатсияи $MAlH_4$.

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

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

Дар кристаллизатор маҳлули комилан шаффофи алюмогидридҳои калий, рубидий ё цезӣ ворид карда мешавад, ки он метавонад колбаи тағи давршакл доштаи бо дом ва насоси вакуумӣ пайваст буда истифода шавад. Колбаро дар ҳамоми равшанӣ то $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ гарм мекунанд, дар ҳоле ки дом то $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ хунук карда мешавад. Дар система вакуум то 10^{-2} мм ст. симоб ташкил карда шуд.

Пас аз бухор кардани маҳлул то $1/4$ аз ҳаҷми аслӣ кристаллизатсияро боздоштауд. Дараҷаи зиёди бухоршавӣ танҳо дар сурати каме зардчатоб ва шаффофи модарӣ иҷозат дода мешавад.

Усули пешниҳодшудаи тозакунии алюмогидридҳои калий, рубидий ва цезий имкон медиҳад, ки моддаҳои кристалли бузург доштаи тозагӣшон зиёда аз 99%-ро ба даст орем (ҷадвали 2).

Ҷадвали 2 – Таҷрибаҳои ҷудокунӣ ва тозакунии тетрагидрид алюминатҳои калий, рубидий ва тсезий

МАlН ₄			КАlН ₄	КАlН ₄	КАlН ₄	RbAlН ₄	CsAlН ₄
Гирифта шуд	МАlН ₄ техникӣ, г		43.3	48.2	39.8	58.1	46.2
	Диглим, мл		400	400	400	550	400
Моеъ барои шустани кристаллҳои МАlН ₄			эфир	бензол	ТГФ	ТГФ	ТГФ
намуди кристаллҳо			Кристаллҳои ношаффоф	Кристаллҳои нимшаффоф	Кристаллҳои ромбшаклӣ ва шаффоф	Кристаллҳои ромбшаклӣ	Кристаллҳои хаштрӯя
Кристаллизатсия шудаи МАlН ₄ ҳосилшуда, г			22.8	21.1	20.6	28.3	26.2
Таҳлили препаратҳо	Н ₂	ёфташуд	5.72	5.72	5.74	3.43	2.43
		ҳисобкарда шуд	5.75	5.75	5.75	3.46	2.46
	Al	ёфташуд	38.05	38.18	38.20	23.02	16.35
		ҳисобкарда шуд	38.48	38.48	38.48	23.16	16.46
	M=K, Rb, Cs	ёфташуд	55.38	55.32	55.46	-	-
		ҳисобкарда шуд	55.77	55.77	55.77	73.38	81.08

Баъди ба охир расидани кристаллизатсия оканайн қолбаре хунук кардем, кристаллҳоро аз модарӣ тавассути декантатсия ҷудо кардем ва бо тетрагидрофуран ҳангоми омехтакунии шуста шуданд. Якҷоя бо тетрагидрофуран кристаллҳо бо филтри шишаи возеҳи №1 интиқол дода шуда, полидашуда ва се маротиба ҳангоми омехтакунии хуб бо тетрагидрофуран шуста шуд.

Кристаллҳои бузурги ҳосилшудаи алюмогидридҳои калий, рубидий ё сезий дар филтр 10-15 дақиқа дар вакуум то ба ҳока табдил ёфт хушконидашуда ва сипас ба контейнер барои хушккунии ниҳой интиқол дода шаванд. Хушккуниро дар вақти 1-1,5 соат оҳиста-оҳиста то ҳарорат 120 °C расонидашуда. Дар моддаҳои гирифташуда таркиби гидриди гидроген, алюминий ва баъзе ҳолатҳо металлҳои ишқориро муайян карданд. Кристаллҳои бузурги ҷудокардашудаи

алюмогидридҳои калий, рубидий, сезий дараҷаи баланди тозагӣ доранд ва онҳо кристаллҳои хуб ташаккулёфта, кристалҳои дурахшони ба намуди ромбшакл дар ҳолати KAlH_4 , RbAlH_4 ё ҳашт тарафа дар ҳолати CsAlH_4 мебошанд.

Муайян намудани зичии алюмогидридҳои калий, рубидий ва цезий

Зичии алюмогидридҳои калий, рубидий ва цезий, MAlH_4 (дар онҳо М - К, Rb, Cs), бо усули пиктометрӣ муайян карда шуданд. Аллюмогидридҳои калий, рубидий ва цезий дар муҳити диглим бо реаксияи мубодилавӣ ба даст омадаанд:

$\text{NaAlH}_4 + \text{MCl} \xrightarrow{\text{диглим}} \text{MAlH}_4 + \text{NaCl}$ ва бо усули дар (3.3) овардашуда тоза карда шудааст.

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

Барои кор пикнометри навъи капилляро истифода бурдем. Сохти пикнометр имкон дод, ки тамос бо моеъро ба пуррагӣ аз байн барад, ҳамин тариқ моддаи ташхисшавандаро бо буғҳои об ва ҳаво. Канори болоии капилляр дар пикнометр ҳамчун нишона хидмат кард. Капилляр дар ҳарорати поёнтар аз таҳти назораткунандаи ҳароратӣ (20°C) пур карда шуд, то ки дар охири назораткунаки ҳароратӣ капилляр пурра бо моеъ пур бошад. Ҳар катраи моеъи дар рӯи капилляр баромадаро бо эҳтиётна (инчунин дар ҳарорати аз 20°C поён) бо қоғози ҷолоишӣ гирифта мешаванд.

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

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

Дар ин ҷо: d – зичии моддаи тадқиқотшаванда, г/см^3 ; $d_{\text{H}_2\text{O}}^{20}$ – зичии об дар 20°C , г/см^3 ; g – вазни пикнометри холӣ, г ; g_1 – вазни пикнометр бо об, г ; g_2 – вазни пикнометр бо толуол, г ; g_3 – вазни пикнометр бо гидрид, г ; g_4 – вазни пикнометр бо гидрид ва толуол, г .

Натиҷаҳои ченкуниҳо дар ҷадвали 3 оварда шудааст.

Қиматҳои ба даст омадаи зичии алюмогидридҳои калий, рубидий ва цезий, ки дар таркибашон зиёда аз 99% моддаи асосиро доранд, чунинанд: барои KAlH_4 – 1.285 г/см^3 ; RbAlH_4 – 1.866 г/см^3 ; CsAlH_4 – 2.317 г/см^3 .

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

Маводи тадқиқотӣ	$KAlH_4$	$RbAlH_4$	$CsAlH_4$
Моеъи корӣ	Толуол		
Вазни пикнометр, г	22.2944	22.2944	22.2944
	19.7735	19.7735	19.7735
Рақами обӣ	11.5440	11.5440	11.5440
	10.0810	10.0810	10.0810
Вазни пикнометр бо моеъ, г	31.3437	31.3437	31.3437
	28.5353	28.5353	28.5353
Зичии толуол, г/см ³	0.8705	0.8705	0.8705
	0.8688	0.8688	0.8688
Ҳокаи гидрид, г	1.1598	2.4586	1.5002
	0.3372	1.2828	1.8465
Вазни пикнометр бо моеъ ва хока, г	31.7325	32.6573	32.2841
	28.6373	29.2209	29.6814
Зичии гидрид, г/см ³	1.325	1.867	2.332
	1.246	1.864	2.301
Зичии миёна	1.285±0.04	1.8665±0.00	2.316±0.016

Таҳияи нақшаҳои принципалии технологияи ҳосилкунии боро- ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ

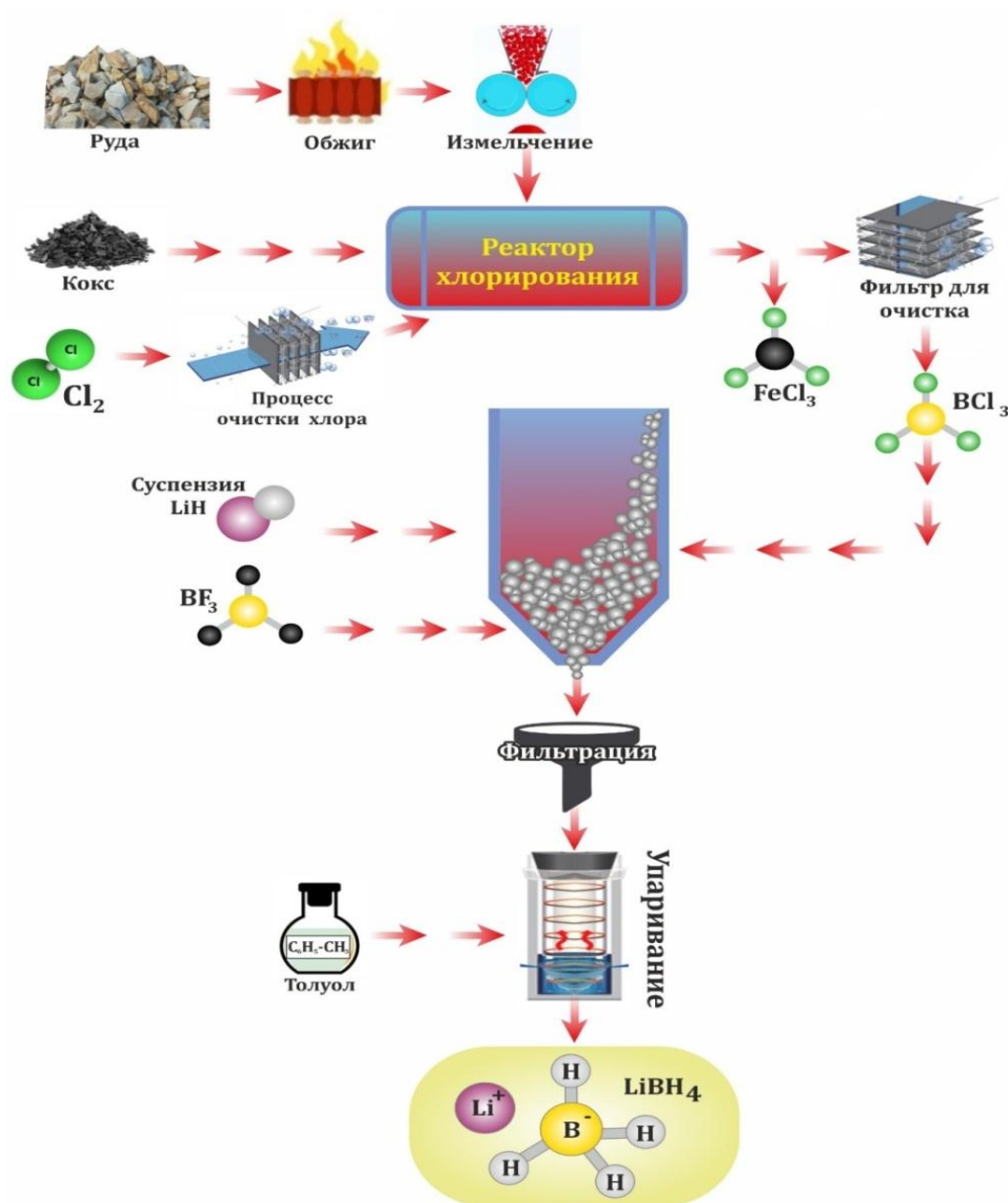
Тарзи ҳосилкунии боро- ва алюмогидридҳои металлҳо бевосита аз маъданҳо аз марҳилаи гирифтани хлоридҳои бор ва алюминийи аввалия бо минбаъда ҳосил намудани борогидридҳо ва алюмогидридҳои металлҳо, иборат аст.

Барои ҳосил кардани хлоридҳои аввалия, хлоронии маъдан дар ҳузури барқароркунанда-ангишт бо пешакӣ чудо кардани пайвастагии оҳан аз таркиби маъдан, пешниҳод карда шудааст. Барои ҳосилкунии борогидридҳои метали ишқорӣ маълум шуд, ки маҳлули эфирии хлориди бор (III) кофӣ нест ва реаксия бо иштироки LiH ва BCl_3 суҷуст меғузарад. Мо барои ҳосилкунии $LiBH_4$, омехтаи пайвастаҳои $BCl_3 + BF_3$ истифода кардем ва маълум гашт, ки онҳо реагентҳои афзалиятдошта барои синтез мебошанд.

Маҳлулҳои органикии $AlCl_3$ инчунин аз маъданҳои алюмосиликатӣ бо усули ба мисли ҳосилкунии BCl_3 ҳосил карда шудааст.

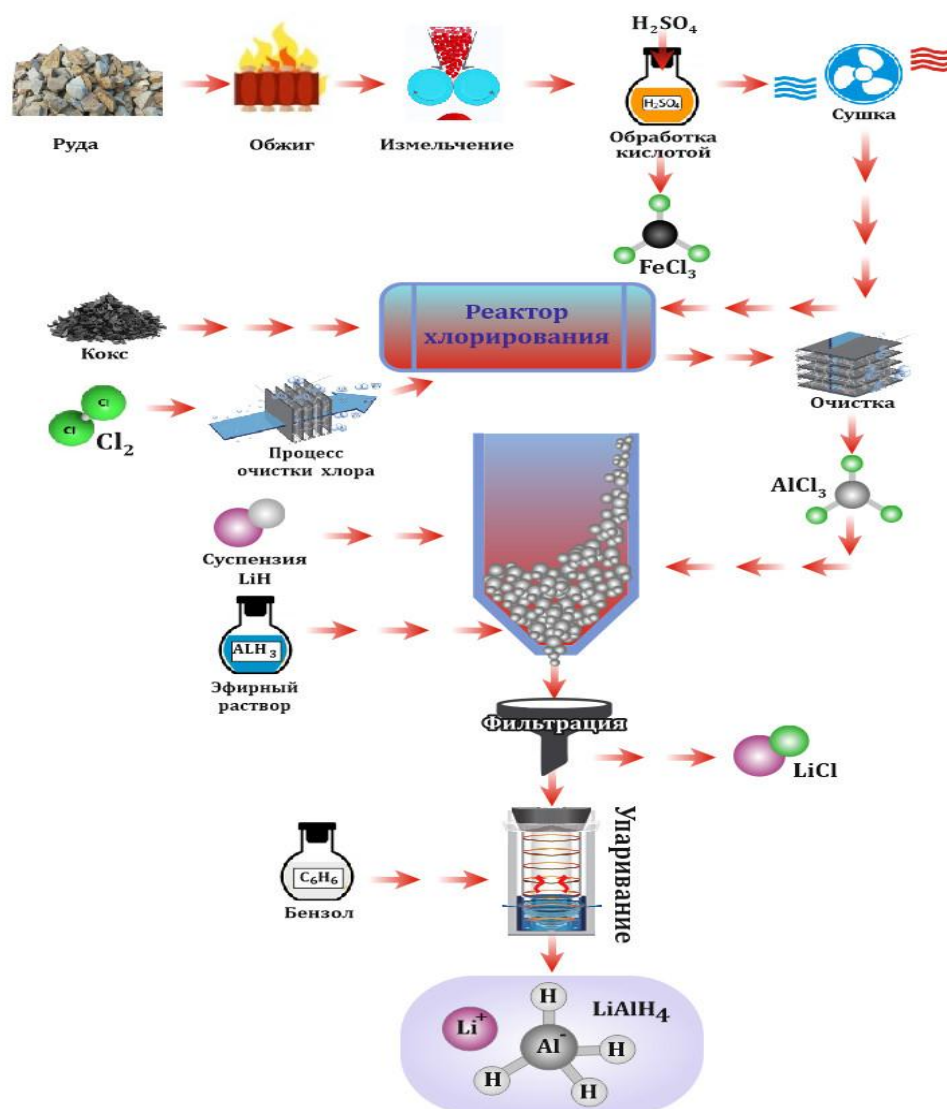
Баъд аз ҳосилкунии $AlCl_3$ синтези алюмогидридҳои металлҳоғузаронида шуд. Дар асоси параметрҳои оптималӣ, намунаҳои $NaAlH_4$ дар муҳити ТҲФ синтез карда шуданд.

Нақшаҳои принципалии технологияи ҳосилкунии гидридҳои комплекси боро ва алюминий таҳия карда шуданд.



Расми 3 – Нақшаҳои принципиалии технологии ҳосилкунии борогидриди литий

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



Расми 4 – Нақшаҳои принсипиалии технологии ҳосилкунии алюмогидриди литий

Дар расми 4 занҷири технологии истехсоли эфирати AlCl_3 барои синтези LiAlH_4 нишон дода шудааст. Ин раванд инчунин аз ду марҳила иборат аст:

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

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



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

СИНТЕЗИ ГИДРИДИ АЛЮМИНИЙ БО УСУЛИ МЕХАНИКӢ-ХИМИЯВӢ

Синтез кардани гидриди алюминий бо усули механикӢ-химиявӢ

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

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

Барои ҳосилкардани гидриди алюминий бо усули механикӢ-химиявӢ бе иштироқи ҳалқунандаҳо мо алюмогидриди натрий саҳт ва хлориди алюминий истифода бурдем, синтез дар осебҳои планитариӣ саққой ва марказгурез гузаронида шуданд.

Ҳангоми истифодаи осебҳои планитариӣ саққой барои коркарди хокаҳо дар раванди майдакунӣ дар модда тайғиребии сохтии он мегардад. Модда қобилияти реаксиониро пайдо мекунад ва дар он миқдори зиёди нӯксонҳо пайдо мешавад. Дар раванди коркарди якчанд моддаҳо, дар байни онҳо реаксияҳои химиявӣ ба вучуд меоянд. Аммо, барои гузаштани реаксияи механикӢ-химиявӣ ба хока миқдори муайяни энергияи механикиро расондан лозим.

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

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

Нишон дода шудааст, ки реаксияи NaAlH_4 бо AlCl_3 дар давоми 10-20 дақиқа бо баромади миқдории 81-82%-и AlH_3 дар ҳолати омехтакунии шиддатнокиаш кофӣ, мегузарад.

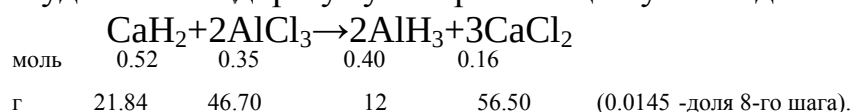
Омехтаи AlH_3 бо миқдори хеле ками алюмогидриди натрий ва калсий бо эфир коркард карда шуд ва бо усули анъанавӣ аз маҳлули эфирӣ гидриди алюминийи солватасия нашуда, гирифта шуд.

Синтези моделии гидриди алюминий тавассути гидридҳои бинарии металлҳои ишқорзаминӣ бо худфаъолкунӣ

Принсипи усули моделии синтези пайвастагиҳои гидрогении алюминий тавассути MH_2 (дар ин ҷо М - Ca, Sr, Ba) ва AlCl_3 аз раванди ташаббусталаби AlH_3 бо як қисми гидриди металлӣ ва минбаъдаи ҷудогонаи зиннагии ба вояҳо тақсимкунии реагентҳои AlCl_3 ва MH_2 , иборат аст.

Равандро бо назардошти таъмини дар ҳар як марҳила баландшавии концентратсияи AlH_3 (15-60 г/л) ва барзиёдии он (MnH_2 : $\text{AlH}_3 = 1$: $1.05 \div 1.3$) гузаронида мешавад. Микдори реагентҳои ба вояҳо тақсим шаванд дар ин маврид ба модели ҷамбасти полиномҳои дараҷавиро дарбаргиранда, тобеш карда мешавад (ҷадвали 4). Дар асоси ин модел, барномаи умумии математикӣ сохта шуд, микдори гидриди металл ва AlCl_3 , ки дар синтез истифода мешуданд барои 16-18 марҳилаи (қадам) раванд, ҳисоб карда шуданд. Дар асоси барномаи компютерӣ барномаи кории синтези алюмогидридҳои калсий, стронций, барий ва гидриди алюминийи тавассути CaH_2 ва AlCl_3 , тартиб дода шудааст.

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



Ҷадвали 4 – Полиномаҳо барои барномасозии синтези AlH_3 бо худфаъолкунӣ (модели математикӣ ҷамбасти синтез)

Реагентҳо	№ қадам					
	1	2	3	4	..	N
Реагенти якум МН	A	$\frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)}$	$\frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$\frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$	..	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$
Реагенти дуюм AlCl_3	$\frac{a}{3}$	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)}$	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$	.	$\frac{a}{3} \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$
Ташаббусдеҳ AlH_3	$a\left(1 + \frac{b}{100}\right)$	$a\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$	.	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-2}}$
Маҳсулот 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 – микдори аввалияи МН (мол), b - % изофаи ташаббусдеҳ (марҳилавӣ).						

Ҳангоми ҳаҷми вазни реаксионӣ 300 мл будан, концентратсияи додашудаи AlH_3 $12/0.3 = 40$ г/л мешавад.

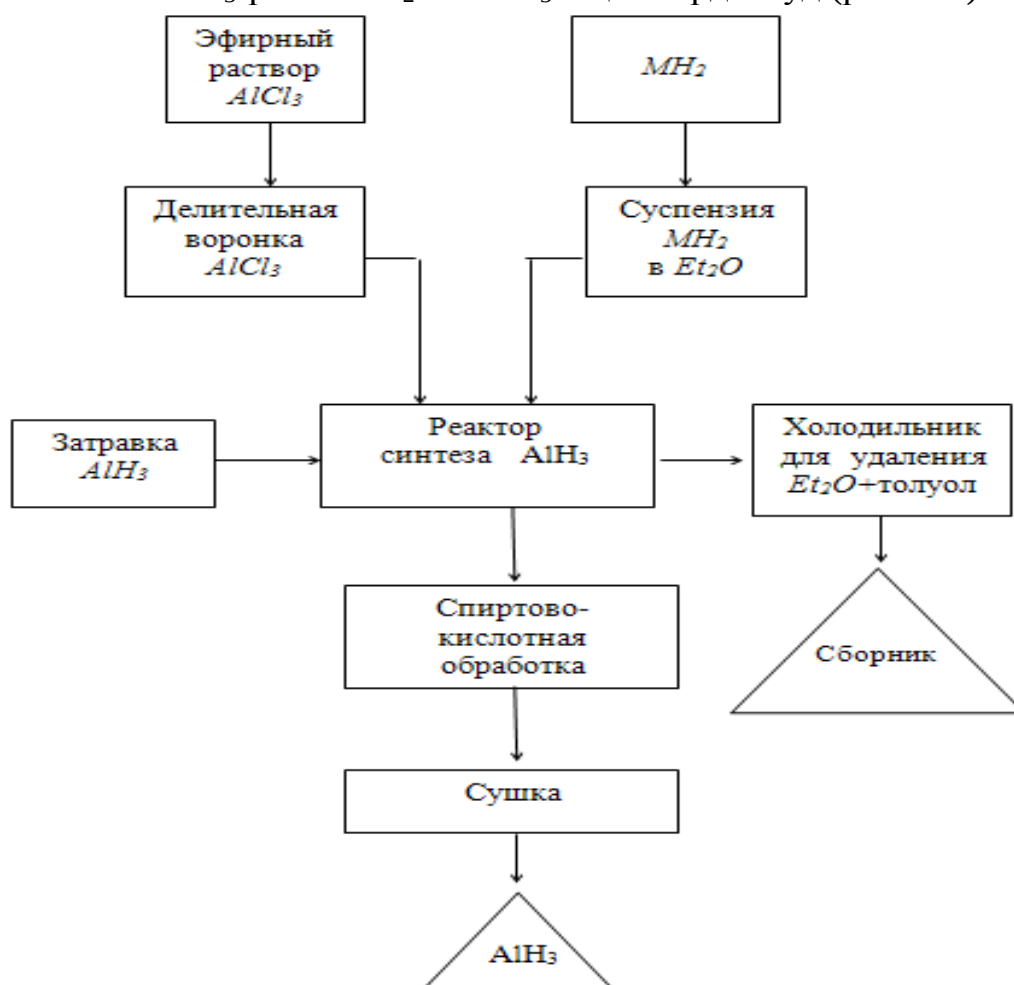
Мутобиқи барномаи корӣ диққати махсус бояд ба ҳамроҳкунии алоҳида ва дурустии микдори реактивҳои CaH_2 ва AlCl_3 (аз буретта), инчунин ба нигоҳ доштани концентратсияи баланд ва барзиёдии AlH_3 дар ҳар як қадам ҳангоми раванди синтез, дода шавад. Раванд дар суспензия бо концентратсияи зиёд 40 г/л

аз рӯи AlH_3 ва тақрибан 220 г/л аз рӯи ҳаҷми умумии маҳсулот, гузаронида мешавад.

Аз гуфтаҳои боло маълум мешавад, ки дар раванди марҳилавӣ ҳар як марҳила пас аз ҳамроҳ кардани гидриди бинарии металлӣ (худфаъолкунӣ) мумкин аст боздоран, яъне дар марҳилаи ташаккулёбии алюмогидрид.

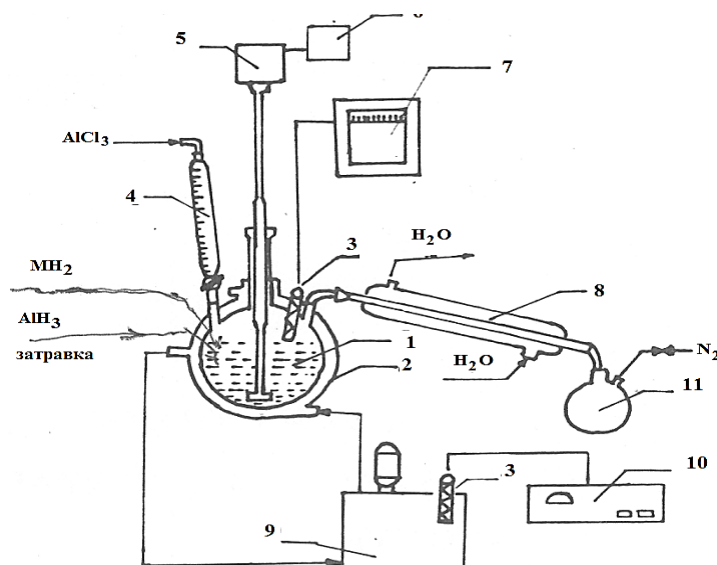
Раванди синтези гидриди алюминий тавассути гидридҳои бинарии металлҳои ишқорзаминӣ ва AlCl_3 бо худфаъолкун дар муқоиса бо истифодаи LiH як қатор афзалиятҳо дорад: гидридҳои бинарии металлҳои ишқорзаминӣ реактивҳои нисбат ба LiH арзонтар мебошанд; MH_2 назар ба гидридҳои металлҳои ишқорӣ реагенти нисбатан дастрас аст.

Дар асоси синтези моделии тартибодашуда, нақшаи принсипиалии технологии синтези AlH_3 -ро бо MH_2 ва AlCl_3 таҳия карда шуд (расми 5).



Расми 5 – Нақшаи принсипиалии технологии синтези моделии гидриди алюминий бо воситаи гидридҳои бинарии металлҳои ишқорзаминӣ

Барои ҳосилкунии AlH_3 дар асоси синтези моделӣ ва нақшаи принсипалӣ дастгоҳи озмоишӣ (расми 6) сохта шуд ва синтези гидриди алюминий ба роҳ монда шуд.

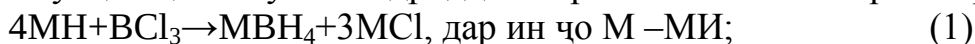


Расми 6 – дастгоҳи озмоишӣ барои ҳосилкунии AlH_3 дар асоси синтези моделӣ бо воситаи MnH_2 (1 – реактор барои синтез, 2 - девора, 3 - термометри муқовимат, 4 – қифи чакрагӣ, 5 – асбоби омехтакунии, 6 – танзимкунаки гардишҳо, 7 - худнавис, 8 – яхдони рост, 9 - термостат, 10 – танзимкунаки ҳарорат, 11 – колбаи қабулкунанда

ТАҲЛИЛИ ТЕРМОДИНАМИКИИ РАВАНДҲОИ ҲОСИЛКУНИИ БОРО-ВА АЛЮМОГИДРИДҲОИ МЕТАЛЛҲОИ ИШҚОРӢ ВА МОДЕЛСОЗИИ МАТЕМАТИКИИ ҚОНУНИЯТИ ТАЙҒИРӢБИИ ОНҲО

Муҳимияти таҳлили термодинамикӣ ва асоснокии равандҳои технологияи коркарди маъданҳоро ба назар гирифт, мо асосноксозии термодинамикии равандҳои ҳосилкунии боро- ва алюмогидридҳои МИ-ро гузаронидем.

Усулҳои ҳосилкунии гидридҳои бор ва алюминийи зерин баррасӣ шуданд:



Барои муқоиса таҳлили термодинамикии тарзи муқаррарии ҳосилкунии борогидридҳо оварда шудааст:



Дар системаҳои таҳқиқотшаванда ҷузьҳои калидии аввалия гидриди бинарии металлҳои ишқорӣ мебошанд. Барои ҳисобкунии дурусти термодинамикӣ хусусиятҳои бозътимоди термодинамикии ҳамаи ҷузьҳо лозиманд. Таҳлили маълумотҳои мавҷуда ва ҳисобкунӣҳо нишон медиҳанд, ки бузургҳои энергияи Гиббси ташаккули ва энтропияи (ҷадвали 5) гидридҳои бинарии рубидий ва цезий ба таври назаррас фарқ мекунанд, энергияи Гиббси ташаккули диборан (B_2H_6) ба қадре пас карда шудааст (ҷадвали 6).

Мо ислоҳотҳои мувофиқро ворид кардем, ки дар ҷадвалҳо бо аломати (*) қайд карда шудааст. Барои тасдиқи он мувофиқати киматҳои энергияи Гиббс барои равандҳои (1), (2) ва номутобиқати назарраси онҳо дар раванд (3) барои истехсоли боро- ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ далел шавад.

Маълумоти пурра дар бораи хусусиятҳои термодинамикии гидридҳои бинарӣ ва бори аввал барои равандҳои (муодилаҳои (1) - (3)) ташаккули боро- ва алюмогидридҳои мураккаби металлҳои ишқорӣ бо истифодаи хлориди бор ва алюминий тавассути хлорони маъданҳои минералии Тоҷикистон ба даст омадааст (ҷадвалҳои 5 ва 6)), имкон доданд, ки қонунияти тайғирёбии онҳоро дар доираи гурӯҳи пайвастагиҳои монанди дошта, расми 7 (а, б) муқаррар кунем. Муқаррар карда шудааст, ки системаҳо бо иштироки элементҳои хоси литий ва натрий аз рӯи хусусиятҳои худ аз системаҳо бо иштироки металлҳои зергурӯҳи калий - калий, рубидий ва цезий фарқ мекунад. Барои системаҳои бо иштироки металлҳои хоси литий, натрий ва металлҳои зергурӯҳи калий, қоркарди маълумотҳои математикӣ алоҳида оварда шудааст.

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

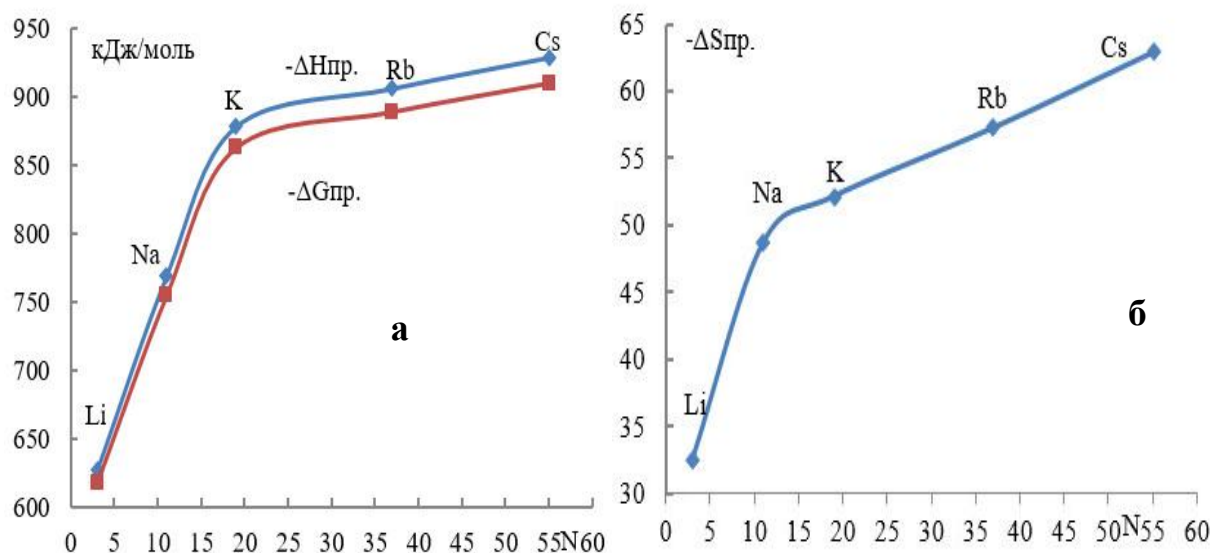
МН				МВН ₄			
М	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$	S^0	М	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$	S^0
Li	90,5	68,3	20,0	Li	190,8	125,0	75,9
Na	56,3	33,5	40,0	Na	188,6	123,9	101,3
K	57,7	34,0	50,0	K	227,4	160,3	106,3
Rb	52,3	30,1*	63,7*	Rb	236,8	173,9	117,2
Cs	54,0	31,7*	73,0*	Cs	243,7	181,4	131,8
MCl				BCl ₃	427,2	387,4	206,3
Li	408,6	384,4	59,3	Раванди (1) $4\text{МН} + \text{BCl}_3 \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} \text{МВН}_4 + 3\text{MCl}$			
Na	411,2	384,1	72,1				
K	436,5	408,5	82,6	М	$-\Delta H^0_{\text{раванд}}$	$-\Delta S^0_{\text{раванд}}$	$-\Delta G^0_{\text{раванд}}$
				Li	627,4	32,5	617,7 ⁽¹⁾ 617,6 ⁽²⁾
Rb	435,4	407,8	95,9	Na	769,8	48,7	755,3 ⁽¹⁾ 756,1 ⁽²⁾
Cs	443,0	414,5	101,2	K	878,9	52,2	863,3 ⁽¹⁾
				Rb	906,6	57,3	889,5 ⁽¹⁾
				Cs	929,3	62,9	910,6 ⁽¹⁾
Эзоҳ: * - бо усулҳои арзёби шуда ҳисоб карда шудааст; (1) – бо формулаи $\Delta G^0_{\text{раванд}} = \Delta H^0_{\text{раванд}} - 298\Delta S^0_{\text{раванд}}$; (2) - бо формулаи $\Delta G^0_{\text{раванд}} = \sum(\Delta_f G^0)_{\text{маҳсулот}} - \sum(\Delta_f G^0)_{\text{реагентҳо}}$							

Таҳлили хусусиятҳои термодинамикии равандҳои истехсоли боро- ва алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ нишон медиҳад, ки эҳтимолияти термодинамикии гузариши зиёдтаринро раванди (1) дорост. Дар ҳама равандҳо омили бартари дошта ин омили энталпии мебошад. Омили энтропии танҳо дар раванди дуюм (нақшаи 3) таъсири мусбӣ барои гузаштани он ба самти рост, мерасонад. Майли тайғирёбии хусусиятҳои термодинамикии бинарӣ ва равандҳои омӯхташудаи ҳосилкунии комплекси гидридҳои металлҳои ишқорӣ аз хусусияти ростхатташ ба назар мерасад.

Ҷадвали 6 – Тавсифоти термодинамикии маълумотӣ ва арзёбшудаи пайвастагиҳо ва равандҳо ($\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$, кҶ/мол; S^0 , Ҷ/мол·К)

MAlH ₄				Пайвастагиҳо			
M	$-\Delta_f H^0$	$-\Delta_f G^0$	S^0		$\Delta_f H^0$	$\Delta_f G^0$	S^0
Li	122,6	44,7	78,7	AlCl ₃	-704,2	-628,8	109,3
Na	115,7	38,7	89,7	B ₂ H ₆	36,4	87,6	232,1
K	163,6	94,6	119,0			106,0*	
Rb	170,0	99,0	130,0				
Cs	177,0	110,3	150,0				
$4MH + AlCl_3 \xrightarrow{Et_2O} MAlH_4 + 3MCl$ (2)				$2MH + B_2H_6 \xrightarrow{Et_2O} 2MBH_4$ (2.1)			
M	$-\Delta H$ раванд	ΔS раванд	$-\Delta G$ раванд	M	$-\Delta H$ раванд	$-\Delta S$ раванд	$-\Delta G$ раванд
Li	282,2*	67,3*	302,3 ⁽¹⁾ 295,9 ⁽²⁾	Li	100,6	114,7	66,4 ⁽¹⁾ 40,4 ⁽²⁾
Na	419,9*	36,7*	430,8 ⁽¹⁾ 429,1 ⁽²⁾	Na	155,2	132,7	115,7 ⁽¹⁾ 98,0 ⁽²⁾
K	538,1*	57,5*	555,2 ⁽¹⁾	K	248,2	94,1	220,2 ⁽¹⁾ 208,8 ⁽²⁾
Rb	562,8*	53,6*	578,8 ⁽¹⁾	Rb	270,8	99,5	241,1 ⁽¹⁾ 224,2 ⁽²⁾
Cs	585,0*	52,3*	600,6 ⁽¹⁾	Cs	282,0	76,9	259,1 ⁽¹⁾ 244,8 ⁽²⁾

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



Расми 7 – Графики вобастагии энthalпия, энергияи Гиббс ва энтропияи (б) раванди ҳосилкунии MBH₄ аз табиати (N) металлҳо

Дар ҷанбаҳои илмӣ маърифатӣ ва татбиқӣ ҷамбастрӯӣ ва таҳлили системавии ҳосиятҳои термодинамикии пайвастагиҳои гидридӣ арзиши муайяне доранд. Аз ҷиҳати назариявӣ, чунин таҳқиқот хусусан муҳиманд, зеро гидридон нишондиҳанда (индикатор) ҳассостарин барои нишондиҳии тағиротҳои ночизе

дар хусусиятҳои атомҳои ҳамшарик мебошад. Муайянкунӣ ва таҳлили маълумоти аниқ дар бораи хосиятҳои пайвастагиҳои гидридӣ, алахусус, бинарӣ, ки дар он хусусиятҳои инфиродии атомҳо-ҳамшарик мушаххас айён мегардад, ба мо имкон медиҳанд, ки қонуниятҳои тағирёбии онҳоро дар гурӯҳҳо муқаррар кунем. Дар ҷанбаи амалӣ қонуниятҳои муқаррарнамудаи тағирёбии хусусиятҳои гидридҳо ва моделҳои математикии онҳо имкон медиҳанд ба интиҳоб, истифодаи васеи моддаҳо дар синтези органикии нозук ба ҳайси барқароркунондаҳои гурӯҳҳои функционалӣ, интиҳоби катализаторҳо ва дигар соҳаҳои техника ва технологияи пешрафта.

ХУЛОСАҲО

Натиҷаҳои асосии илмӣ таҳқиқот:

1. Бо усули хлоронӣ сеҳлориди бор дар муҳити ҳалкунондаҳои органикӣ ҳосил карда шуд. Шароитҳои оптималии ҳосилкунии маҳсулоти зикршуда дар ҳузури барқароркунонда – ангишт (кокс) муайян карда шуданд [8-М], [13-М].
2. Параметрҳои оптималии ҳосилкунии маҳлулҳои эфирӣ ва тетрагидрофурани хлориди алюминий бо мақсади ҳосилкунии алюмогидридҳои мувофиқ - AlH_3 , муайян карда шуданд [1-М], [8-М].
3. Шароити ҳосилкунии борогидридҳои металлҳои ишқорӣ аз маҳлулҳои эфирии BCl_3 бо ҳамроҳ кардани BF_3 ҳангоми омезиши бошиддат бо эфиратҳои гидридҳои бинарии литий ва натрий, ёфта шуданд [1-М], [8-М].
4. Усули механохимиявии ҳосилкунии гидриди алюминий аз алюмогидридҳои натрий ва $AlCl_3$ дар осеби планетарӣ бо ҷудошавии минбаъдаи гидрид алюминийи солватиронӣ нашуда, пешниҳод карда шудааст [1-М].
5. Синтези моделии гидриди алюминий ба воситаи гидридҳои бинарии МИЗ бо худфаъолкунӣ таҳия карда шудааст. Синтези моделӣ имкони автоматизатсиякунонии раванди ҳосилкунии AlH_3 –ро таъмин менамояд [1-М], [6-М].
6. Нақшаҳои принципалии технологияи ҳосилкунии боро- ва алюмогидридҳои МИ бо роҳи хлоронии боро- ва алюмосиликатҳо таҳия карда шудаанд [1-М], [8-М], [13-М], [14-М].
7. Алюмогидридҳои калий, рубидий ва сезий дар муҳити диглим синтез карда шуда, усули тозакунии онҳо ва ҳосилкунии намунаҳои дараҷаи тозагаш баланд таҳия карда шудаанд ва зичии алюмогидридҳои номбаршуда бо усули пикнометрӣ муайян карда шудаанд [3-М], [4-М].
8. Маълумоти пурратаре оид ба тавсифи термодинамикии равандҳои ҳосилкунии боро- и алюмогидридҳои МИ ба даст овардашудаанд, қонуниятҳои тағирёбии хоситҳо вобаста аз табиати металлҳо муқаррар карда шудааст ва модели математикии онҳо тартиб дода шудааст [2-М], [10-М], [12-М].

Тавсияҳо барои истифодаи амалии натиҷаҳо:

- технологияҳои таҳияшудаи маъданҳои хлордори бордор ва алюминий-силикати Тоҷикистонро барои ба даст овардани хлориди бор ва алюминий

истифода бурдан мумкин аст, ки метавон истифода бурд, аз чумла барои синтез кардани пайвастаҳои гидридӣ;

- усулҳои таҳияшудаи меҳанохимикӣ ва худмухтор имкон медиҳанд, ки реактивҳои арзон истифода шаванд ва гидриди алюминии холис ба даст оварда шаванд;

- хусусиятҳои ба даст овардашудаи термодинамикии пайвастаҳои гидридӣ ва равандҳои тайёр кардани онҳо бонки арзиши термодинамикро пур мекунад, ба интиҳоби илмӣ асосноки усулҳо ва шартҳои оптималии гирифтани борогидридҳо ва гидридҳои алюминии металлҳои ишқорӣ мусоидат мекунад.

НАТИҶАҲОИ АСОСИИ ДИССЕРТАТСИЯ ДАР МАҚОЛАҲОИ ЗЕРИН БАЁН ШУДАДААСТ

*Мақолаҳои дар маҷаллаҳои илмӣ тавсиянамудаи КОА-и назди
Президенти Ҷумҳурии Тоҷикистон навишта шуда:*

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

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

[3-М]. **Азизов, О.А.** Определение плотности алюмогидридов калия, рубидия и цезия / О.А. Азизов, С.И. Бакум, М. Хикматов // Доклады Академии наук Республики Таджикистан, № 7-8, 2019. –Душанбе, -- С. 454-457.

[4-М]. **Азизов, О.А.** Особенности выделения и очистки алюмогидридов калия, рубидия и цезия / О.А. Азизов, С.И. Бакум, А. Бадалов, У.М. Мирсаидов // Известия Академии наук Республики Таджикистан, отделение физ.-мат.,хим.,геол. и техн. наук, № 4 (173), 2018. –Душанбе, --С.112-117.

Мақолаҳои дар маводҳои конфронсҳо ҷойишуда:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Ихтироот аз рӯи мавзӯи диссертатсия

[14-М]. Нахустпатент № ТЈ 896 аз 12.04.2018. Тарзи ҳосил намудани ҳидриди алюминий бо усули механикӣ-кимиёвӣ / У.М. Мирсаидов, **О.А. Азизов**, А.Б. Бадалов, М.Ю., Акрамов. -ГПВ РТ. Бюл. №135, 2017. -6 с.

[15-М]. Нахустпатент № ТЈ 1100 от 26.06.2020. Тарзи коркарди маъданҳои алюмосиликатӣ бо усули фаъолгардонӣ / Д. Х. Мирзоев, **О.А. Азизов**, Отаев Ш. Д., Каюмов А. М. Аъзамов Ш.О., Мисратов Ж. А., Мирсаидов У. М

[16-М]. Қарори мусбат оиди додани Нахустпатенти Ҷумҳурии Тоҷикистон. Тарзи ҳосилкунии алюмогидридҳои металлҳо аз маъданҳои алюмосиликатӣ. Дархости № 2382/01 / У.М.Мирсаидов, Д.Х.Мирзоев, Ш.Д.Отаев, **О.А. Азизов**, А.Бадалов, Ш.О.Аъзамов // Аввалияти ихтироот аз 18.08.2020 с.

АННОТАТСИЯИ

диссертатсияи Азизов Олимҷон Азизович дар мавзӯи: "Ҳосил намудани борогидридҳо, алюмогидридҳои металлҳои ишқорӣ, гидриди алюминий аз маъданҳои Тоҷикистон ва хосиятҳои физикавӣ-химиявии онҳо" барои дарёфти дараҷаи илмӣ номзади илмҳои техникӣ аз рӯи ихтисоси 05.17.01 - Технологияи моддаҳои ғайриорганикӣ

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

Мавод ва усулҳои таҳқиқот, дастгоҳҳои истифодашуда. Маводи таҳқиқот ин ҳосилкунии боро- ва алюмогидриди МИ, бо усули хлориронии маъданҳои бордошта, данбуритҳои кони Ак-Архар, аргаллити Чашма-Санг ва каолингилҳои Зиддеҳ аст. Таҳқиқоти физикавӣ-химиявии ашё ва маҳсули коркарди онҳо бо истифодаи усулҳо ва дастгоҳҳои муосир, таҳлили рентгенофазавӣ (РФА), резонанси ҳастаимагнитӣ (ЯМР), ИК- спектроскопӣ ва усули меҳанохимиявӣ бо истифодаи майдакунаки чархӣ анҷом шудааст.

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

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

Тавсияҳо барои истифодаи амалии натиҷаҳо:

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

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

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

Соҳаи истифодабарӣ: саноати химиявӣ.

АННОТАЦИЯ

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

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

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

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

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

Рекомендации по практическому использованию результатов:

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

Область применения: химическая промышленность.

ANNOTATION

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

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

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

The aim of this work is to study and develop methods for the production of boron and aluminohydrides of alkali metals (AL) directly from boron-containing and aluminosilicate ores, by chlorination with the final relationship between boron chlorides (BCl_3) and aluminum (AlCl_3) with binary hydrides and the synthesis of aluminum hydride by mechanochemical method. Development of a model synthesis of aluminum hydride through binary hydrides of alkaline earth metals (AHM).

The results obtained and their novelty. A method has been developed for the processing of boron-containing and aluminosilicate ores of Tajikistan by chlorination in order to obtain boron and aluminum chlorides used for the synthesis of borohydrides and aluminum hydrides of ShM. A method for purification of potassium, rubidium and cesium aluminum hydrides is proposed, their density is determined. Basic technological schemes for obtaining borohydrides and aluminum hydrides of SchM have been developed. A mechanochemical method for the synthesis of aluminum hydride has been carried out, and a model synthesis of AlH_3 from binary hydrides of alkali-earth metals with autoinitiation has been developed. Some characteristics have been determined - density and IR spectra of the obtained AlH_3 . Thermodynamic substantiation of the processes of obtaining borohydrides and aluminum hydrides of alkali metal by interaction of binary hydrides of alkali metals with boron and aluminum chlorides obtained from mineral ores of Tajikistan has been carried out. The regularities of changes in the thermodynamic characteristics of binary hydrides and the processes of obtaining complex hydrides of alkali metals depending on the nature of metals have been established. Compounds and processes for the preparation of lithium and sodium hydrides differ in their characteristics from typical analogs of the potassium subgroup. Mathematical modeling was carried out and equations of the established regularities were drawn up.

Recommendations for the practical use of the results:

- the developed technologies for chlorinated boron-containing and aluminosilicate ores of Tajikistan can be used to obtain boron and aluminum chlorides, which can be used, in particular, for the synthesis of hydride compounds;
- developed mechanochemical and self-initiated methods allow using cheaper reagents and obtaining pure aluminum hydride;
- the obtained reference thermodynamic characteristics of hydride compounds and the processes of their preparation will replenish the bank of thermodynamic values, contribute to the scientifically grounded selection of optimal methods and conditions for obtaining borohydrides and aluminum hydrides of alkali metals.

Application: chemical industry.

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

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