

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
АГЕНТСТВО ПО ЯДЕРНОЙ И РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ
ТАДЖИКИСТАН
ТАДЖИКСКИЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени академика М.С.Осими**

На правах рукописи

НАСРУЛЛАЕВА Дилафруз Хикматуллоевна

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

02.00.04 - Физическая химия

**ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание учёной степени
кандидата химических наук**

**Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Бадалов Абдулхайр**

Душанбе - 2016

СОДЕРЖАНИЕ

		Стр.
	ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1.	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ	9
1.1.	Физико-химические свойства гидроксида алюминия.....	9
1.2.	Физико-химические свойства боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA подгрупп.....	11
1.2.1.	<i>Строение и термическая устойчивость алюмогидридов IA и IIA подгрупп</i>	12
1.2.1.1.	<i>Рентгенографические исследования алюмогидридов IA подгруппы</i>	12
1.2.1.2.	<i>Термическая устойчивость алюмогидридов соединений IA и IIA подгрупп</i>	13
1.2.2.	<i>Строение и термическая устойчивость борогидридов IA и IIA подгрупп</i>	15
1.2.3.	<i>Термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA подгрупп</i>	18
1.3.	Физико-химические свойства алюмо- и борогидридов лантаноидов.....	19
1.3.1.	<i>Алюмогидриды лантаноидов</i>	19
1.3.2.	<i>Борогидриды лантаноидов $Ln(BH_4)_3$</i>	21
1.4.	Энергии кристаллических решеток некоторых боро- и алюмогидридов металлов.....	25
1.5.	Программированный синтез водородных соединений алюминия и бора с аутоиницированием.....	29
1.6.	Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы.....	31

Глава 2.	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СИНТЕЗА ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ.....	34
2.1.	Общие термодинамические сведения.....	34
2.2.	Оценка давления диссоциации гидридов по значениям термодинамических функций.....	41
2.3.	Термодинамические константы простых и комплексных гидридов элементов I-, II- и IIIA групп.....	42
2.4.	Энтальпия образования гидридов.....	43
2.5.	Энтропия и свободная энергия в процессе образования гидридов из простых веществ.....	51
Глава 3.	СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БОРОГИДРИДОВ ЛАНТАНОИДОВ (III).....	55
3.1.	Системный анализ энтальпии образования газообразных ионов лантаноидов (III).....	58
3.2.	Энергия кристаллической решетки алюмогидридов лантаноидов.....	60
3.3.	Системный анализ энтальпии образования борогидридов лантаноидов.....	61
3.4.	Системный анализ энергии кристаллической решетки борогидридов лантаноидов.....	64
Глава 4.	СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ БОРО- И АЛЮМОГИД- РИДОВ МЕТАЛЛОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ И ИХ МОДЕЛЬНЫЙ СИНТЕЗ.....	68
4.1.	Техника работы с боро- и алюмогидридами металлов.....	68
4.2.	Исходные вещества.....	68
4.3.	Методы анализа.....	70
4.4.	Синтез борогидридов лантаноидов	

	механохимическими методами.....	70
4.5.	Получение алюмогидридов щелочных металлов и их модельный синтез.....	73
4.5.1.	4.5.1. Краткая характеристика исходных веществ.....	73
4.5.2.	4.5.2. Условия и результаты опытов получения алюмогидридов калия, рубидия и цезия.....	73
4.5.3.	4.5.3. Синтез алюмогидрида лития с аутоиницированием.....	74
4.6.	Программированный синтез AlH_3 с аутоиницированием.....	77
4.7.	Программированный синтез борогидридов лантаноидов с аутоиницированием.....	86
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	91
	ВЫВОДЫ	94
	ЛИТЕРАТУРА	96

ВВЕДЕНИЕ

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

Своеобразие природы водорода, его универсальная способность к образованию соединений и растворов с разнообразными типами связей от ионных, ковалентных до металлических, дает обширный материал для развития теории химической связи. В прикладном аспекте - в обеспечении потребности различных областей химии и техники в новых реагентах и материалах со специальными свойствами.

В 30-40-х гг. прошлого века гидриды были сугубо экзотическими веществами. В настоящее время бинарные гидриды лития, натрия, кальция, алюминия, титана, комплексные боро- и алюмогидриды лития и натрия производятся в промышленном масштабе. Получены комплексные соединения ряда элементов с водородсодержащими лигандами. Разработан прямой синтез некоторых комплексных гидридов из элементов (алюмо- и галлогидриды щелочных металлов).

Гидридные соединения успешно используются как восстановители в тонком органическом синтезе, как газообразователи в полевых условиях (заполнение водородом аэро- и радиозондов, аэростатов, понтонов).

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

Исследования в области синтеза и свойств гидридных соединений металлов в СССР были начаты школой В.И. Михеевой и успешно продолжают ее учениками. Большой вклад в химию и создание научных основ технологии водородных соединений алюминия и бора сделан Л.И. Захаркиным, В.В. Гавриленко, Н.Т. Кузнецовым, Б.М. Булычевым; тонкую синтетическую химию гидридов развива-

ли Т.Н. Дымова, К.Н. Семенов, А.Н. Горбунов; химию полиэдрических борогидридных систем – К.А. Солнцев и сотр.; химию борогидридов тяжелых элементов – В.В. Волков, К.Г. Мякишев.

Вслед за производством бинарных гидридов лития и кальция, на Исфаринском гидрометаллургическом заводе Таджикской ССР усилиями Института общей и неорганической химии – ИОНХ им. Н.С. Курнакова; Институтом элементарных органических соединений (ИНЭОС) АН СССР; Центральным научно-исследовательским институтом химии и механики (ЦНИИХМиМ) СССР были созданы опытные установки производства алюмогидридов лития и натрия, а также гидроксида алюминия.

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

Целью и задачами диссертационной работы является развитие способов получения гидридных соединений и изучение термодинамических и энергетических характеристик боро- и алюмогидридов металлов и гидроксида алюминия, пополнение банка термодинамических величин химических соединений новыми данными.

В настоящей работе решены следующие задачи:

1. Осуществление целенаправленного синтеза, необходимого для разработки модельного синтеза боро- и алюмогидридов металлов.
2. Термодинамический анализ процесса образования комплексных боро- и алюмогидридных соединений элементов IA, IIA групп и лантаноидов.
3. Определение и системный анализ энтальпии образования газообразных ионов лантаноидов.
4. Определение энергии кристаллической решетки алюмогидридов лантаноидов по уравнению Капустинского.

5. Определение и системный анализ термодинамических характеристик и энергии кристаллической решетки борогидридов лантаноидов.

6. Разработка синтеза борогидридов лантаноидов механохимическим методом.

7. Разработка программированного синтеза алюмогидрида лития, гидрида алюминия и борогидридов лантаноидов.

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

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

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

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты термодинамических характеристик боро- и алюмогидридов металлов.

2. Результаты вычисления энергий кристаллических решеток (ЭКР) боро- и алюмогидридов лантаноидов.

3. Результаты синтеза некоторых борогидридов лантаноидов.

4. Математическая обработка результатов синтеза.

5. Программированный синтез алюмогидрида лития, гидрида алюминия и борогидридов лантаноидов.

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

Апробация работы. Отдельные части диссертационной работы доложены и обсуждены на конференциях и семинарах: международных - «17th Inter conference «Solid Compounds of Transition elements» (Annency, France, 2010); 18 и 19 международной конференции «Химическая термодинамика в России» (г.Самара, 2011; г.Москва, 2013); XXV международная Чугаевская конференция. по координационной химии» (Суздаль, Россия, 2011); 6-ая Междунар. научно-практическая конф. «Перспективы развития науки и образования» (Душанбе, 2012); «EURO-MAT-13» (Sevilla, Испания, 2013); XIV международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (Россия, СПб, 2013); республиканских – «Радиологический мониторинг биосреды и радиационная безопасность Таджикистана» (г.Душанбе, 2010); «Проблемы современной координационной химии» (г.Душанбе, 2011); «2011 год – Международный год химии» и «Радиационная безопасность Таджикистана» (г.Душанбе, 2011); 11. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии» (Душанбе, 2011); «Перспективы развития науки и образования» (г.Душанбе, 2012).

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

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

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ

При нарастающими потребностями общества в различных видах энергии [5], истощающимися запасами невозобновляемых углеводородных источников энергии и проблемами окружающей среды [1-5], концепция перехода «водородная энергетика и технология → водородная экономика → водородная цивилизация будущего» [1-4] становится более актуальной.

В этой связи фундаментальные исследования по разработке рациональных способов синтеза гидридных соединений, их физико-химических и термодинамических свойств приобретают особое значение и способствуют более широкому применению водородсодержащих соединений в различных областях науки, техники и технологии [6-14].

1.1. Физико-химические свойства гидрида алюминия

Так как AlH_3 является промежуточным соединением при образовании $LiAlH_4$, поэтому в настоящей работе рассматриваются свойства гидрида алюминия. Гидрид алюминия впервые получен в среде диэтилового эфира [15] по реакции:



и является основным способом получения AlH_3 [16-18].

Реакция (1.1) является основной для разработки способов получения несольватированного гидрида алюминия [19-34].

В работах [35-38] описаны некоторые физико-химические характеристики сольватированного AlH_3 , строение комплексов гидрида алюминия, некоторые термодинамические константы производных гидрида алюминия. К.Н. Семененко, Б.М. Булычев и другие подробно изучили системы с участием гидрида алюминия, синтезировали ряд координационных соединений гидрида алюминия, изучили их свойства и протонные спектры [39-42].

Физико-химические свойства несольватированного гидрида алюминия сильно отличаются от свойств сольвата. В настоящее время установлено суще-

ствование многих кристаллических форм несольватированного гидрида алюминия, из которых наиболее изучены гексагональная и ромбическая. Идентифицированы также кубическая форма и две модификации низших сингоний [36-38,43]. Рентгеновский анализ кристаллов гексагональной модификации дает следующие параметры элементарной ячейки: $a=4,45\div 4,46\text{\AA}$ и $c=11,83\div 11,84\text{\AA}$. Рассчитанная рентгеновская плотность образцов гексагональной модификации лежит в пределах $1,47-1,48\text{ г/см}^3$ [44].

В таблице 1.1 приведены кристаллографические параметры основных модификаций гидрида алюминия.

Таблица 1.1

Кристаллические модификации AlH_3

	Параметры элементарной ячейки			Z	D, рас. г/см ³	Литература
	a	b	c			
Кубическая (γ)	9,04			16	1,22	[44]
Кубическая	8,38				1,52	[36, 44]
Гексагональная (α)	4,45		11,81	6	1,47	[44]
Гексагональная	2,9		4,55			[44]
Гексагональная (II)	8,04		12,58			[43]
Гексагональная (III)	6,56		10,61			[43]
Ромбическая	5,32	7,31	5,82	6	1,31	[44]
Ромбическая	6,91	5,02	6,73	6	1,26	[45]
Ромбическая	6,62	6,48	5,62	6	1,24	[36]

Стандартная свободная энергия Гиббса образования гидрида алюминия имеет положительное значение $\Delta G^0 = 11,11\pm 0,23$ ккал/моль; энтальпия образования $\Delta H^0 = -2,73\pm 0,2$ ккал/моль [46].

В работе [47] микрокалориметрическим способом измерена теплота термического разложения гидрида алюминия при температуре 102°C . На основании полученной величины данных по теплоемкости алюминия рассчитана стандартная

теплота образования гидроксида алюминия гексагональной модификации $\Delta H = -2,73 \pm 0,05$ ккал/моль.

На термограмме гексагональной модификации несольватированного гидроксида алюминия фиксируется эндотермический эффект в области 170-190°C, отвечающий разложению продукта [36, 43]. На некоторых термограммах эндотермическому эффекту предшествует небольшой экзотермический эффект, наличие которого объясняется присутствием сорбированного на поверхности образцов небольшого количества кислорода. Переход ромбической модификации в гексагональную протекает при кратковременном нагревании образца и фиксируется на термограмме экзотермическим эффектом в интервале 110-120°C. Наличие перехода подтверждено рентгеновским анализом.

В таблице 1.2 даны некоторые термодинамические характеристики α - и β -модификаций гидроксида алюминия.

Таблица 1.2

Термодинамические характеристики α - и β -форм гидроксида алюминия, ккал/моль

Кристаллическая модификация	ΔG_f^0	$-\Delta H_f^0$	$\Delta H_{разл}$
Гексагональная (α)	11 [46]	27,3 [46, 47]	-
		2,03 [48]	2,96
		2,44	3,22
		2,70	0,68
Ромбическая (β)	12 [48]	0,59	-

1.2. Физико-химические свойства боро- и алюмогидридов

IA и IIA подгрупп

Исходя из цели и задач диссертационной работы, рассмотрены некоторые отличительные особенности электронного строения атомов элементов IA и IIA подгрупп в разрезе подгрупп, а также их влияние на термическую и термодинамическую устойчивость, на характеристики процесса термического разложения координационных боро- и алюмогидридных соединений этих элементов.

Наличие свободной кайносимметричной 2p-орбитали атома лития [49, 50] характеризует его небольшими значениями энергии ионизации и эффективным зарядом ядра, наименьшими размерами атома, иона и способностью к образованию комплексных соединений по сравнению с другими элементами IA подгруппы [51, 52]. Наличие виртуальной 3d-орбитали у атома натрия [53] также приводит к отличию физико-химических свойств его соединений от аналогичных элементов IA подгруппы. Эти отличия наиболее ярко проявляются в гидридных соединениях благодаря высокой разрыхленности электронного строения гидрид-анионов (H^- , AlH_4^- , AlH_6^{3-} , BH_4^- и др.), которые наиболее чутко реагируют на малейшие изменения в свойствах катионов-партнеров [6, 7, 16, 54-56].

Установлено, что наиболее простые гидрид-анионы ($ЭH_4$, где Э-В и Al) имеют тетраэдрическое строение за счёт sp^3 -гибридизации центрального атома бора и алюминия. При этом атомы бора имеют более высокий эффективный заряд ядра по сравнению с атомом алюминия. В результате в гомологическом ряду сходных соединений борогидриды являются химически и термически более устойчивыми по сравнению с алюмогидридами.

1.2.1. Строение и термическая устойчивость алюмогидридов

IA и IIA подгруппы

Строение рассматриваемых алюмогидридных соединений изучено методом рентгеноструктурного анализа. Термическое разложение этих соединений изучено методами ДТА в неравновесных условиях и тензиметрии с мембранным нульманометром.

Свойства алюмогидридных соединений элементов IA подгруппы подробно изучены в многочисленных работах и монографиях [57-61]. В настоящем обзоре приведены некоторые сведения о термических, термодинамических и энергетических характеристиках алюмогидридов этих элементов.

1.2.1.1. Рентгенографические исследования алюмогидридов

IA подгруппы

Алюмогидрид лития кристаллизуется в моноклинной системе [62]. Рентге-

ноструктурный анализ монокристалла при исследовании излучения медного анода подтвердил моноклинную решетку $LiAlH_4$ (таблица 1.3) [61-63].

Таблица 1.3

Структурные свойства $LiAlH_4$

Алюмогидрид	Плотность		Структура сингонии	Параметры решетки	Примечание
	пикнометрическая, г/см ³	рентгеновская, г/см ³			
$LiAlH_4$	0,917 [58]	0,970 [61]	моноклинная	a=9,60 b=7,86 [63] c=7,90	Расстояние Al-H = 1,55Å [63]
	0,92 [62]	0,904 [62]	моноклинная моноклинная	a=9,4 b=12,7 c=6,6 a=4,845 b=7,826 [63] c=7,917	AlH_4 близок к тетраэдру

По данным Сейдла [64], кристаллическая структура алюмогидрида натрия и его симметрия относятся к тетрагонально-бипирамидальному типу. Наиболее вероятной группой является 14 или 14a, элементарная ячейка содержит 4 молекулы.

Для $NaAlH_4$ в работе [65] приводятся межплоскостные расстояния и интенсивности отражений, подтверждающие данные работы [64]. Структура $KAlH_4$ изучена в работе [65] (таблица 1.4).

1.2.1.2. Термическая устойчивость алюмогидридов

IA и IIA подгрупп

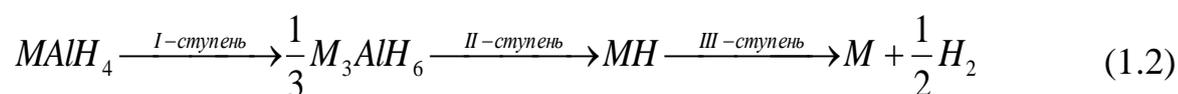
С помощью современных физико-химических методов исследования изучена термическая устойчивость и установлен характер процесса термического разложения боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA подгрупп.

Процесс термического разложения указанных соединений (тетра- и гексагидридоалюминатов) изучен, в основном, методом ДТА и термогравиметрии в неравновесных условиях с различными режимами нагрева образцов (от 5 до 20°C в минуту) [66-80]. Поэтому температуры начала процесса разложения комплексных алюмогидридов элементов IA и IIA подгрупп заметно отличаются. Только в работе [81] процесс исследовали с помощью пробирочного автоклава.

Структурные свойства алюмогидридов натрия, калия, рубидия и цезия

Алюмогидрид	Плотность		Структура сингонии	Параметры решетки
	пикно-метрическая, г/см ³	рентгеновская, г/см ³		
$NaAlH_4$	1,28 [65]	1,27 [65]	тетрагональная	a=5,02 [65] c=11,31 [65] c/a=2.25
$KAlH_4$	1,26 [65]	1,30 [65]	орторомбическая	a=5,892 b=7,360 [65] c=8,815
			тетрагональная	a=7,47 c=9,31 c/a=1,30
$RbAlH_4$	1,86 [65]		тетрагональная по аналогии линий отражения с $NaAlH_4$ и $KAlH_4$ [59]	
$CsAlH_4$	2,84 [65] 2,32 [44]		тетрагональная по аналогии линий отражения с $NaAlH_4$ и $KAlH_4$ [59]	

Методами ДТА, волюмометрии и РФА состава конденсированной фазы [82, 83] установлен трехступенчатый характер термического разложения алюмогидридов IA и IIA подгрупп (за исключением лития), по схеме:



где: M-Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba.

Методами количественной тензиметрии, газоволюмометрии и по характеру кривой зависимости давления пара от температуры (барограммы) [84] установлено, что термическое разложение $LiAlH_4$ сопровождается взаимодействием $LiAlH_4$ с продуктом разложения Li_3AlH_6 . При этом образуются растворы переменного состава. В работе [85] методами ДТА, ИК-спектро-скопии и ЯМР установлено, что

термическое разложение $CsAlH_4$ протекает по другой схеме с образованием нового соединения состава $CsAl_3H_8$.

Алюмогидриды ПА подгруппы синтезированы в основном в сольватированном виде в среде тетрагидрофурана (ТГФ) или диглима (ДГ) - $M(AlH_4)_2 \cdot nL$, где $n=(0,05 \div 3,5)$ и L – ТГФ или ДГ.

Процесс термического разложения алюмогидридов элементов ПА подгруппы [61] исследован в меньшей степени, а имеющиеся сведения противоречивы. Сведения получены также методами ДТА [86-90] и тензиметрии с мембранным нуль-манометром в равновесных условиях [91-95].

В работах [86, 87] предлагают двухступенчатую схему термического разложения алюмогидридов магния. В [90] химическим анализом и ИК-спектроскопией установлено образование гексагидridoалюминатов металлов подгруппы кальция при разложении алюмогидридов по схеме (1.2). Авторами работ [92-95] установлено, что кривая зависимости давления пара от температуры (барограмма) состоит из четырех ступеней. Первые две ступени соответствуют процессу десольватации $M(AlH_4)_2 \cdot nL$, и последующие две ступени – процессу разложения по схеме (1.2).

Таким образом, имеющиеся сведения о термической устойчивости тетраалюмогидридов и гексагидridoалюминатов элементов IA и ПА подгрупп (таблица 1.5) показывают, что с увеличением заряда ядра катионов этих элементов повышается термическая устойчивость их комплексных алюмогидридов в пределах подгрупп. Разница в значениях температурного интервала протекания процессов, полученных методами ДТА и тензиметрии, обусловлена неравновесными (ДТА) и равновесными (метод тензиметрии) условиями эксперимента.

1.2.2. Строение и термическая устойчивость борогидридов

IA и ПА подгрупп

Результаты многочисленных исследований методами дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов ЯМР-, ИК- и КР- спектроскопии, обобщённые в работах и монографиях [9, 36, 56. 96-104], показали, что борогидриды элементов IA и ПА подгрупп (за исключением борогидрида бериллия) являются ти-

пичными представителями ионных соединений. Ионная связь осуществляется между борогидрид-анионом (BH_4^-), имеющим тетраэдрическое строение с симметрией Td , и катионами элементов IA и IIA подгрупп.

Таблица 1.5

Термическая устойчивость координационных алюмогидридов элементов IA и IIA подгрупп

		Температурный интервал процесса разложения алюмогидридов, ΔT , К				
IA	Метод	$MAIH_4$	$M_3 AlH_6$	IIA	$M(AlH_4)_2$	$M_3 (AlH_6)_2$
<i>Li</i>	а	420-450	630-720	<i>Mg</i>	410	-
	б	340-400	450-600		400-510	525-620
<i>Na</i>	а	460-520	543-570	<i>Ca</i>	500	-
	б	413-445	525-605		430-560	560-660
<i>K</i>	а	565-588	608-628	<i>Sr</i>	-	-
	б	473-560	570-640		380-540	610-750
				<i>Be</i>	293	-

Методы: а – ДТА; б – тензиметрии.

По данным [7, 105], борогидрид лития имеет орторомбическую сингонию, а борогидриды остальных элементов IA подгруппы кристаллизуются в кубическую сингонию [105-108]. Параметры кристаллических решеток борогидридов приведены в таблице 1.6.

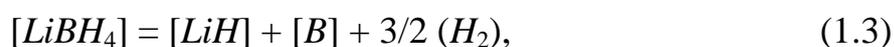
Методом дифракции электронов в газовой фазе борогидрида бериллия обнаружено наличие мостиковой связи [109]. Фрагмент BeH_2 координирован искажённой молекулой диборана. Методом РФА установлено, что твёрдый $Be(BH)_2$ представляет собой винтовой полимер с расстоянием между В-В, равным 1,99 Å [110].

Из таблицы 1.6 видно, что с увеличением порядкового номера элементов IA подгруппы (за исключением лития) симбатно возрастают размеры элементарных кристаллических борогидридов в пределах группы.

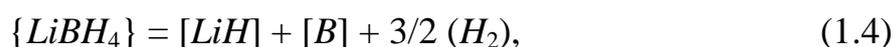
Тип и параметры кристаллических решеток борогидридов
элементов IA подгруппы

Соединения	Тип решётки	Параметры решётки, Å	Источник
<i>LiBH₄</i>	Орторомбическая	a=6,81 b=4,43 c=7,71	[7, 105]
<i>NaBH₄</i>	Кубическая гранецентриро- ванная	a=6,164 a=6,151 a=6,135	[107] [106] [108]
<i>KBH₄</i>	(КГ)	a=6,73	[7, 105]
<i>RbBH₄</i>	(КГ)	a=7,03	[7, 105]
<i>CsBH₄</i>	(КГ)	a=7,42	[7, 105]

Термическая устойчивость борогидридов IA и IIA подгрупп изучена методами ДТА в работах [111-118] и тензиметрии с мембранным нуль-манометром в равновесных условиях в [119-125]. Согласно этим сведениям, термическое расположение борогидридов элементов IA подгруппы сопровождается плавлением борогидридов при определенной температуре. Эта температура определяется по кривым барограмм процесса разложения из тензиметрических экспериментов. Борогидрид лития термически является менее устойчивым соединением и разлагается по иной схеме, чем другие борогидриды элементов IA подгруппы [111, 112, 121, 126]. Процесс разложения борогидрида лития протекает по схеме:



до определенной температуры плавления, после которой идет разложение жидкого борогидрида по аналогичной схеме:



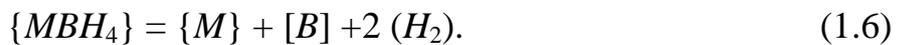
где обозначение: квадратные скобки – твёрдое, фигурные скобки – жидкое и круглые скобки – газообразное состояние веществ.

Борогидриды натрия и подгруппы калия термически разлагаются по другой схеме [119-125]. Схема процесса подтверждена методом РФА продуктов разложения борогидридов.

Первоначально происходит разложение борогидридов по аналогичной схеме (1.3). При определённой температуре, соответствующей индивидуальным бинарным гидридам MH (где $M - Na, K, Rb$ и Cs), параллельно со схемой (1.3) происходит разложение образующих бинарных гидридов металлов по схеме:



При более высокой температуре происходит плавление исходных борогидридов и их разложение протекают по схеме:



Методами тензиметрии с мембранным нуль-манометром и газовой метрии [126-132] установлено, что борогидриды щелочноземельных металлов термически разлагаются в одну стадию по аналогичной схеме (1.3).

Термическая устойчивость и температурный интервал протекания отдельных ступеней процесса термического разложения борогидридов элементов IA и IIA подгрупп приведены в таблице 1.7.

1.2.3. Термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов IA и IIA подгрупп

Термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов IA и IIA подгрупп получены методами калориметрии растворения в работах [133-143], методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром в [144-155].

Для определения термодинамических характеристик различных превращений, как химических, так и фазовых, необходимо экспериментальные данные получить в равновесных условиях. При тензиметрических исследованиях процессов термического разложения и расчёта термодинамических характеристик боро- и алюмогидридов IA и IIA подгрупп время изотермического достижения равновесия для каждой фигуративной точки составляло 150-180 часов. Наиболее полные сведения по термодинамическим характеристикам боро- и алюмогидридов приведены в работах [9, 54-56]. Взаимосогласованные и уточненные сведения по тер-

модинамическим характеристикам боро- и алюмогидридов IA и IIA подгрупп, обобщенные в работах и справочниках, приведены в таблицах 1.8 и 1.9 [54-57].

Таблица 1.7

Температурный интервал протекания отдельных ступеней процесса термического разложения борогидридов элементов IA и IIA подгрупп

$M\text{BH}_4$	ΔT , К	Схема процесса разложения	Источник	$M(\text{BH}_4)_2$	ΔT , К	Схема процесса разложения	Источник
$[\text{LiBH}_4]$	450-513	(1.3)	[111, 121, 126]	$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$	450-560	(1.3)	[128]
$[\text{NaBH}_4]$	530-702	(1.3), (1.5)	[114, 119, 120]	$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$	430-620	(1.3)	[127, 131]
$[\text{KBH}_4]$	710-757	(1.3), (1.5)	[122, 123]	$\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$	520-620	(1.3)	[128, 132]
$\{\text{LiBH}_4\}$	513-550	(1.4)	[121]				
$\{\text{NaBH}_4\}$	702-750	(1.6)	[120]				
$\{\text{KBH}_4\}$	757-800	(1.6)	[125]				

1.3. Физико-химические свойства алюмо- и борогидридов лантаноидов

1.3.1. Алюмогидриды лантаноидов

Свойства алюмогидридов лантаноидов - $\text{Ln}(\text{AlH}_4)_3$ практически не изучены. Многие $\text{Ln}(\text{AlH}_4)_3$ разлагаются при комнатной температуре.

Взаимодействием эфирных растворов бромида церия с алюмогидридом лития получена алюмогидрид церия - $\text{Cs}(\text{AlH}_4)_3$ [156, 157], разлагающийся при -40°C . В работе [158] взаимодействием бромида иттрия с LiAlH_4 в среде диэтилового эфира получен алюмогидрид иттрия.

В работах [159, 160] синтезированы и охарактеризованы некоторые алюмогидриды редкоземельных металлов.

Б.А. Гафуровым и др. [161, 162] синтезированы алюмогидриды неодима и гадолиния в среде диглима (диэтилового эфира диэтиленгликоля) в виде

Таблица 1.8

Термодинамические характеристики борогидридов IA и IIA подгрупп

Термодинамические функции	[MBH ₄] - твердая						{MBH ₄ } - жидкая						[M(BH ₄) ₂] - твердая					
	Li	Na	K	Rb	Cs*	Fr*	Li	Na	K	Rb	Cs*	Fr*	Li	Na	K	Rb	Cs*	Fr*
$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	193,8	189,0	238,6	243,0	241,0	245,0	187,0	169,3	206,0	208,0	211*	214*	107,8*	229,8*	335,7*	369,5*	379,8*	401,7*
S_{298}^0 , Дж/моль·К	75,8	98,8	106,6	120,9	125,9	135,6	87*	103*	127*	141*	132*	147*	154,0*	170,0	212,0	226,0	246,0*	269,0*
C_p^0 , Дж/моль·К	84,0	86,9	97,7	88,7	88,9*	90,0*	-	-	-	-	-	-	104,0*	105,4*	110,9*	112,0*	112,6*	113,5*

Таблица 1.9

Термодинамические характеристики алюмогидридов IA и IIA подгрупп

Термодинамические функции	Тетрагидридоалюминаты [MAIH ₄]					Гексагидридоалюминаты [M ₃ AlH ₆]					M(AlH ₄) ₂					M ₃ (AlH ₆) ₂
	Li	Na	K	Rb	Cs*	Li	Na	K	Rb	Cs*	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ca
$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	122,6	115,7	163,8	170,7	177,4	332,6	301,2	310,0	315,0	324,0	107,9	254,0	415,5	441,0	117,0	891±19
S_{298}^0 , Дж/моль·К	78,8	89,7	119,0	130,0	137,0	102,6	170,1	204,0	238,0	259,0	-	-	126,8	-	-	135±26
C_p^0 , Дж/моль·К	83,0	84,4	91,0	92,0	94,0	130,9	149,8	158,2	-	--	-	-	142,0*	-	-	156,0

сольватов - $Ln(AlH_4) \cdot nДГ$. Они оказались более устойчивыми, чем алюмогидриды лантаноидов, синтезированных в среде эфира и тетрагидрофурана [163].

1.3.2. Борогидриды лантаноидов $Li(BH_4)_3$

В работах [164,165] приводятся параметры элементарных ячеек некоторых борогидридов лантаноидов (таблица 1.10).

Таблица 1.10

Параметры элементарных ячеек некоторых борогидридов
состава $Li(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$

Соединение	d	b	c	z	v	Данные работ
$Li(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	9,284	14,57	14,49	4	1960	[164]
$Nd(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	9,275	14,53	14,46	4	1949	[164]
$Gd(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	9,26	14,49	14,43	4	1936	[168]
$Lu(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	9,241	14,44	14,37	4	1917	[164]
$Y(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$	9,314	14,597	14,54	4	1977	[166]

Известно [166], что соединение $Y(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$ имеет орторомбическую ячейку и является аналогом $Gd(BH_4)_3 \cdot 3ТГФ$.

Особую структуру имеет борогидрид лантана состава $La(BH_4)_3 \cdot 3,5ТГФ$ (рисунок 1.1) [167].

Из результатов структурных исследований названного комплекса следует, что кристаллы имеют моноклинную структуру:

$$[a=12,552 (2), b=28,896 (6), c=12,402 (2) \text{ \AA}, \gamma=97,15 (2)^\circ],$$

$$V=4462 (1) \text{ \AA}^3, \text{ пр.гр. } B2/v, Z=8]$$

и кристаллизуются в виде ионной соли состава $[La(BH_4)]_2 \cdot 5ТГФ$ и $[La(BH_4)]_4 \cdot 2ТГФ$ с би- и тридентатными борогидридными группами. Эти данные радикально отличаются от данных, полученных методом ЯМР при исследовании раствора $La(BH_4)_3$ в ТГФ, согласно которым все протоны борогидридных групп в этом соединении эквивалентны и, следовательно, не различны. Впрочем, этот факт несколько не удивителен, поскольку отмечен практически для всех извест-

ных борогидридов металлов и, видимо, связан с быстро протекающими (в шкале времени ЯМР) процессами внутримолекулярного обмена, которые усредняют параметры спектра ЯМР и делают невозможным точное определение природы связи $La(BH_4)_3$ этим методом.

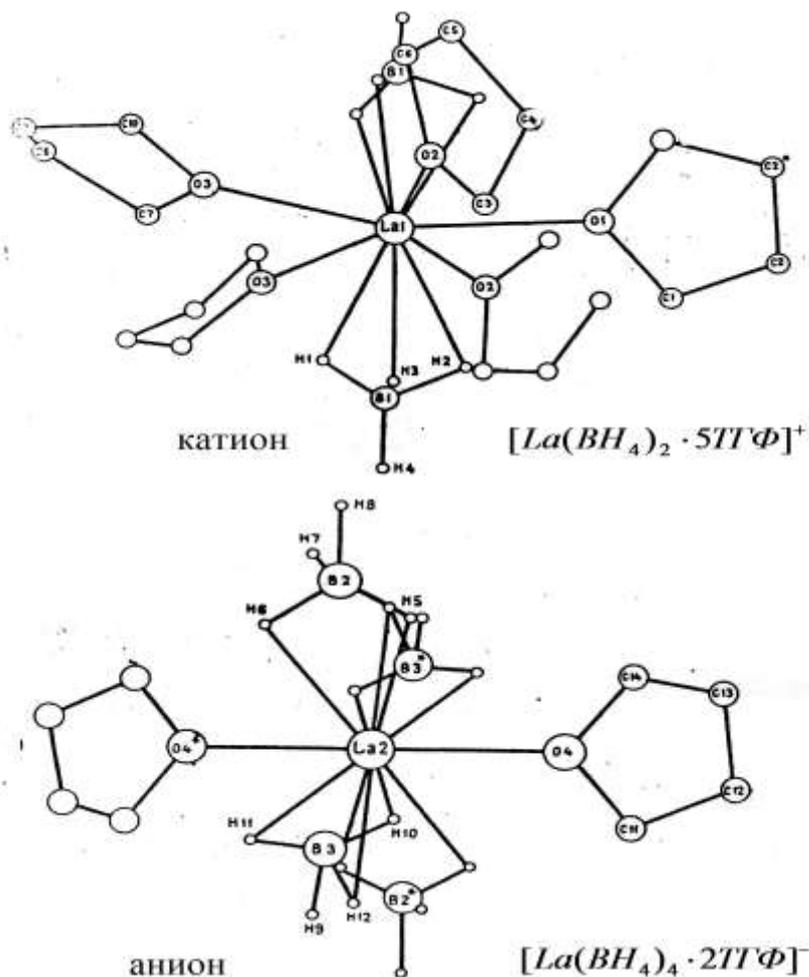


Рисунок 1.1. Структура $La(BH_4)_3 \cdot 3,5THF$.

Полиэдр атома La (1) в катионе – практически правильная пентаго-нальная бипирамида, в вершинах которой находятся атомы бора от три-дентатно-связанных борогидридных групп, а в экваториальной плоскости атомы кислорода тетрагидрофурана (рисунок 1.1). Координационное число атома La (1) равно 11.

Полиэдр атома La (2) в анионе – практически правильный октаэдр с атомами бора от двух бидентатных борогидридных групп в экваториальной плоскости и двух атомов кислорода в апикальных позициях (рисунок 1.1). Координационное число атома La (2) равно 12.

Структурное исследование позволяет сделать вывод о том, что в ряду ТГБ РЗМ вряд ли можно ожидать образование соединений с числом молекул ТГФ больше 3,5 на атом металла. Это следует как из изображений симметрии молекул, так и из расчетов загруженности координационной сферы в ряду соединений с минимальным (Sc) и максимальным (La) размером атома [168].

Э.Б. Лобковский и др. [169] изучили рентгеноструктуру тетрагидрофураната борогидрида скандия состава $Sc(BH_4)_3 \cdot 2TГФ$. Кристаллы $Sc(BH_4)_3 \cdot 2TГФ$ моноклинные: $a=7,305$, $b=9,171$, $c=23,080$ Å, $d_{\text{выч.}}=1,01$ г/см³.

Рентгенографические исследования гидразинатов тетраборогидридов некоторых лантаноидов изучены в работе [170].

Термодинамические свойства $La(BH_4)_3$.

Серии работ [171-177], проведенных А.Б.Бадаловым с сотрудниками, посвящены изучению процесса термического разложения и определению термодинамических характеристик сольватированных борогидридов лантаноидов. Исследования проведены методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром. Преимущество метода в том, что можно провести исследование замедленных процессов, легкоокисляемых и гигроскопичных соединений. Время достижения равновесия при этом неограниченно.

Результаты этих исследований подтвердили данные ДТА о двухступенчатом характере процесса десольватации тристетрагидрофуранатов борогидридов лантаноидов и одноступенчатом процессе термического разложения несольватированных борогидридов. При этом температурные интервалы протекания всех стадий изученных процессов в равновесных условиях смещены в области более низких температур на 50-60°C по сравнению с данными ДТА. Следовательно, проявляется возможность получения несольватированных борогидридов лантаноидов.

На основании тензиметрических данных составлены уравнения зависимости давления газообразного ТГФ и по ним рассчитаны термодинамические характе-

ристики процессов десольватации борогидридов $La(BH_4)_3 \cdot 3TGF$ цериевой подгруппы лантаноидов, которые приведены в таблице 1.11.

Таблица 1.11

Уравнения барограммы, температурный интервал и термодинамические характеристики ступеней процесса десольватации борогидридов лантаноидов цериевой подгруппы

$La(BH_4)_3 \cdot 3TGF$	Значения коэффициентов уравнения процесса десольватации		$\Delta T, K$	Термодинамические характеристики	
	-А	В		$-\Delta H_T^0, \frac{kJ}{\text{моль}}$	$\Delta S^0, \frac{J}{\text{моль} \cdot K}$
а) первая ступень					
<i>La</i>	0,812	1,552	330-380	15,1	28,9
<i>Nd</i>	0,976	1,398	300-370	18,8	26,8
<i>Sm</i>	0,738	1,433	300-373	17,6	38,1
б) вторая ступень					
<i>La</i>	3,296	7,780	380-395	124,3	293,3
<i>Nd</i>	3,579	8,265	370-390	108,4	267,4
<i>Sm</i>	2,662	6,546	373-390	75,7	185,8

Стандартные термодинамические характеристики равновесных процессов термического разложения гидридных соединений, рассчитанные по данным тензиметрических экспериментов, позволили с привлечением справочных и оцененных данных рассчитать термодинамические константы индивидуальных борогидридов металлов [175, 176].

Проведенные тензиметрические исследования термического разложения борогидридов некоторых лантаноидов позволили определить термодинамические характеристики процесса и индивидуальных борогидридных соединений. На их основе, по вышеупомянутому методу, примененному для оценки свойств соеди-

нений лантаноидов, произведен расчет термодинамических констант (кроме) борогидридов всего естественного ряда лантанидов, которые приведены в таблице 1.12. Значения C_p^0 найдены по методу сравнительного расчета [174, 175].

Таблица 1.12

Термодинамические характеристики борогидридов лантанидов

$Ln(BH_4)_3$	$-\Delta_f H^0,$ кДж/моль ⁻¹	$S^0,$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$-\Delta_f G^0,$ кДж·моль ⁻¹	$C_p^0,$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$La(BH_4)_3$	643±30	32	365±30	369±4
$Ce(BH_4)_3$	666	34	400	369±4
$Pr(BH_4)_3$	679	35	421	370±4
$Ne(BH_4)_3$	667±40	30	416±40	370±4
$Pm(BH_4)_3$	674	36	426	370±4
$Sm(BH_4)_3$	668±40	40	420±40	371±4
$Eu(BH_4)_3$	584	31	355	371±4
$Gd(BH_4)_3$	587±30	32	368±40	371±4
$Tb(BH_4)_3$	607	34	373	371±4
$Dy(BH_4)_3$	623	36	384	372±5
$Ho(BH_4)_3$	635	36	393	372±5
$Er(BH_4)_3$	643±40	42	393±40	373±5
$Tm(BH_4)_3$	648	34	399	373±5
$Yb(BH_4)_3$	631±40	29	399±40	374±5
$Lu(BH_4)_3$	646±40	29	401±40	374±5

1.4. Энергии кристаллических решеток некоторых боро- и алюмогидридов металлов

Непосредственной функцией, характеризующей энергетическую прочность кристаллической решетки твердых кристаллов, в том числе гидридных соединений, является энергия кристаллической решетки (U_K) для ионных соединений и энергия атомизации (U_{am}) для атомных, гомеоплярных соединений с ковалентным характером связи.

Вся совокупность физико-химических свойств комплексных боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA подгрупп доказывает превалирующую ионную природу связи в этих соединениях.

Энергетический баланс образования боро- и алюмогидридов IA и IIА подгрупп может быть выражен по циклу Борна-Габера [178]. По составленному термодимическому циклу Борна-Габера на основании экспериментальных термодимических данных косвенным путем определена энергия +кристаллической решетки комплексных гидридных соединений [142,178].

С помощью известных величин энтальпии образования газообразного борогидрид иона $\Delta_f H_{298}^0(BH_4^-) = -96,2 \pm 20$ кДж·моль⁻¹ и его кристаллического радиуса, также новыми значениями энтальпии образования борогидридов определена энергия кристаллической решетки борогидридов IA и IIА подгрупп (таблицы 1.13 и 1.14). Расчеты произведены по термодимическому циклу и по уравнению Капустинского [142, 176,178].

Термодимический радиус AlH_4^- [78] найден по разности энергии решеток двух солей с одинаковым анионом. Энергия кристаллической решетки, рассчитанная по циклу Борна-Габера, позволила определить эту разность, которая равна:

$$U_K[NaAlH_4] - U_K[KAlH_4] = 42,4 \text{ кДж/моль}^{-1};$$

$$U_K[RbAlH_4] - U_K[CsAlH_4] = 44,4 \text{ кДж/моль}^{-1};$$

$$U_K[NaBH_4] - U_K[KBH_4] = 46,0 \text{ кДж/моль}^{-1}.$$

Разность значений энтальпии образования соединений близка к этим значениям и равна:

$$\Delta_f H_{298}^0[NaAlH_4] - \Delta_f H_{298}^0[KAlH_4] = 53,6 \text{ кДж/моль}^{-1},$$

$$\Delta_f H_{298}^0[NaBH_4] - \Delta_f H_{298}^0[KBH_4] = 49,7 \text{ кДж/моль}^{-1}.$$

Подставляя эту величину в уравнение Капустинского, был рассчитан термодимический радиус иона AlH_4^- , который равен $r = 2,9 \text{ \AA}$. Близкое значение этой величины получено также по графическому методу К.Б. Яцимирского [179].

По определенным значениям термодимического радиуса иона AlH_4^- рассчитана энергия кристаллической решетки алюмогидридов IA (табл. 1.15) и IIА групп (таблица 1.16). Энтальпия образования газообразного иона (AlH_4^-) вычислена из

Таблица 1.13

Термодинамические и энергетические свойства борогидридов

IA подгруппы

MBH_4	Радиус-ион, $[Me^+]$, Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль ⁻¹				Энергия кристаллической решетки, кДж/моль ⁻¹				
		$[Me^+]$	MBH_4			по Альтшулеру	по Дымовой [177]		по [142, 178, 179]	
			литературные	наши данные	(BH_4^-)		по циклу	по уравнению Капустинского	по уравнению Капустинского	по циклу
$LiBH_4$	0,78	167,26	194,02	193,8	96,25	778,2	778,2	743,5	692,9	791,7
$NaBH_4$	0,98	610,53	190,9	188,91	-	703,0	703,0	700,8	655,6	703,3
KBH_4	1,33	514,51	228,86	238,61	-	665,3	644,3	636,8	599,0	656,9
$RbBH_4$	1,49	491,29	236,8	243,01	-	648,5	627,6	608,4	576,4	638,0
$CeBH_4$	1,65	460,07	263,6	241,06	-	627,6	623,0	587,4	55,3	604,9

Термодинамические и энергетические свойства борогидридов
IIA подгруппы

$M (BH_4)_2$	Радиус- ион, [Me ⁺], Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль ⁻¹				Энергия кристаллической решетки, кДж/моль ⁻¹			
		[BH ₄ ⁻]	[Me ⁺]	MBH_4		по Дымовой [177]		по [142, 178, 179]	
				литера-турные [69, 70]	литера- турные [70-73]	по уравнению Капустинского	по циклу	по уравнению Капустинского	по циклу
$Be(BH_4)_2$	0,314	96,2	-	100,4	107,8	2598,3	2895,3	2394,1	-
$Mg(BH_4)_2$	0,780	-	2329,2	211,7	229,8	2322,1	2351,4	2087,7	2366,5
$Ca(BH_4)_2$	1,051	-	1919,9	351,5	335,7	2125,5	2071,1	1930,1	2056,1
$Sr(BH_4)_2$	1,175	-	17884,4	464,0	369,4	1995,8	1945,6	1868,8	2056,2
$Ba (BH_4)_2$	1,395	-	1649,3	481,9	387,3	1886,9	1937,2	1769,1	1844,2

цикла Борна-Габера по значениям U_K всего ряда алюмогидридов ЩМ (таблица 1.15). Ее среднее значение равно $\Delta_f H_{298}^0(\text{AlH}_4^-) = -165,0 \pm 15$ кДж/моль⁻¹ [176-178].

1.5. Программированный синтез водородных соединений алюминия и бора с аутоиницированием

Впервые программированный синтез для гидридных соединений был разработан в работах [35, 36]. Было показано, что из-за использования большей части продуктов в качестве реагента необходим программированный процесс получения гидрида алюминия.

В программированном способе осуществляется взаимодействие бинарных гидридов с AlCl_3 при разделении дозированных реагентов с аутоиницированием реакции $3\text{MH} + \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{AlH}_3 + 3\text{MCl}$ гидридом алюминия. В последующем, эти исследования были развиты в работах [180-182].

Количество ступеней в программированном способе может быть сокращено при накоплении в системе определенного количества активного реагента – AlH_3 , когда уже фактор пассивирования MH перестает быть довлеющим. Это зависит, прежде всего, от природы бинарного гидрида, интенсивности перемешивания, температуры и др. Так, в случае гидридов, образующих растворимые в Et_2O формы (такие, как полигидридоалюминаты кальция) при прочих оптимальных условиях, уже после 2-3 шагов в систему можно ввести весь оставшийся MH и продолжать дозирование AlCl_3 обычным способом [36, 180].

Ввиду отсутствия растворимых гидридных форм для NaH необходимо осуществление не менее 4-6 шагов описанного процесса перед его завершением обычным способом. Очевидно, процесс следует моделировать для данных конкретных условий.

Программированный способ с аутоиницированием позволяет расширить сырьевую базу, обеспечивая возможность использования наиболее дешевых бинарных гидридов кальция и натрия в синтезе гидрида алюминия [35, 180-182].

Таблица 1.15

Термодинамические и энергетические свойства алюмогидридов

IA подгруппы

$MAlH_4$	Радиус- ион, Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль ⁻¹				Энергия кристаллической решетки, кДж/моль ⁻¹ [142, 176]			
		$[AlH_4^-]$	$[Me^+]$	литера- турные [69]	литера- турные [70-73]	по уравнению Капустинского	по циклу	по уравнению Капустинского	по циклу
$LiAlH_4$	0,78	164,84	-687,3	119,2	120,3	587	641,8	591,9	642,6
$NaAlH_4$	0,98	180,75	-610,5	112,9	114,4	543	558,6	564,3	560
$KAlH_4$	1,33	159,41	-514,5	166,5	164,4	521,7	516,3	521,9	543,5
$RbAlH_4$	1,49	164,8	-491,3	178,2	170,0	504,6	506,3	496,4	464,9
$CsAlH_4$	1,65	155,2	-460,0	165,1	179,2	469,8	460,2	472,5	455,2
Ср.=165,0±15									

Термодинамические и энергетические свойства алюмогидридов
ПА подгруппы

$M (AlH_4)_2$	Радиус- ион, $[Me^+]$, Å	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль ⁻¹			Энергия кристаллической решетки, кДж/моль ⁻¹ [142, 178]			
		$[Me^+]$	по [178]	по [142, 179]	по Дымовой [177]	по [142, 149]		
					по уравнению Капустинского	по циклу	по уравнению Капустинского	по циклу
$Be (AlH_4)_2$	0,314	-	-	107,9	1995,8	-	2001,6	-
$Mg (AlH_4)_2$	0,780	2329,29	44,4	234,3	1828,4	2050,2	1775,3	2237,1
$Ca (AlH_4)_2$	1,051	1912,9	184,1	303,2	1715,4	1774,0	1664,8	1990,2
$Sr (AlH_4)_2$	1,175	1761,9	196,6	309,8	1635,9	1648,5	1619,5	1858,0
$Be (AlH_4)_2$	1,395	1649,3	313,8	315,0	1560,6	1631,7	1543,6	1799,7

1.6. Заключение по литературному обзору и задачи настоящей работы

Как видно из литературного обзора, физико-химические свойства боро- и алюмогидридов металлов изучены в направлении химических свойств реакции (рентгенографически, термодинамически и др.). Энергетические аспекты боро- и алюмогидридов металлов изучены только для IA и IIA подгрупп Периодической системы. Кроме того, синтез борогидридов лантаноидов требует новых подходов.

Для получения гидридных соединений практически не применяется программированный синтез, за исключением некоторых работ [36, 180].

К настоящему времени известны борогидриды большинства элементов периодической системы. В индивидуальном состоянии получены борогидриды лишь немногих переходных металлов. Гораздо большее число соединений известно в виде сольватов. В случае тяжелых переходных металлов, как правило, синтезированы лишь борогидриды со смешанными лигандами.

Описанные способы получения борогидридов переходных металлов сложны и часто трудновоспроизводимы. Способы синтеза с участием диборана, хотя и послужили ключом к открытию многих борогидридов, не обеспечивают получения достаточно чистых веществ и не могут рассматриваться как препаративные. Из числа известных – практически важными являются обменные реакции их галогенидов с борогидридами щелочных металлов, как в твердой фазе, так и в растворах. В последнем случае протекание процесса в значительной мере связано с природой растворителя и отношениями растворимости. Поэтому значительные усилия исследователей были направлены на выбор реагентов и реакционных сред.

Огромное большинство борогидридов металлов синтезировано в сольватированном состоянии в среде кислород- или азотсодержащих растворителей донорного типа, таких как ТГФ, эфиры полигликолей, пиридин, ароматические и алифатические амины.

К началу настоящей работы особенно мало данных было о несольватированных борогидридах лантаноидов.

Получение борогидридов РЗМ путем обмена их галогенидов с $LiBH_4$ в среде ТГФ не позволяет получить свободные от хлора продукты. Причиной этого явля-

ется ступенчатость реакции и последовательное замещение хлора в хлоридах лантаноидов на BH_4^- -группу. Образующийся в обменной реакции $LiCl$ хорошо растворим в ТГФ, что приводит к сильному загрязнению конечного борогидрида хлоридом лития. Возможность получения борогидридов лантаноидов обменом их хлорида с борогидридами других щелочных металлов, кроме $LiBH_4$, ранее изучалась в различных работах [163, 165].

В настоящей работе поставлена задача синтеза несольватированных борогидридов лантаноидов и их программированный синтез.

Ввиду отсутствия в литературе данных по энергетическим характеристикам боро- и алюмогидридов лантаноидов, рассчитаны энергии кристаллических решеток $Ln(\mathcal{E}H_4)_3$, где ($\mathcal{E}=B, Al$).

Кроме того, предложен программированный синтез алюмогидрида некоторых металлов и промежуточного соединения гидроксида алюминия.

ГЛАВА 2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ СИНТЕЗА ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ

2.1. Общие термодинамические сведения

Для выбора оптимальных условий синтеза гидридов металлов и подбора параметров в технологических процессах по применению простых и комплексных гидридов в качестве катализаторов и в других целях, необходимо нахождение достоверных величин термодинамических характеристик индивидуальных соединений.

Как известно, измерение равновесного давления, определение значений термодинамических функций ΔH_{298}^0 , ΔG_{298}^0 , $C_p = f(T)$, S_{298}^0 , расчет энергии кристаллической решетки, а также оценочные значения термодинамических параметров – дают информацию об устойчивости и возможности синтеза гидридов металлов.

Сопоставление различных энергетических характеристик и способности металлов к образованию гидридов прямой реакцией выполнено в работах Т.Н. Дымовой и сотр. [134, 178].

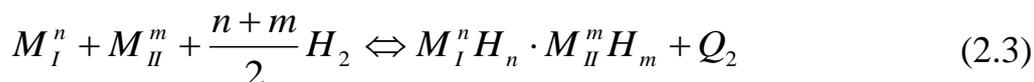
Нами анализированы литературные данные термодинамических свойств комплексных гидридов элементов I-IIIА групп, лантаноидов. Рассчитаны энергии кристаллических решеток, стандартной энтропии комплексных гидридов. В ряде случаев сделаны попытки установления взаимосвязи между энергетическими характеристиками гидридов и их строением.

Обычным критерием термической стабильности гидрида при постоянстве температуры (Т) и давления (Р) служит теплота его образования из простых веществ $Q_p = -\Delta H_{298}^0$. Однако подлинной мерой устойчивости гидрида является изменение изобарно-изотермического потенциала образования из простых веществ:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.1)$$

Абсолютная величина ΔG указывает, как далеко система водород-металл-гидрид стоит от состояния равновесия. Известно, что знак ΔG определяет возможность осуществления прямой реакции.

Образование твердых или жидких фаз из элементов



(n, m – валентность металла) сопровождается удвоением числа связей и уменьшением числа газовых молей $\Delta \nu < 0$. (Для n молекул исходного водорода число связей у бинарного гидрида $2n$, у комплексного $(2n+1)$). При умеренных температурах можно ожидать значения $\Delta H < 0$ и относительно небольших величин ΔS , так что $\Delta H - T\Delta S$ сохранится еще отрицательным. Значение ΔG будет определяться величиной ΔH и это оправдывает оценку стабильности гидрида по величине энтальпии процесса его образования при сравнительно низких температурах.

При невысоких значениях энтальпии (что как раз наблюдается у гидридов) относительно небольшое увеличение температуры должно приводить к обращению процессов (2.2), (2.3) $\Delta H - T\Delta S > 0$. При этом число газовых молей будет возрастать ($\Delta \nu > 0$) за счет образования молекулярного водорода, обладающего весьма прочной связью атомов $D_{298}^0(H_2) = 104 \text{ ккал/моль}$.

При образовании гидридов $M^n H_n$ или $M_I^n H_n \cdot M_{II}^m H_m$ по реакции металлов с водородом (уравнения (2.2) и (2.3)) и условии постоянства температуры, конечное состояние системы характеризуется константой равновесия

$$K_p = P_{H_2}^{-\frac{n}{2}} \text{ или } K_p = P_{H_2}^{-\frac{n+m}{2}}, \quad (2.4)$$

где $\frac{n}{2}$ и $\frac{n+m}{2}$ - число молей водорода, вступающих в реакцию.

Наглядное представление о фазовых изменениях в системе в процессе образования гидрида из простых веществ дают диаграммы состав-давление водорода, снятые в изотермических условиях (рисунок 2.1).

При контакте реагентов водород первоначально растворяется в металле, и равновесное давление возрастает с увеличением концентрации раствора, вплоть до насыщения (нижняя восходящая кривая). В соответствии с правилом фаз Гиббса, при $T = \text{const}$,

$$C = K + 1 - \phi \quad (2.5)$$

- это двухфазная область, где $C = 2 + 1 - 2 = 1$.

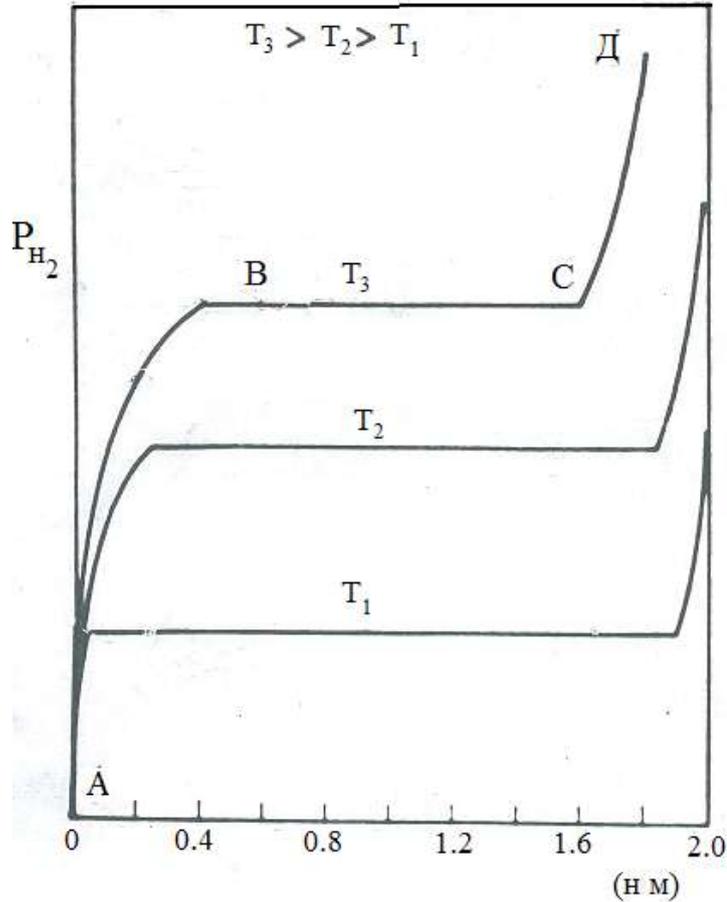


Рисунок 2.1. Изотермы состав-давление для бинарного гидрида, MH_2 .

Дальнейшее введение водорода сопровождается образованием гидрида и не приводит к росту давления (горизонтальная прямая). Число фаз увеличивается до 3 и $C = 2 + 1 - 3 = 0$.

В точке изгиба металлическая фаза еще не полностью превращается в гидрид; введение водорода приводит к росту давления (верхняя восходящая кривая). Очевидно, для достижения стехиометрического состава необходимо или повышение давления, или снижение температуры до минимально возможной. При относительно низких температурах состав гидрида практически не отличается от предельного, а при значительном повышении температуры – гидрид будет постепенно обедняться водородом, так что в пределе может и не образоваться; горизон-

тальный участок на изотерме исчезнет, и равновесие будет отвечать двухфазной области:



Равновесное давление водорода, соответствующее горизонтальным участкам изотерм, при каждой данной температуре (рисунок 2.1) связано с константой равновесия процесса синтеза гидрида (уравнения (2.2), (2.3)) отношением (2.4); его зависимость от температуры в координатах $\ln P - \frac{1}{T}$ в первом приближении представляют прямую:

$$\ln P_{H_2} = -\frac{A}{T} + B. \quad (2.6)$$

В соответствии с уравнением изобары химической реакции Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2}; \quad \ln K_p = \frac{Q_p}{RT} + B; \quad (2.7)$$

для равновесного давления водорода при синтезе гидрида имеем:

$$\ln P_{H_2} = -\frac{2Q_p}{nRT} - \frac{2B}{n}; \quad \ln P_{H_2} = \frac{2\Delta H}{nRT} - \frac{2B}{n}. \quad (2.8)$$

Очевидно,

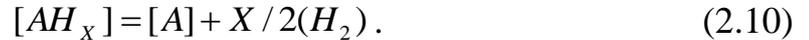
$$A = \frac{2Q_p}{nR}; \quad A = -\frac{2\Delta H}{nR}. \quad (2.9)$$

Тепловой эффект реакции образования гидрида из простых веществ может быть найден графически по наклону прямой, построенной по экспериментальным значениям равновесного давления водорода.

Диаграммы зависимости давления водорода (газа) от температуры (барограммы) делятся на следующие наиболее характерные типы: 1) когда в равновесии находятся одна или две индивидуальные твёрдые и одна газообразная фазы; 2) более сложный вариант, когда твёрдые фазы (например, исходное вещество и продукт реакции) образуют между собой твёрдый или жидкий раствор ограниченной растворимости и 3) когда твёрдые фазы образуют твёрдый раствор неограниченной растворимости. Каждый из этих типов равновесий будет иметь ха-

раактерную для него кривую зависимости давления газообразного продукта от температуры [54, 56, 92].

Рассмотрим первый случай, который описывается следующей схемой равновесия:



В этой схеме имеется в виду образование индивидуальных, не взаимодействующих между собой твёрдых фаз (двух и более) и фазы газообразного водорода. Такая схема должна характеризоваться константой равновесия (K_p) вида

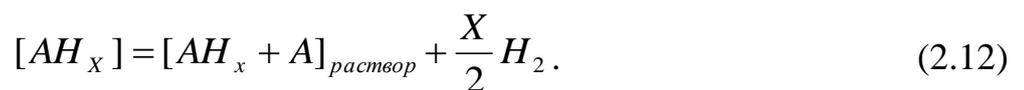
$$K_p = P_{H_2}^{X/2}, \quad (2.11)$$

где P_{H_2} - равновесное давление водорода.

Зависимость $P_{H_2} = f(x)$ в такой схеме должна подчиняться экспоненциальному закону

$$P = \exp\left[\frac{\Delta H_0}{T}\right] - \frac{\Delta S^0}{H}.$$

В этом случае давление газообразного водорода для образцов с любым отношением m/V (m – навеска исследуемого вещества, V – объем мембранной камеры) выражается одной экспонентой (рисунок 2.2а). При переходе в область насыщенного пара на кривой $P_{H_2} = f(x)$ появляется чёткий излом с выходом в область линейного газового расширения. В случае, если твёрдые продукты разложения исходного вещества взаимодействуют с исходной кристаллической формой с образованием твёрдого или жидкого раствора с ограниченной растворимостью, барограмма имеет вид (рисунок 2.2б), а обобщённый вид равновесия может быть записан следующим образом:



В этом случае каждый испытуемый образец со своим характерным значением m/V будет характеризоваться самостоятельной кривой зависимости давления от температуры (см. рисунок 2.2б), поскольку константа равновесия процесса выражается алгебраически произведением двух составляющих

$$K = a_A \cdot P_{H_2}^{X/2}, \quad (2.13)$$

где a_A - активность компонентов фаз в твёрдом растворе с ограниченной растворимостью.

Следовательно, чем больше навеска, тем выше расположение кривой $P_{H_2} = f(x)$ и выход в области ненасыщенного пара осуществляется в виде кривой, асимптотически приближающейся к линии газового расширения, при отсутствии чёткой точки перехода.

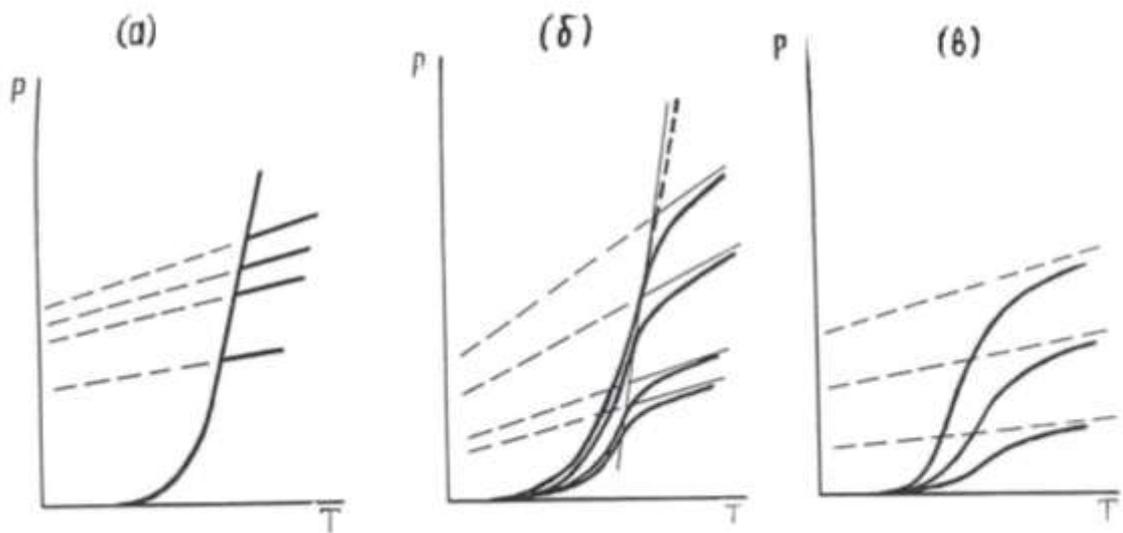
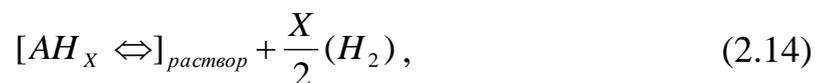


Рисунок 2.2. Возможные типы барограмм процессов термического разложения комплексных соединений:

- а) вид барограммы при отсутствии взаимодействия между компонентами системы; б) вид барограммы твердых растворов с ограниченной растворимостью; в) вид барограммы твердых растворов с неограниченной растворимостью.

В случае, если твёрдые вещества и продукт реакции образуют между собой неорганический раствор, то есть если равновесие в системе будет характеризоваться обобщенной схемой



тогда и константа равновесия выражается тремя переменными и имеет вид

$$K = \frac{a_A}{a_{AH_x}} \cdot P_{H_2}^{X/2}, \quad (2.15)$$

где a_{AH_x} - активность исходного вещества в растворе.

В этом случае барограмма будет иметь вид S-образной кривой. Расположение барограммы зависит от величины навески образца, как это изображено на рисунке 2.2в, и чем больше m/V , тем больше равновесное давление водорода и тем круче и выше кривая.

При отсутствии взаимодействия между индивидуальными фазами в схеме (2.10), полное состояние её может быть описано однозначно зависимостью равновесного давления водорода от температуры. По этой зависимости, имеющей экспоненциальный характер, можно рассчитать термодинамические характеристики системы.

При наличии взаимодействия между продуктами разложения и исходным веществом (схемы (2.12) и (2.14)) для описания состояния системы появляется третья переменная (a) – активность компонентов фаз переменного состава. Поэтому трудно, а часто невозможно рассчитать термодинамические характеристики этих систем. Для расчёта надёжных термодинамических данных таких систем нужны взаимосогласованные, строгие данные по диаграммам состояния, равновесному давлению пара, по структурному анализу и т.д. Если учесть, что в литературе отсутствуют эти данные и получить их чрезвычайно трудно вследствие особых свойств исследуемых гидридов, то решать эти задачи в рамках одной работы не представляется возможным.

Как показывает анализ литературы, по первому типу диаграмм выполнено большое количество работ, в том числе на уровне кандидатских и докторских диссертаций. Что касается систем, характеризующихся диаграммами типа (рисунок 2.2в), то данные для них в литературе отсутствуют (за исключением данных по газожидкостному равновесию, полученных в основном эбулиоскопически, изопиестически и другими, но не тензиметрически с мембранным нульманометром), что является свидетельством совокупности экспериментальных

трудностей при осуществлении этих вариантов. Исследование гидридов простых и комплексных, в этом плане представляет собой дополнительные трудности, поскольку они не выдерживают контакта с воздухом, влагой, термическое равновесие для них устанавливается крайне медленно в течение сотен часов, структурный анализ чрезвычайно затруднен и т.д.

2.2. Оценка давления диссоциации гидридов по значениям термодинамических функций

Связь константы равновесия K_p с работой реакции, то есть с изменением свободной энергии, выражается уравнением изотермы химической реакции Вант-Гоффа:

$$\Delta G = RT(\ln K - \ln K_p). \quad (2.16)$$

Для рассматриваемого процесса образования гидрида (уравнение (2.2)):

$$K = P_{H_2}^{-\frac{n}{2}} (\text{исх.}); \quad K_p = P_{H_2}^{-\frac{n}{2}} (\text{равнов.}); \quad (2.17)$$

При исходном давлении водорода $P=1$ атм.,

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p = \frac{n}{2} RT \ln P_{H_2}. \quad (2.18)$$

Откуда:

$$\ln P_{H_2} = \frac{2\Delta G_T^0}{nRT}. \quad (2.19)$$

Из уравнения Гиббса-Гельмгольца, связывающего ΔG_T с ΔH_T ,

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (2.20)$$

и основного уравнения термодинамики, включающего первое и второе начала,

$$\delta Q = T\Delta S = \Delta U + p\Delta v, \quad (2.21)$$

следует [180-183]:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0.$$

При взаимодействии металла с водородом имеем:

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p = \frac{n}{2} RT \Delta \ln p_{H_2} = H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (2.22)$$

$$\text{и: } \lg P_{H_2} = -\frac{2 \lg K_p}{n} = \frac{2 \Delta G_T^0}{4,575nT} = \frac{2 \Delta H_T^0}{4,575nT} - \frac{2 \Delta S_T^0}{4,575n} \quad (2.23)$$

Полученное уравнение справедливо для расчета равновесного давления водорода при образовании как простых, так и комплексных гидридов. В области незначительного изменения ΔH и ΔS с температурой (или для температур, не слишком сильно отличающихся от стандартной) полученная зависимость отвечает уравнению прямой, где

$$A = -\frac{2 \Delta H_T^0}{4,575n}; \quad B = -\frac{2 \Delta S_T^0}{4,575n} \quad (2.24)$$

Из уравнения (2.24) следует:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{4,575T} = -\frac{\Delta H_T^0}{4,575T} + \frac{\Delta S_T^0}{4,575} \quad (2.25)$$

Для непосредственных рабочих расчетов равновесий в процессе образования гидридов удобно использовать уравнения:

$$P_{H_2} = 10^{\frac{2 \Delta G_T^0}{4,575}} = 10^{-\frac{2 \Delta S_T^0}{4,575n}} \cdot 10^{\frac{2 \Delta H_T^0}{4,575nT}} \quad (2.26)$$

$$K_p = 10^{\frac{2 \Delta S_T^0}{4,575}} \cdot 10^{-\frac{2 \Delta H_T^0}{4,575T}} \quad (2.27)$$

Для строгого расчета ΔG образования гидрида необходимо учитывать изменение ΔH и S с температурой:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta \sum C_p dT - T \int_{298}^T \Delta \sum \frac{C_p}{T} dT \quad (2.28)$$

Графический метод расчета равновесий С.А. Щукарева [184] дает наглядное представление о сдвиге равновесия при изменении параметров.

2.3. Термодинамические константы простых и комплексных гидридов элементов I-, II- и IIIA групп

Для водородных соединений металлов выполнено ограниченное количество прямых термохимических измерений. Теплоемкость в достаточно широком ин-

тервале температур, особенно выше обычной, измерена для KBH_4 [185], AlH_3 [46], а также для некоторых гидридов тяжелых металлов [46, 186]. Энтальпия образования измерена для большого числа гидридных соединений. Для ряда гидридов известны приближенные величины термодинамических характеристик, которые приведены в многочисленных работах и справочниках [9, 133, 142, 187-192].

Измеренные и вычисленные термодинамические константы комплексных гидридов элементов сведены в таблицах 2.1-2.5.

2.4. Энтальпия образования гидридов

Методом сравнительного расчета [193-195] нами получены значения ΔH_{298}^0 и ΔG_{298}^0 для боро- и алюмогидридов щелочноземельных металлов и магния (таблица 2.3), а также алюмогидрида рубидия (таблица 2.2).

Изменение стандартной энтальпии образования бинарных гидридов, галогенидов, алюмо- и борогидридов I- и IIА групп с изменением радиусов этих элементов показано графически на рисунке 2.3.

Рассмотрение таблиц и графиков останавливает внимание на следующем:

- энтальпия образования бинарных гидридов I- и IIА групп очень невелика по абсолютному значению и гораздо меньше энтальпии образования соответствующих галогенидов.

- теплота образования водородных соединений элементов IA группы уменьшается в рядах MH и $MHal$ с ростом атомного номера и ионного радиуса М.

- для элементов IIА группы теплота образования MH_2 и $MHal_2$ примерно вдвое больше тех же величин для соответствующих соединений IA группы, что согласуется с двойным зарядом и заметным уменьшением радиуса М.

- теплота образования MH_2 и $MHal_2$ растет от *Be* к *Sr* симбатно возрастанию радиусов М и только при переходе от *Sr* к *Ba* несколько падает.

- стандартная энтальпия борогидридов для обеих групп, MBH_4 и $M(BH_4)_2$ в 2-4 раза превышает энтальпию образования бинарных гидридов. Это справедливо

и для MH и $MAIH_4$, но переход от MH_2 к $M(AIH_4)_2$ для Mg , Ca и Sr связан лишь с очень небольшим выигрышем энергии.

- стандартная энтальпия образования боро- и алюмогидридов $M^n(BH_4)_n$ и $M^n(AIH_4)_n$, боро- и алюмогалогенидов (таблица 2.2) элементов I- и IIА групп с увеличением ионного радиуса M возрастает.

Характер изменения теплоты образования солеобразных соединений M^nH_n , M^nHal_n с увеличивающимся радиусом M обычно качественно связывают с изменением потенциала иона M^{n+} , и эффективного заряда ne/r_M , где n – валентность, e – заряд электрона, r_M – радиус M . С увеличением r_M потенциал разно заряженных ионов уменьшается, что должно приводить к уменьшению энергии связей M с H , и в итоге – к уменьшению энергии кристаллической решетки соединения и его прочности, к распаду на простые вещества.

Нанесенное на рисунке 2.3 значение энтальпии образования $Be(BH_4)_2$ выпадает из общего ряда. В таблице 2.3 имеется значение $\Delta H_{298}^0[Be(BH_4)_2] = -25 \text{ кДж/моль}$, которое лучше укладывается на кривую. По своим свойствам (легкоплавкость, летучесть, растворимость в диэтиловом эфире) борогидрид бериллия подходит к ковалентной модели структуры с водородными мостиками, что связывают с высокой поляризующей и (или) значительной акцепторной способностью малого атома $Be(r[Be])=1,10 \text{ \AA}$; $r[Be^{2+}]=0,31 \text{ \AA}$, для которого характерна тетраэдрическая координация.

ИК-спектроскопические и электронографические исследования подтверждают присутствие искаженных мостиков с приближением атомов водорода к атомам бора.

Из числа водородных соединений элементов IIIА группы с термодинамической стороны охарактеризованы только гидриды бора, гидрид и частично борогидрид алюминия. Эти соединения, а также галогениды бора и алюминия (кроме AlF_3) резко отличаются от гидридов I- и IIА группы (в табл.2.4 из гидридов бора

Таблица 2.1

Термодинамические функции твердых борогидридов и борогалогенидов
щелочных металлов

№	Гидрид	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·град.	Галогенид	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль
1.	$LiBH_4$		128,7 [133, 188-190]	76,7 [187-190]		
		186,6 [186]				
		184,15 [187]				
		194,0 [133]				
2.	$NaBH_4$	179,9 [136, 187, 188]	126,4 [7, 133]	101,3 [133, 188]	$NaBF_4$	1774,0 [142, 187, 190]
		190,9 [133]	119,7 [188]			
3.	KBH_4	242,7 [142, 187, 189]	161,9 [133, 189]	106,3 [187]	KBF_4	1889,5 [187, 190]
		225,9 [7, 133]				
4.	$RbBH_4$	246,86* [7142, 187]	184,1* [134, 190]	121,3* (табл.2.5)		
		234,3 [188]				
5.	$CsBH_4$	263,6* [142, 187]	200,8* [134, 191]	129,7* (табл.2.5)		

* Результат приближенного расчета.

Термодинамические функции твердых алюмогидридов и алюмогалогенидов
щелочных металлов

№	Гидрид	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·град.	Галогенид	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·град.
1	$LiAlH_4$	119,2 [133, 188, 189]	54,0 [133, 190]	87,7 [187, 190]				
		103,2 [188]						
		107,7 [136, 189]						
2	$NaAlH_4$	113,0 [133, 189]	48,5 [133, 190]	123,8 [133, 190]	$NaAlCl_4$	1142,2 [190]	1041,6 [190]	188,30 [190]
3	$KAlH_4$	166,5 [133, 190]	99,6 [133, 188]	128,9* [133, 188]	$KAlCl_4$	21196,6 [190]	1094,6 [190]	196,60 [190]
4	$RbAlH_4$	178,2	111,7	142,3 (табл.2.5)				
5	$CsAlH_4$	165,1 [133, 189]	98,35 [133, 188, 189]	150,6* [133, 190]				
6					Na_3AlF_6	3283,6 [190]	3015,8 [190]	238,5 [190]
7	K_3AlH_6				K_3AlCl_6	2092,0 [190]	1938,4 [190]	380,3 [191]

* Результат приближенного расчета.

Термодинамические функции твердых боро- и алюмогидридов элементов ПА группы

№	Гидрид	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	$-\Delta G_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·град.	
				по Дымовой [177]	вычисленная по способу Латимера
1	$Be(BH_4)_2$	410,0 [191,192]			
		-259,4 [194]			
		104,6	-25,1	100,4	
2	$Mg(BH_4)_2$	211,7* [134]	86,2 [134]	144,8	125,5
3	$Ca(BH_4)_2$	351,5 [134]	225,9 [134]	154,0	133,9
4	$Sr(BH_4)_2$	364,0* [134]	238,5 [134]	170,3	146,4
5	$Ba(BH_4)_2$	482,0* [134]	356,5 [134]	173,2	159,0
6	$Mg(AlH_4)_2$	96,7 [134]			
		44,4* [134]	-81,2 [134]	190,0	163,2
7	$Ca(AlH_4)_2$	184,1* [134]	58,6 [134]	198,7	171,5
8	$Sr(AlH_4)_2$	196,6* [134]	71,1 [134]	210,5	184, 1
9	$Ba(AlH_4)_2$	314,6* [134]	189,1 [134]	218,0	192,5

* Результат приближенного расчета.

Физико-химические и термодинамические свойства гидридов и галогенидов IIIA группы

Гидрид	Точка плавления, °C	Точка кипения, °C	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·град.	Галогенид	Точка плавления, °C	Точка кипения, °C	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔG_{298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·град.
B_2H_6			31,5 [190]			BF_3	-531,4 [188]	-414,2 [169]	-1130,1 [163]	-	254,0 [163]
	-692,5	-387,1		975,2 [189]	91,9 [189]	BCl_3	-447,7 [188]	54,4 [189]	-406,3 [163]	-	290,0 [163]
$(AlH_3)_x$	разл.	-	-11,4± ±0,8 [190]			AlF_3	54,0 [190]	5401,5 ввг. [190]	-1497,9 [189]	-1418,4 [190]	66,5 [190]
			-12,6,0* [134]	125,5 [190]	46,5 [190]	$AlCl_3$					
			-11,5± ±0,5 [163]					753,1/возг. [189]	-705,3 [189]	-	108,8 [163]
$Al(BH_4)_3$	-270,0 [190]	186,2 [163]	-301,7 [163]	700,4* [163]	-	$AlBr_3$	410,0 [189]	1067,0 [190]	-516,3 [190]	-488,3 [19]	205,0* [190]
			-102,1± ±67 [163]								

* Приближенный расчет.

Значения энтропии, приходящейся на $-BH_4$ и $-AlH_4$ -группы в боро- и алюмогидридах щелочных металлов и расчет энтропии соответствующих соединений элементов ПА группы, $Rb-$, $CsBH_4$ и $RbAlH_4$

$M^I BH_4$	S_{298}^0 э.е. $M^I BH_4$	S_{298}^0 э.е. M^I	G_{298}^0 э.е. расч. группы $-BH_4$	$M^{II} (BH_4)_2$ $M^I BH_4$	S_{298}^0 э.е. $M^{II} u M^I$	S_{298}^0 э.е. $\sum BH_4$	S_{298}^0 э.е. расчет $M^{II} (BH_4)_2$
1	2	3	4	5	6	7	8
$LiBH_4$	18,13	6,75	11,38	$Mg(BH_4)_2$	7,78	22,2	30
$NaBH_4$	24,21	12,21	12,00	$Ca(BH_4)_2$	9,86	22,2	32
KBH_4	25,40	15,46	9,90	$Sr(BH_4)_2$	12,59	22,2	35
		среднее 11,1					
				$Ba(BH_4)_2$	14,50	22,2	37
				$RbBH_4$	18,22	11,1	29
				$CsBH_4$	20,16	11,1	31

$M^I AlH_4$	S_{298}^0 э.е. $M^I AlH_4$	S_{298}^0 э.е. M^I	G_{298}^0 э.е. расч. группы $-AlH_4$	$M^{II} (AlH_4)_2$ $M^I AlH_4$	S_{298}^0 э.е. $M^{II} u M^I$	S_{298}^0 э.е. $\sum AlH_4$	S_{298}^0 э.е. расчет $M^I (AlH_4)_2 M^{II} (AlH_4)_2$
9	10	11	12	13	14	15	16
$LiAlH_4$	21,0	6,75	14,25	$Mg(AlH_4)_2$	7,78	31,4	39
$NaAlH_4$	29,6	12,21	17,39	$Ca(AlH_4)_2$	9,86	-	41
$KAlH_4$	30,8	15,46	15,34	$Sr(AlH_4)_2$	12,59	-	44
$Cs(AlH_4)_2$	36,0	20,16	15,84	$Ba(AlH_4)_2$	14,50	-	46
		среднее 15,7					
				$RbAlH_4$	18,22	15,7	34

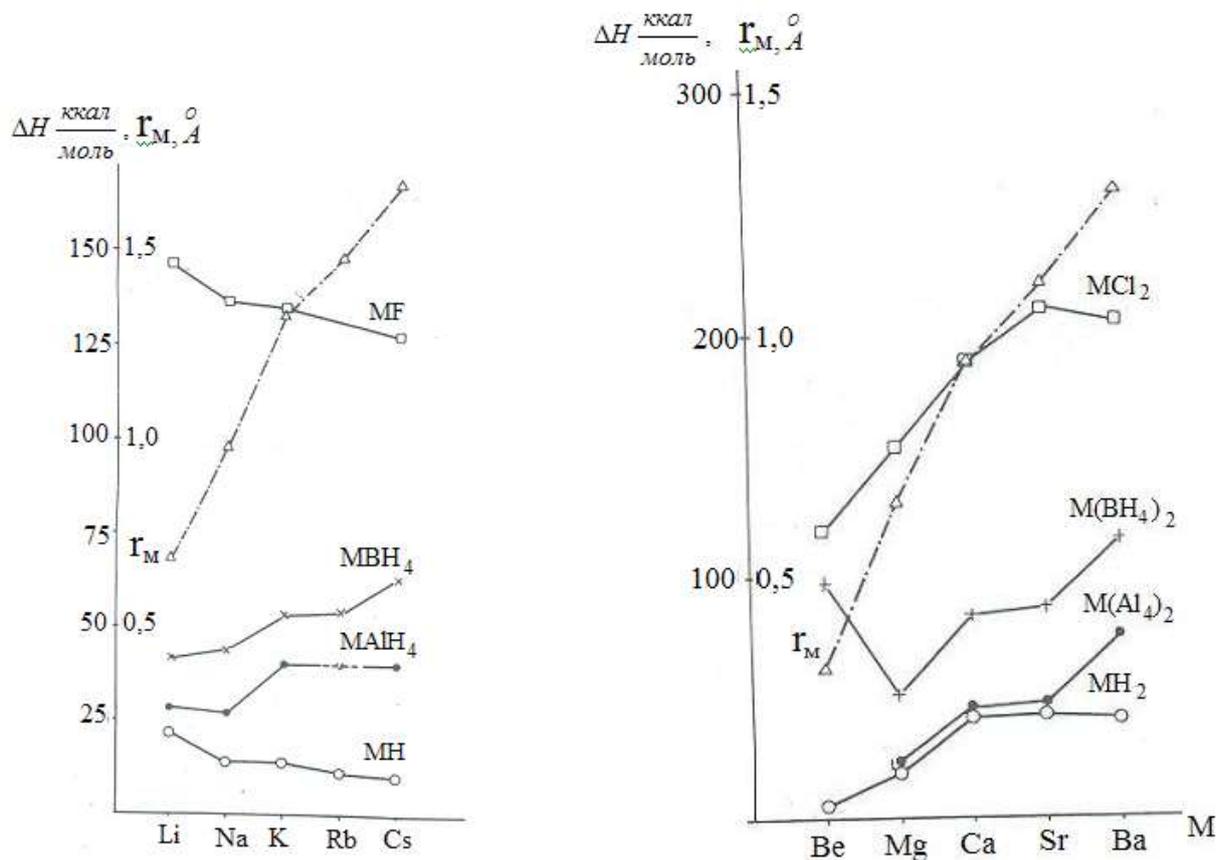
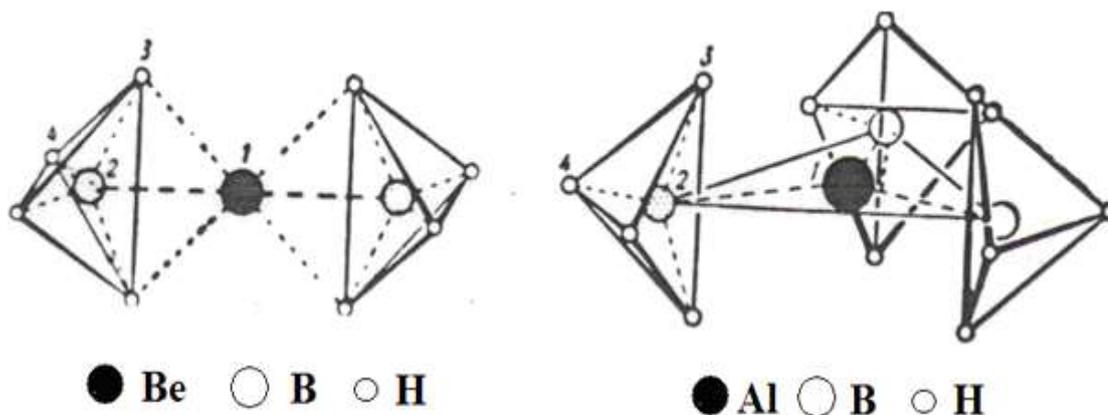


Рис. 2.3. Радиусы М и теплота образования бинарных гидридов и галогенидов, боро- и алюмогидридов I- и IIА групп.

И диборан, и гидрид алюминия термодинамически неустойчивы, на что указывает довольно высокое положительное значение изобарно-изотермического потенциала и реально наблюдаемое постепенное разложение с выделением водорода. $Al(BH_4)_3$ - также неустойчивое и чрезвычайно реакционноспособное вещество. Бор и алюминий, будучи сильными акцепторами, не вполне насыщают свое сродство за счет трех центровых водородных связей в диборате и полимерной сетке аналогичных водородных мостиков в гидриде алюминия (рисунок 2.4а, б) и склонны к образованию связей $Al - Al$ (начало образования металла) и $(B - B)$ (в конденсированных бороводородах - продуктах распада).

Молекула $Al(BH_4)_3$ представляет напряженную структуру, у которой в центре равностороннего треугольника расположен атом алюминия, а у вершин - атомы бора, тетраэдрически окруженные атомами водорода. В итоге вокруг атома алюминия имеется 6 атомов водорода (рисунок 2.4).



Расстояния: $1 \leftrightarrow 2 = 1,74 \text{ \AA}$;
 $1 \leftrightarrow 3 = 1,63 \text{ \AA}$; $2 \leftrightarrow 4 = 1,22 \text{ \AA}$;
 $2 \leftrightarrow 3 = 1,28 \text{ \AA}$; $3 \leftrightarrow 4 = 1,93 \text{ \AA}$;

Расстояния: $1 \leftrightarrow 2 = 2,15 \text{ \AA}$; $1 \leftrightarrow 3 = 2,10 \text{ \AA}$;
 $2 \leftrightarrow 3 = 1,28 \text{ \AA}$; $2 \leftrightarrow 4 = 1,21 \text{ \AA}$;
 $3 \leftrightarrow 4 = 1,93 \text{ \AA}$;

Рисунок 2.4. Структура молекул $Be(BH_4)_2$ и $Al(BH_4)_3$.

Проявляемая атомом алюминия значительная акцепторная сила, очевидно, является конкурентно способной для атомов бора и, при повышении температуры, - достаточной для разрушения тетраэдров - BH_4 (2.5а). Хотя атом алюминия ($r=1,43 \text{ \AA}$) крупнее атома бора ($r=0,88 \text{ \AA}$), он стремится к достижению октаэдрической координации, что обусловлено энергетической близостью 3d-орбиталей. Образование диметров галогенидов алюминия (рисунок 2.5б) тоже связано со стремлением алюминия к завершению секстета [178].

Для бора – использование d-орбиталей энергетически невыгодно, для него характерна тетраэдрическая координация.

Структура $(AlH_3)_x$ представлена на рисунке 2.6.

2.5. Энтропия и свободная энергия в процессе образования гидридов из простых веществ

При непосредственном взаимодействии металлов с водородом (уравнения (2.2), (2.3)), величина и знак изменения изобарно-изотермического потенциала, т.е. ответ на вопрос о направлении и параметрах процесса, будут в значительной степени определяться величиной изменения энтропии.

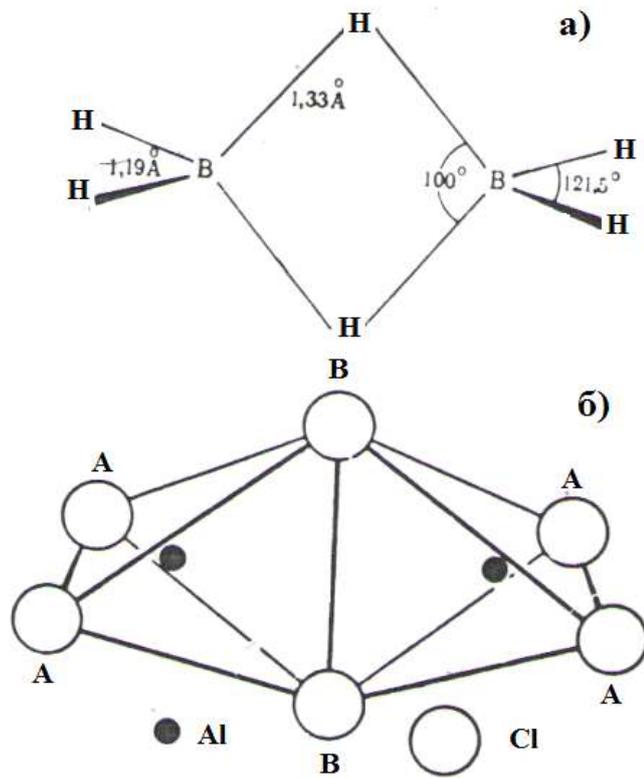


Рис. 2.5. а) Структура молекулы B_2H_6 ; б) Структура димера Al_2Cl_6 .

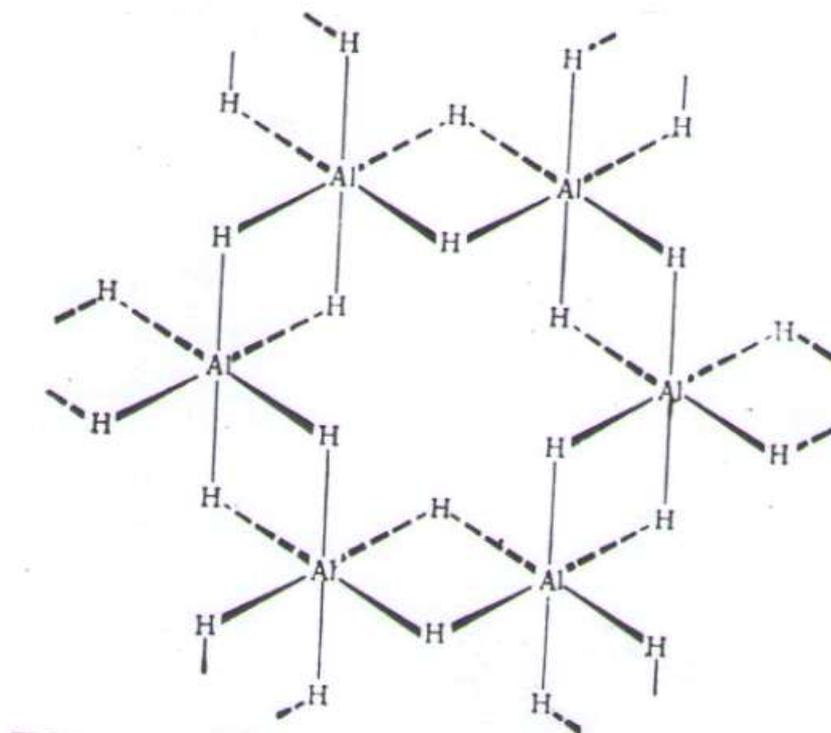


Рис. 2.6. Структура $(AlH_3)_x$.

Область гидридов небогата данными по значениям энтропии. В таблице 2.2 (графа 5) приведены значения стандартной энтропии для ряда гидридов, из них более половины - получены в результате приближенного расчета. То же касается примерно 1/3 значений свободной энергии Гиббса (графа 4, таблица 2.2).

На основании теплового закона Нернста

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(\Delta H)}{\partial T} \right]_P = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_P \quad (2.29)$$

и постулата Планка $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ ($T \rightarrow 0$), для конденсированных систем имеем:

$$\Delta S_{a \rightarrow T} = S_T - S_0 = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT; \quad (2.30)$$

$$S_T = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT = \int_{\infty}^{\ln T} c_p d \ln T. \quad (2.31)$$

Абсолютное значение энтропии твердого вещества в широком интервале температур равно:

$$S_T = \int_0^{T_{I-II}} \frac{(c_p)_I}{T} dT + \frac{\Delta H_{I-II}}{T_{I-II}} + \int_{T_{I-II}}^{T_{н.л.}} \frac{(c_p)_{II}}{T} dT + \frac{\Delta H_{н.л.}}{T_{н.л.}} + \int_{T_{н.л.}}^{T_{кип.}} \frac{c_p}{T} dT + \frac{\Delta H_{нап.}}{T_{кип.}} + \int_{T_{кип.}}^T \frac{c_p}{T} dT. \quad (2.32)$$

Значения $c_p = f(T)$ для гидридов (и то далеко не для всех) известны только для отдельных температур; энтропия для этих температур может быть вычислена экстраполяцией на основании уравнения Дебая.

При отсутствии даже единичных значений теплоемкости, что для класса гидридов является обычным, прибегают к приближенной оценке энтропии по Латимеру [196] или методом сравнительного расчета [193-195].

Нами рассчитана стандартная энтропия боро- и алюмогидридов щелочноземельных металлов и магния из отношения (таблица 2.3, графа 5):

$$S_{298}^0[M(\text{Э}H_4)_2] = \frac{-\Delta G_{298}^0 + \Delta H_{298}^0}{T} + S_{298}^0[M] + 2S_{298}^0[\text{Э}] + 4S_{298}^0[H_2]. \quad (2.33)$$

Одновременно энтропия BH_4 - и AlH_4 -групп и боро- и алюмогидридов щелочноземельных металлов, - магния, а также $RbBH_4$ и $SrBH_4$ вычислена из предположения аддитивности – по способу Латимера (таблица 5, графа 6).

Полученные значения различаются на 10-15% и являются лишь известным приближением, поскольку правило аддитивности энтропии ограничивается типично ионными соединениями. Наибольших отклонений от истинных значений следует ожидать для имеющего наиболее ковалентный характер $Mg(BH_4)_2$. Вычисленные значения энтропии Rb - и $CsBH_4$, а также $RbAlH_4$ очень хорошо укладываются в ряд (таблицы 2.1, 2.2, 2.5).

ГЛАВА 3. СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК БОРОГИДРИДОВ ЛАНТАНОИДОВ (III)

Важной проблемой современной химии является установление природы химических связей, её доленое участие в химических соединениях различных видов. Известно, что физико-химические, электрические, механические и другие характеристики координационных кристаллических соединений определяются не только индивидуальными особенностями свойств составляющих компонентов системы, а также коллигативной природой их взаимодействия и интенсивностью сил ближнего и дальнего порядка во всем объеме кристалла [197-201].

Обычно в качестве критериев термодинамической устойчивости кристаллических соединений используются термодинамические характеристики – энтальпия ($\Delta_f H_{298}^0$) и/или энергия Гиббса ($\Delta_f G_{298}^0$) образования веществ. Указанные величины являются суммарными составляющими энергетических характеристик многих промежуточных стадий процесса получения соединения. Часто эти промежуточные стадии имеют большие энергетические характеристики по сравнению с конечными, суммирующими величинами. В таких случаях трудно определить достоверно критерии прочности кристаллических структур. Такой сравнительный анализ можно провести при составлении энергетического баланса по циклу Борна-Габера.

Наглядным примером могут являться энергетические характеристики процесса образования карборунда (CSi), карбидов титана и вольфрама [199, 201, 202]. Малое значение энтальпии образования карборунда ($\Delta_f H_{298}^0 = -51,9$ кДж·моль⁻¹) связано с большими энергетическими затратами на разрыв атомных связей в простых веществах - твердых углероде и кремнии, а не со слабой связью атомов в карборунде ($E_{св} = -1255,2$ кДж·моль⁻¹). Аналогичные энергетические характеристики наблюдаются для карбидов титана и вольфрама (таблица 3.1). Из данных таблицы 3.1 видно, что величина энергии связи обратно пропорциональна значениям термодинамических характеристик и прямо пропорциональна значениям энергии сублимации соединений ($E_{субл}$).

Термодинамические и энергетические характеристики карбидов титана и вольфрама

Соединения	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	$E_{св}$, кДж·моль ⁻¹	$E_{субл}$, кДж·моль ⁻¹
TiC	-183.3	-180.7	-137.23	474.5
WC	-16.3	-14.2	-1573.2	843.5

Основным критерием термодинамической прочности кристаллических соединений являются энергия кристаллической решетки (U_K) для ионных- и энергия сублимации ($E_{субл}$) для ковалентных веществ.

Для ионных соединений, которые составляют малую долю кристаллических веществ, разработаны достоверные теоретические и полуэмпирические методы расчета [196, 200-202]. Теоретические квантомеханические расчеты производятся двумя независимыми методами: Гайтлера-Лондона и Гунда-Малликена-Блоха. Полуэмпирические методы расчета U_K производятся на основе термодинамических величин по циклу Борна-Габера, а также по уравнениям Борна-Майера и Капустинского. При наличии данных по энтальпии растворения и сольватации компонентов системы возможен расчет U_K по уравнению Фаянса [198].

Большая часть кристаллических соединений имеет ионно-ковалентную или часто ковалентную связь. Наличие ковалентной связи в ионных соединениях можно качественно оценить по аномально большой величине энергии кристаллической энергии, а также по сильному расхождению между значениями энергий, полученных на основе термодинамических величин по циклу Борна-Габера, и теоретически рассчитанных по уравнению Капустинского, исходя из чисто ионной модели.

Уравнение Капустинского для расчета U_K (кДж/моль) имеет вид:

$$U = \frac{1200,5 \cdot V \cdot Z_k \cdot Z_a}{r_k + r_a} \left[1 - \frac{0,345}{r_k + r_a} + 0,00435(r_k + r_a) \right], \quad (3.1)$$

где: V - число ионов в одной формульной единице; Z - заряд катиона и аниона, a , r - их радиусы.

Для количественной оценки вклада ковалентности в ионных соединениях применяются следующие модели:

- модель Сандерсона, предполагающая координационную полимерную структуру [203];

- диаграммы ионности Музера-Пирсона [204].

Многочисленными работами по изучению строения и физико-химических свойств установлен ионный характер химической связи в комплексных боро- и алюмогидридах щелочных металлов, а также доминирующая роль ионной связи с частично ковалентным характером для борогидридов лантаноидов [6, 104, 134, 167, 205].

В немногих работах рассчитаны U_K комплексных боро- и алюмогидридов щелочных и щелочноземельных металлов [173, 178] по уравнению Капустинского и циклу Борна-Габера [135, 173, 177].

В работе [173] с помощью метода разностей Киреева [194] по разности энергий кристаллической решетки сходных соединений с одинаковым анионом, а именно тетрагидридов алюминатов и борогидридов щелочных металлов, рассчитано значение термодинамического радиуса сложного иона BH_4^- ($r_{BH_4^-}$), равное 2,3 Å. В работах [173, 177] приведено значение энтальпии образования газообразного BH_4^- ($\Delta_f H_{298, BH_4^-}$), равное $-96,2 \pm 20$ кДж/моль.

Отличия в значениях U_K , рассчитанных по циклу Борна-Габера и определенных по уравнению Капустинского, свидетельствуют о заметной доле ковалентного характера химической связи в молекулах рассмотренных комплексных гидридных соединений. При сравнении U_K сходных борогидридов и алюмогидридов соответствующих металлов IA и IIA групп наблюдается почти двукратное превышение ΔU_K для борогидридов относительно алюмогидридных соединений, что также указывает на усиление ковалентной природы химической связи в борогидридах по сравнению с аналогичными алюмогидридными соединениями.

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

Для расчета термодинамических и термодинамических характеристик химических соединений, в частности борогидридов лантаноидов, по циклу Борна-Габера, необходимо наличие значений всех компонентов отдельных ступеней цикла.

Анализ литературных сведений по величине энтальпии образования ($\Delta_f H^0$) газообразных ионов лантаноидов (Ln^{3+}) [188-190] показывает, что эти данные носят отрывочный характер. При этом значение энтальпии образования газообразного иона Pr^{3+} имеет явное отклонение от общей закономерности.

Для уточнения и расчета значения энтальпии образования газообразных ионов Ln^{3+} нами использован полуэмпирический метод Полуэктова [206]. Этот метод успешно применён для расчета термодинамических характеристик оксидов, галогенидов и гидридов лантаноидов [206-214]. Расчет проведен по корреляционному уравнению

$$\Delta_f H_{La^{3+}}^0 = \Delta_f H_{La^{3+}}^0 + \alpha N_f + \beta S + \gamma' L_{(Ce-Eu)} (\gamma'' L_{(Tb-Yb)}), \quad (3.2)$$

где: N_f - число f-электронов, S - спиновое и L - орбитальные моменты движения ионов лантаноидов, влияющие на величину энтальпии образования газообразных ионов. Коэффициенты уравнения (3.2) показывают доленое участие каждого компонента системы и равны: $\alpha = 32,36$; $\beta = -9,00$; $\gamma' = 9,83$ и $\gamma'' = 4,04$. Рассчитанные и литературные значения энтальпии образования газообразных ионов Ln^{3+} приведены в таблице 3.2 и на рисунке 3.1. Из таблицы 3.2 видно, что наибольшее расхождение результатов наблюдается в цериевой подгруппе, особенно для Pr^{3+} . Из рисунка 3.1 видно, что зависимость изменения $\Delta_f H^0$ газообразных ионов Ln^{3+} от порядкового номера этих металлов имеет сложный характер с чётким разделением по группам. В цериевой подгруппе наблюдается нарастание величины $\Delta_f H^0$ с максимумом в середине подгруппы у иона Pr^{3+} .

В иттриевой подгруппе наблюдается почти линейное симбатное повышение значения зависимости $\Delta_f H^0$ с увеличением порядкового номера лантаноида.

Энтальпия образования ($\Delta_f H^0$) газообразных ионов лантаноидов

$\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹	Лантаноиды														
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Расчет	3881	3971	4018	4056	4084	4102	4160	4076	4157	4202	4244	4281	4314	4392	4334
Литература	3881	3928	4571	4025	4071	4071	4193	4076	4176	4188	4221	4247	4273	4385	4334
Расхождение в %	0,00	1,10	12,00	0,77	0,32	0,76	0,79	0,00	0,45	0,33	0,54	0,80	0,96	0,16	0,00

Отклонение рассматриваемой характеристики для ионов Eu^{3+} и Yb^{3+} обусловлено их особым строением с частичным или полным заполнением орбиталей f-электронами. О доминирующей роли 4f-электронов на значения $\Delta_f H^0$ ионов лантаноидов указывает большое значение коэффициента α в корреляционном уравнении. В значениях энтальпии образования газообразных ионов Ln^{3+} , рассчитанных нами и литературных, заметное расхождение наблюдается для лантаноидов цериевой подгруппы.

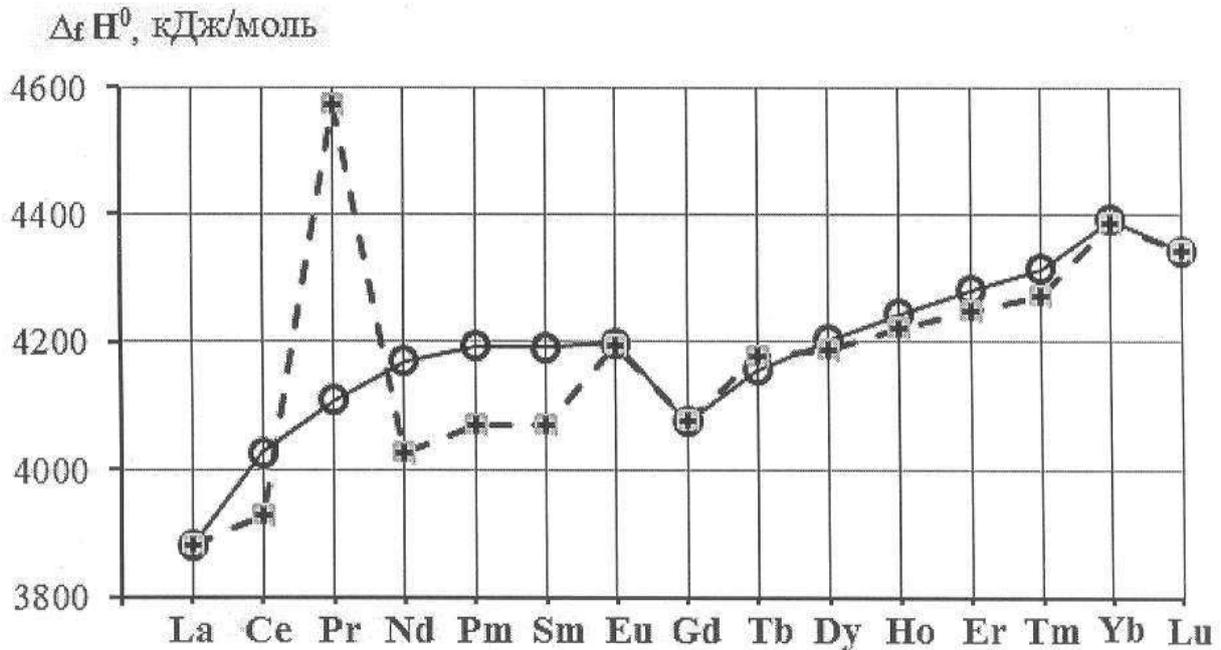
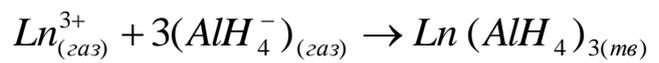


Рисунок 3.1. Зависимость изменения энтальпии образования газообразных ионов (Ln^{3+}) от природы лантаноидов. (○ - расчетные, ■ - литературные данные).

3.2. Энергия кристаллической решетки алюмогидридов лантаноидов

По результатам ИК-спектроскопии, ЯМР, рентгеноструктурного анализа и других физико-химических методов исследования сделан фундаментальный вывод об ионном строении комплексных алюмогидридных соединений металлов. Однако сведения по получению и физико-химическим свойствам алюмогидридов лантаноидов в литературе очень малочисленны. Отсутствуют данные о термической устойчивости и термодинамическим свойствам этих соединений.

Энергия кристаллической решетки представляет собой суммарную потенциальную энергию взаимодействия зарядов, составляющих структуру. Она равна энтальпии образования одного моля твердого алюмогидрида лантаноидов из газообразных ионов лантаноида и алюмогидрида по уравнению:



Использование уравнений Борна-Ланде, Борна-Майера, Хаггинса и других для расчета U требует наличия многих трудноопределимых величин, которые ограничивают возможности применения этих уравнений, особенно для сложных комплексных соединений.

Наиболее универсальное, полуэмпирическое уравнение для приближенного расчета энергии кристаллической решетки любых известных или гипотетических ионных соединений предложено А.Ф. Капустинским (3.1). Неизвестное в литературе значение термодинамического радиуса иона AlH_4^- найдено нами по разности энергий сходных кристаллических решеток соединений с одинаковым анионом, а именно алюмогидридов и борогидридов щелочных металлов. Оно оказалось равным $r_{AlH_4^-} = 2,9 \text{ \AA} = 0,29 \text{ нм}$, близким к величине, определённой по графическому методу К.Б. Яцимирского [177].

Вычисленные по уравнению Капустинского (3.1) значения энергии кристаллической решетки (U) алюмогидридов лантаноидов приведены в таблице 3.3. На рисунке 3.2 представлена зависимость изменения энергии кристаллической решетки алюмогидридов от порядкового номера лантаноидов.

Из рисунка 3.2 видно, что кривая зависимости изменения энергии кристаллической решётки алюмогидридов лантаноидов состоит из двух участков, соответствующих лантаноидам цериевой и иттриевой подгруппы. Для алюмогидридов лантаноидов цериевой подгруппы наблюдается заметное повышение U от $La \rightarrow Pr$ (с шагом $\Delta U = 16$ кДж/моль) и далее от $Nd \rightarrow Eu$ почти линейное повышение U ($\Delta U = 8$ кДж/моль). Для алюмогидридов лантаноидов иттриевой подгруппы также наблюдается заметное повышение U от Gd к Tb ($\Delta U = 16$ кДж/моль) и далее линейное увеличение U от Tb до Lu ($\Delta U = 8$ кДж/моль). Наблюдается явное отклонение U для алюмогидрида иттербия от общей закономерности в связи с полным заполнением 4f-орбитали электронами.

3.3 Системный анализ энтальпии образования борогидридов лантаноидов

Малочисленные литературные сведения по величине стандартной энтальпии образования некоторых борогидридов лантаноидов не позволяют составить цикл Борна-Габера и провести системный анализ термодинамических характеристик борогидридов всего ряда лантаноидов методом тензиметрии с мембранным нуль-манометром [207, 215, 216].

Проведенные нами системные исследования по изучению термодинамических характеристик многих борогидридов лантаноидов позволили с помощью полумпирического метода [205, 206] рассчитать термодинамические характеристики всего ряда этих соединений. Это позволило установить зависимость изменения термодинамических характеристик борогидридов от природы лантаноидов в пределах всего ряда лантаноидов.

Расчёт произведен с помощью корреляционного уравнения (3.1). Значения коэффициентов корреляционного уравнения, рассчитанные по методике [205, 206], равны: $\alpha = -8,26$; $\beta = 3,20$; $\gamma' = -15,3$ и $\gamma'' = 0,30$. При расчётах использованы значения энтальпий образования борогидридов некоторых лантаноидов (La , Nd , Sm , Gd и Lu), которые являлись базовыми для расчёта [217-223]. С помощью уравнения (3.1) определены значения величины энтальпии образования всего ряда борогидридов лантаноидов, которые приведены в таблице 3.4. Стандартные эн-

тальпии образования борогидридов определены с учётом изменения теплоёмкости компонентов системы.

Таблица 3.3

Вычисленные по уравнению (3.1) значения энергии кристаллической решетки (U) алюмогидридов лантаноидов

	Лантаноиды														
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Порядковый номер	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
U	3406,52	3421,97	3437,56	3445,41	3453,30	3461,22	3469,18	3477,17	3493,28	3501,39	3509,53	3517,72	3525,94	3437,56	3542,50

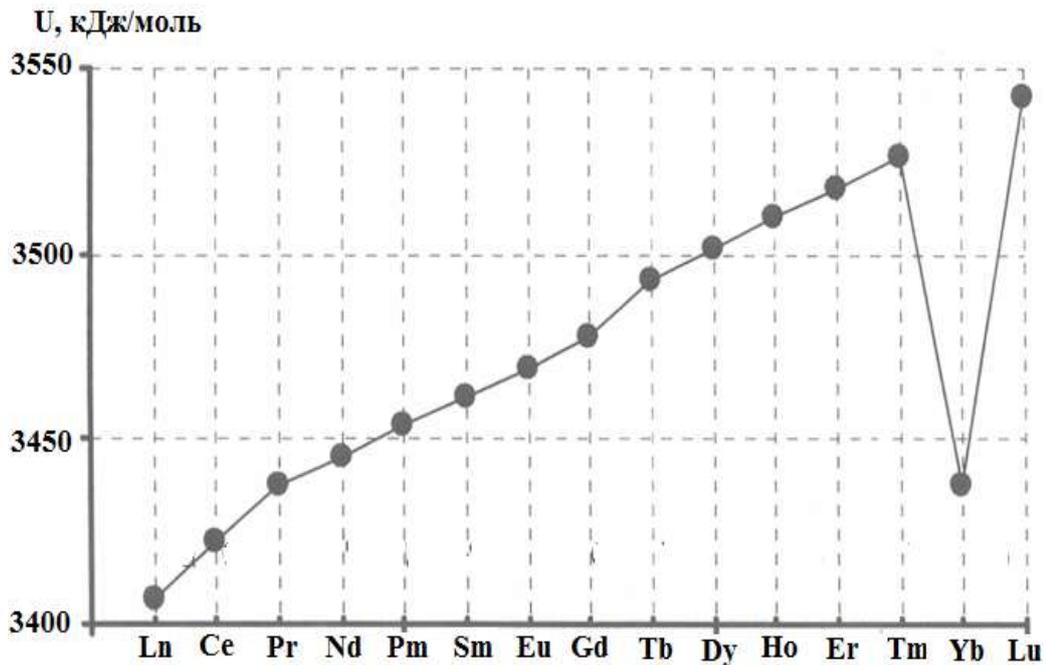


Рисунок 3.2. Изменения U алюмогидридов от порядкового номера лантаноидов.

На рисунке 3.3 представлена зависимость энтальпии образования борогидридов лантаноидов от порядкового номера. Из рисунка 3.3 видно, что график зависимости энтальпии образования борогидридов лантаноидов от порядкового но-

мера носит сложный характер с проявлением «тетрад-эффекта» и состоит из двух частей. Для элементов цериевой

Таблица 3.4

Стандартные значения энтальпии образования борогидридов лантаноидов ($-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль)

а) цериевая подгруппа $Ln(BH_4)_3$							
<i>La</i>	<i>Ce</i>	<i>Pr</i>	<i>Nd</i>	<i>Pm</i>	<i>Sm</i>	<i>Eu</i>	
505,9±30	566,7	603,9	604,6±40	632,5	641,1±40	547,7	
					623,9		
б) иттриевая подгруппа							
<i>Gd</i>	<i>Tb</i>	<i>Dy</i>	<i>Ho</i>	<i>Er</i>	<i>Tm</i>	<i>Yb</i>	<i>Lu</i>
552,6±30	571,0	578,1	585,1	598,4±40	606,5	632,9	621,5±40
				598,0			

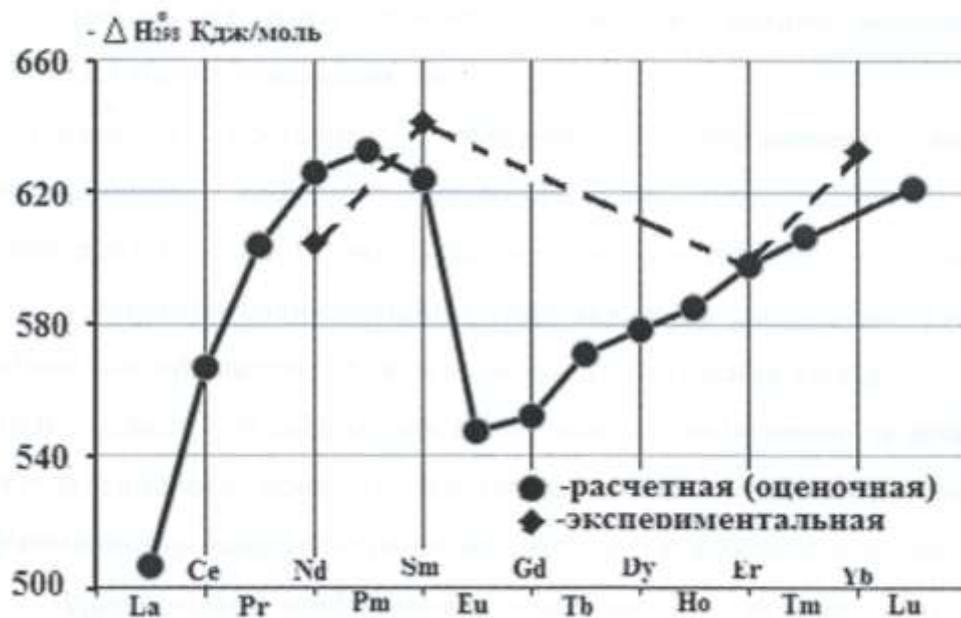


Рис. 3.3. Зависимость энтальпии образования борогидридов от порядкового номера.

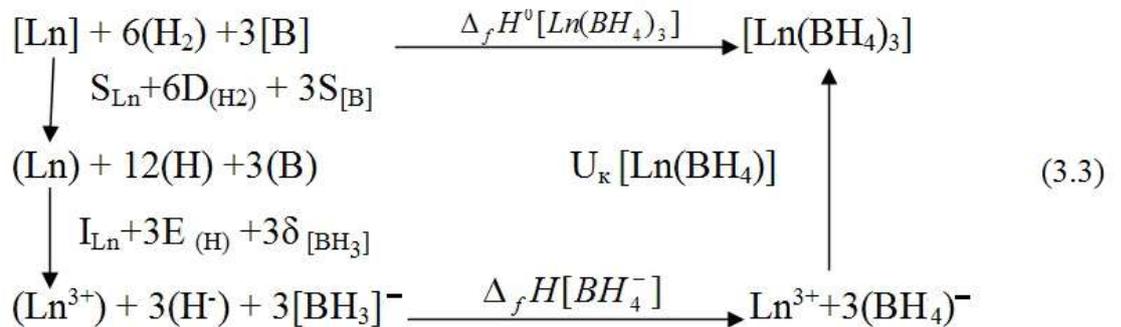
группы наблюдается резкое возрастание величины энтальпии образования борогидридов по мере заполнения кайносимметричной 4f-орбитали электронами (от f^2 до f^6). Резкое уменьшение значения энтальпии образования для борогидрида европия связано с частичным заполнением $4f^7$ - орбиталей по одному электрону и значительным влиянием орбитальных моментов движения ионов лантаноидов. Об

этом свидетельствует абсолютно большое значение коэффициента γ' в уравнении (3.1). Для борогидридов иттриевой подгруппы, начиная с гадолиния, наблюдается симбатное, почти линейное повышение значения энтальпии образования борогидридов лантаноидов с увеличением числа 4f-электронов. Для борогидрида иттербия наблюдается резкое уменьшение величины энтальпии образования. Это связано с завершением заполнения 4f-орбиталей электронами у атома иттербия.

3.4. Системный анализ энергии кристаллической решетки борогидридов лантаноидов

Полученные наиболее полные сведения для всех компонентов по циклу Борна-Габера для комплексных борогидридов лантаноидов позволили составить термохимический баланс и рассчитать величины энергий кристаллических решёток этих соединений.

Термохимический баланс образования борогидридов лантаноидов может быть описан следующим циклом Борна-Габера:



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

Из этого цикла определено значение U_K по следующему уравнению:

$$\begin{aligned}
 U_K [\text{Ln}(\text{BH}_4)_3] &= -\Delta_f H^0[\text{Ln}(\text{BH}_4)_3] + S[\text{Ln}] + 6D[\text{H}_2] + 3S[\text{B}] + \\
 &+ I[\text{Ln}] + 3E[\text{B}] - 3\delta[\text{BH}_4] = -\Delta_f H^0 [\text{Ln}(\text{BH}_4)_3] + \{S[\text{Ln}] + \\
 &+ I(\text{Ln})\} + 6\{(1/2)D[\text{H}_2] + E[\text{H}]\} + 3S[\text{B}] - 3\delta[\text{BH}_4]^- = \\
 &= -\Delta_f H^0 [\text{Ln}(\text{BH}_4)_3] + \Delta_f H(\text{Ln}^{3+}) + 3\Delta H(\text{H}^-) - 3\delta[\text{BH}_4]^- = \\
 &= -\Delta_f H^0 [\text{Ln}(\text{BH}_4)_3] + \Delta_f H(\text{Ln}^{3+}) + 3\Delta_f H^0 (\text{BH}_4)^- \quad (3.3a)
 \end{aligned}$$

Результаты расчёта энергии кристаллической решетки (U_K) борогидридов лантаноидов по циклу Борна-Габера приведены в таблице 3.5.

При расчетах по уравнению Капустинского (3.1), где $V=4$ - число ионов в одной формульной единице, использованы значения радиуса катионов лантаноидов (Ln^{3+}) [190] с координационным числом 8, характерные для рассматриваемых соединений и установленные по результатам рентгено-структурных исследований борогидридов лантаноидов [166-168].

Для сравнения результатов произведен расчет U_K по полуэмпирическому методу [205, 206] с помощью уравнения

$$A_{Ln^{3+}} = A_{La^{3+}} + \alpha N_f + \beta S + \gamma' L_{(Ce-Eu)} (\gamma'' L_{(Tb-Yb)}) \quad (3.4)$$

где: N_f - число 4f-электронов, S - спиновые - и L - орбитальные моменты движения ионов лантаноидов, влияющие на величину $A_{Ln^{3+}}$.

Рассчитанные значения коэффициентов уравнения (3.4) равны:

$\alpha = 23,91$; $\beta = -5,81$; $\gamma' = 15,7$ и $\gamma'' = 7,04$. Результаты расчетов U_K по трём независимым методам приведены в табл. 3.5.

На рисунке 3.4 наглядно видны характерные особенности изменения термодимических свойств борогидридов лантаноидов в пределах группы. Отметим почти прямолинейный характер этой зависимости, полученной по уравнению Капустинского, которое предполагает чисто ионную природу связи и учитывает только изменение размера катиона ионов лантаноидов. Взаимосогласованные результаты, полученные другими методами, указывают на сложный характер изменения термодимических свойств борогидридов лантаноидов [220].

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

- а) с увеличением заряда ядра атома лантаноидов:
 - наблюдается симбатное изменение и увеличение величин энтальпии образования и энергии кристаллической решетки борогидридов лантаноидов;
 - кривые этих зависимостей имеют идентичный характер с проявлением тетрад-эффекта и с четким разделением подгрупп лантаноидов;

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

Лантаноиды	r, Å	$\Delta_f H_{298}^0$	U_K			
			(3.3)	(3.4)	Δ , %	(3.1)
La	1,16	506	3664,1	3811,09	7,5	3664,1
Ce	1,14	567	3747,5	3788,56	3,7	3751,6
Pt	1,13	604	3794,4	3840,22	3,1	3814,3
Nd	1,12	615	3843,9	3850,02	1,5	3845,2
Pm	1,09	632	3840,0	3879,75	1,9	3866,5
Sm	1,08	632	3849,6	3889,76	2,0	3871,5
Eu	1,07	548	3905,1	3899,82	0,8	3901,5
Gd	1,05	553	3811,1	3920,10	3,6	3811,1
Tb	1,04	571	3875,0	3930,32	2,3	3883,0
Dy	1,03	578	3913,3	3940,59	1,8	3923,9
Ho	1,02	585	3947,5	3950,92	1,8	3957,7
Er	1,00	598	3971,4	3971,73	1,1	3984,5
Tm	0,99	606	3996,2	3982,22	0,7	4004,3
Yb	0,99	533	4047,8	3982,22	0,4	4057,0
Lu	0,97	622	3998,8	4003,37	0,7	3998,8

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

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

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

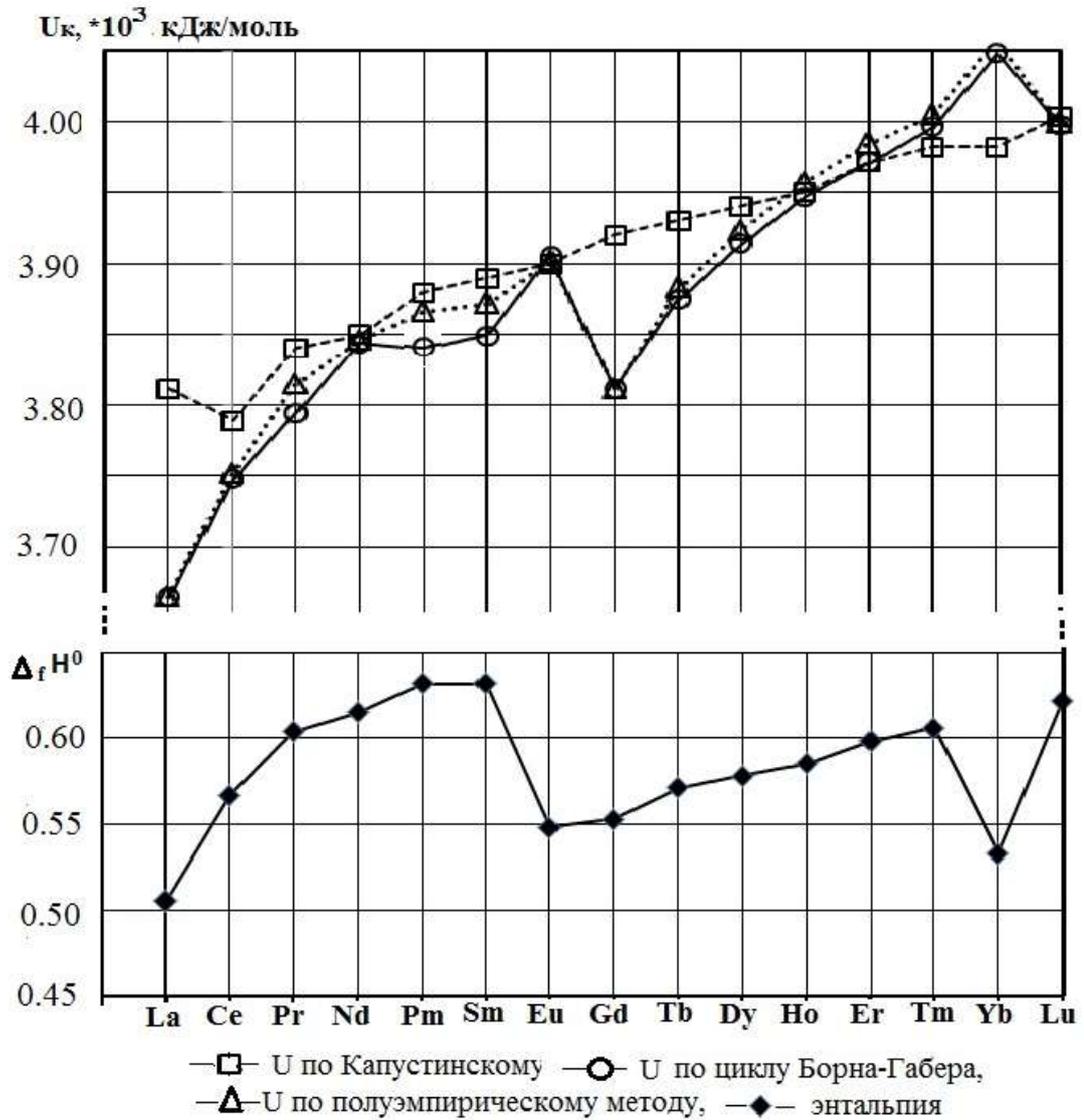


Рисунок 3.4. Зависимость U_K (а) и $\Delta_f H^0$ (б) борогидридов от порядкового номера лантаноидов.

ГЛАВА 4. СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ И ИХ МОДЕЛЬНЫЙ СИНТЕЗ

4.1. Техника работы с боро- и алюмогидридами металлов

Всю экспериментальную работу по сборке аппаратов, введению реагентов, разделению фаз, сушке и др. проводили в токе инертного газа, а при отборе проб для анализа пользовались изолирующими перчаточными боксами. Пробы для анализа разлагали сначала спиртом, а затем водой и кислотой, что необходимо не только из соображений безопасности, но и из-за того, что при несоблюдении этого порядка часть анализируемого вещества может быть потеряна. Аппаратура перед началом работ всегда проверялась на герметичность.

Все реагенты были высушены и подвергнуты химическому анализу. Органические растворители, с целью их очистки от перекисей и влаги кипятили над щелочью (KOH или $NaOH$) в течение 3-4 часов с обратным холодильником и перегоняли над CaH_2 .

4.2. Исходные вещества

Безводные хлориды лантаноидов получали растворением металла или его оксида в растворе соляной кислоты с последующим упариванием раствора. Кристаллизационную воду удаляли высушиванием кристаллогидратов $LnCl_3 \cdot nH_2O$ при повышенных температурах в вакууме или прокаливанием с аммонийной солью. Кроме того, по методике экстракции $LnCl_3 \cdot nH_2O$ из водных растворов органическим растворителем с последующим его удалением в вакууме при повышенной температуре [36].

Полученные безводные хлориды лантаноидов в виде порошков подвергали элементному анализу [163]. Термограммы полученных безводных хлоридов РЗМ (рисунок 4.1) однотипны и фиксируют только плавление при нагревании и затвердение вещества при охлаждении и не имеют эффекта отщепления воды.

Технический $NaBH_4$ с содержанием 70-80% основного вещества очищался комбинированным способом. Сначала, с целью очистки от примесей, его очищали перекристаллизацией из 1н водно-щелочного раствора $NaOH$, а затем с целью

очистки от $NaOH$ – перекристаллизацией из диглимового (ДГ) раствора. Полученный продукт анализировали на гидридный водород, натрий и бор. Содержание $NaBH_4$ обычно было выше 99 мас%. ИК-спектры, рентгенограмма и термограмма (рисунок 4.2) хорошо согласуются с литературными данными [8, 16].

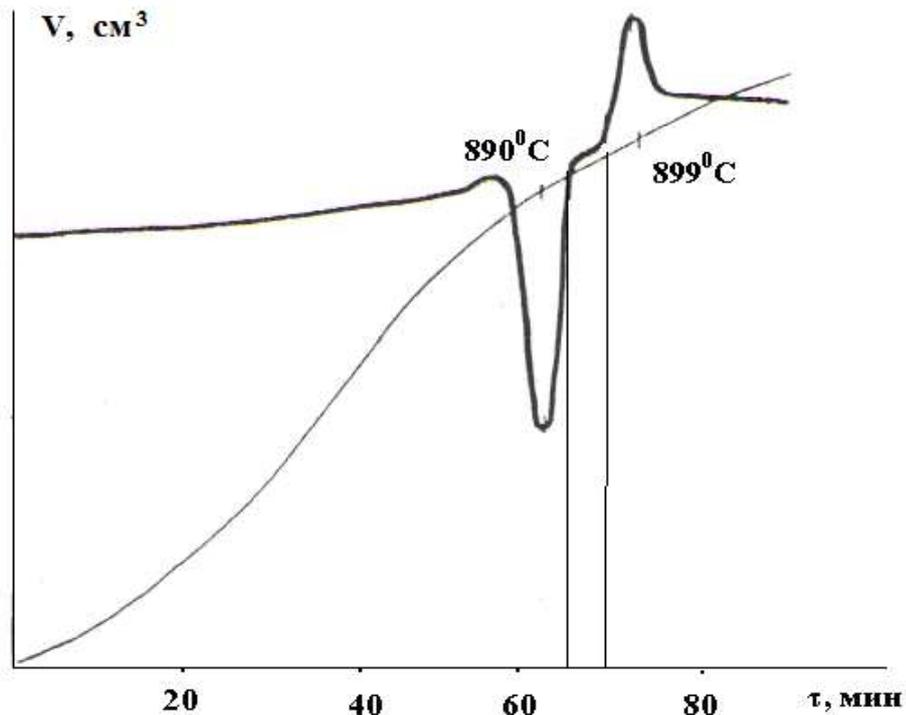


Рисунок 4.1. Термограмма обезвоженного $LaCl_3$.

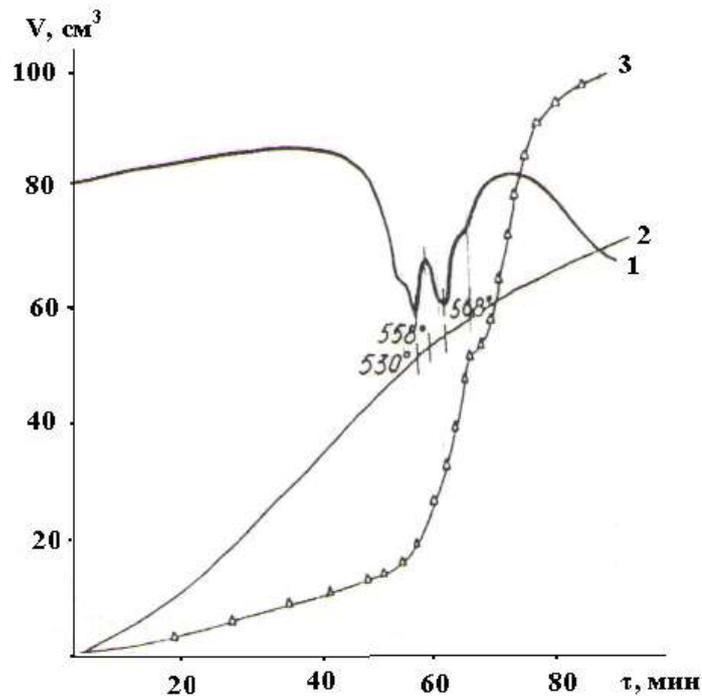


Рисунок 4.2. Термограмма $NaBH_4$.

4.3. Методы анализа

Бор определяли потенциометрическим титрованием маннитоборной кислоты щелочью ($NaOH$) [223]. Лантаноиды определяли комплексометрическим титрованием трилоном-Б.

Алюминий определяли комплексометрически, учитывая способность Al к образованию прочных комплексных соединений с производными ЭДТА.

Натрий и литий определяли методом пламенной фотометрии. В качестве стандартов использовали растворы хлоридов [223].

Гидридный водород определяли волюмометрически при разложении прямой навески слабым раствором соляной кислоты. Расчеты производили исходя из гидролиза гидрид-содержащего вещества в соответствии со схемой: $H^- + H^+ \rightarrow H_2$. Углерод и водород определяли сжиганием навески в токе кислорода по стандартным методикам. Хлор определяли аргентометрическим методом по Фольгарду.

4.4. Синтез борогидридов лантаноидов механохимическими методами¹

В литературе [8, 16, 56] описан ряд методов синтеза борогидридов лантаноидов. Нами интенсифицированы процессы синтеза $Ln(BH_4)_3$ по ключевому уравнению



где Ln = лантаноиды, с использованием планетарной и центробежной мельниц. В среде органических растворителей реакция (4.1) тормозится образующимся нерастворимым $NaCl$, который капсулирует частицы исходного $NaBH_4$. Барьер гетерогенности преодолевают введением 10-15% готового $Ln(BH_4)_3$.

Нами установлено, что при интенсивном перемешивании реагентов в центробежной и планетарной мельницах реакция (4.1) протекает с близким к количественному выходу, с высокой скоростью за 20-30 мин.

Использованная в работе планетарная мельница представляет собой герме-

¹ Работа выполнена совместно с Саидовым В.Я.

тичную цилиндрическую емкость объемом 300 мл, вращающуюся со скоростью 3000 об./мин вокруг диска и своей оси. В мельницу вводят стальные шары диаметром 10-15 мм для улучшения контакта реагентов.

Схема центробежной мельницы конструкции ИХТТИМС СО АН СССР представлена на рисунке 4.3. Шары здесь находятся в непрерывном и интенсивном движении при вращении крестообразной мешалки.

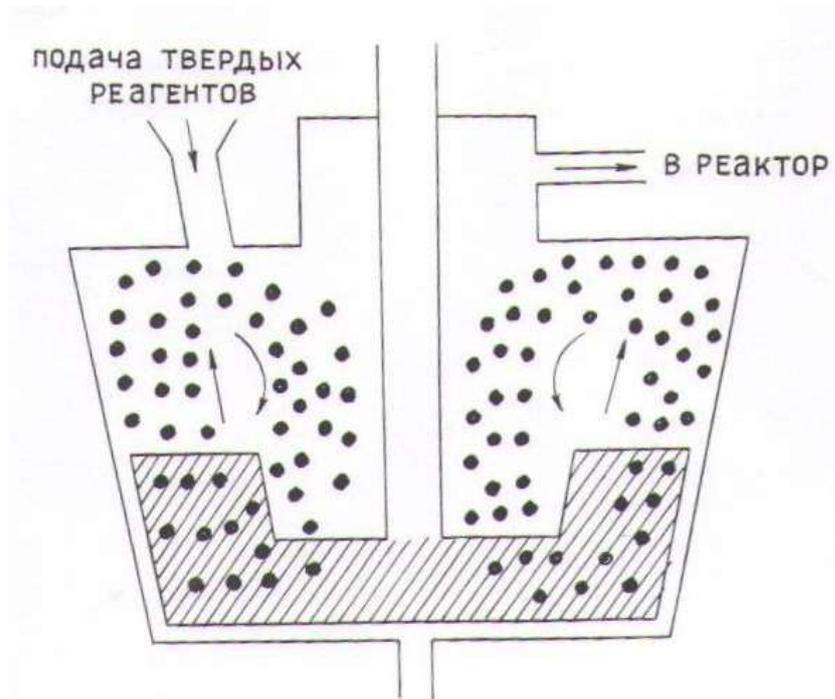


Рисунок 4.3. Схема центробежной мельницы.

В таблице 4.1 приведены результаты синтеза борогидридов лантаноидов в центробежной мельнице.

Загрузку реакторов, механическую обработку реакционных смесей на центробежной мельнице и подготовку образцов для исследования проводили в инертной атмосфере. Механическую обработку смеси $NaBH_4 - LiCl_3$ проводили в течение 20-30 мин. Мольное отношение $LiCl_3 : NaBH_4 = 1 : (3,75 \div 4,0)$.

Оказалось, что реакция $LnCl_3$ с $NaBH_4$ (где $Ln = La, Ce, Pr, Nd$) при достаточно интенсивном перемешивании в избытке $NaBH_4$ 20-30% протекает в течение 10-30 мин и дает количественный выход борогидридов лантаноидов. После синтеза борогидридов La, Ce, Pr и Nd , продукт растворяли в толуоле и из осветленного раствора выделяли $Ln(BH_4)_3$. Для борогидридов гадолиния и лютеция продукт

растворяли в тетрагидрофуране и из прозрачного раствора получали сольватированные борогидриды гадолиния и лютеция, так как указанные борогидриды в бензоле и толуоле нерастворимы.

Таблица 4.1

Взаимодействие хлоридов лантаноидов с $NaBH_4$ в центробежной мельнице

№ опыта	Масса, г		Соотношение реагентов	Продолжительность процесса, мин	Элементный анализ продукта, %			Выход, %	Соединение
	$LnCl_3$	$NaBH_4$			<i>Ln</i>	<i>B</i>	<i>H</i>		
1	15,0	9,0	1 : 3.85	10	74.7	17.2	6.3	48	$La(BH_4)_3$
2	15,0	9/3	1 : 4.0	15	74.2	17.3	6.4	56	$Ce(BH_4)_3$
3	15,0	9.3	1 : 4.0	20	75.5	17.1	6.3	43	$Pr(BH_4)_3$
4	15,0	8.5	1 : 3.75	30	76.0	16.7	6.0	37	$Nd(BH_4)_3$
5	9,0	5,8	1 : 4,6	30	37,5	7,6	2,8	83,5	$Gd(BH_4)_3 \cdot 3TГФ$
6	12,0	9,7	1 : 6,0	30	47,8	8,8	3,2	89,0	$Lu(BH_4)_3 \cdot 2TГФ$

В таблице 4.2 представлены результаты синтеза $Ln(BH_4)_3$ с использованием планетарной мельницы. После синтеза продукт растворяли в бензоле или толуоле и из осветленного раствора выделяли продукт испарением растворителя. Анализ продукта приведен в таблице 4.2. Таким образом, получены индивидуальные несольватированные борогидриды лантана, церия, неодима и празеодима.

Физико-химические свойства полученных борогидридов лантаноидов исследовались методом рентгенофазового анализа и ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре ИС-20 в области 400-4000 cm^{-1} . Свойства полученных $Ln(BH_4)_3$ совпадают с данными, которые приведены в литературе.

Термоволюмограмма $La(BH_4)_3$ отличается значительной термической устойчивостью и разлагается в одну стадию при 265°C при скорости нагрева образца 10-15 градусов в минуту.

Таким образом, разработан способ синтеза борогидридов лантаноидов (*La*, *Ce*, *Pr*, *Nd*, *Gd*, *Lu*) механохимическими методами с получением несольватированного и сольватированного продуктов.

Взаимодействие хлоридов лантаноидов с $NaBH_4$
в планетарной мельнице

№ опыта	Взято, г		Соотношение реагентов	Продолжительность процесса, мин	Анализ продукта по водороду, %	Выход, %	Соединение
	$LnCl_3$	$NaBH_4$					
1	30	18,0	1 : 3.85	10	6,2	44	$La(BH_4)_3$
2	30	18,5	1 : 4.0	15	6,3	46	$Ce(BH_4)_3$
3	30	18,5	1 : 4.0	20	6,2	33	$Pr(BH_4)_3$
4	30	17,8	1 : 3.75	30	6,1	27	$Nd(BH_4)_3$

4.5. Получение алюмогидридов щелочных металлов и их модельный синтез

4.5.1. Краткая характеристика исходных веществ

$NaAlH_4$ - свыше 99%, перекристаллизован из прозрачного раствора тетрагидрофурана.

AlH_3 - кристаллический (более 98% основного вещества).

MCl (где $M-K, Rb, Cs$) – с содержанием основного вещества более 99%.

4.5.2. Условия и результаты опытов получения алюмогидридов калия, рубидия и цезия

Исследования проводили в зависимости выхода от соотношения реагентов $NaAlH_4 : KCl$ в соответствии с реакцией



в планетарной мельнице в отсутствии органических растворителей.

Исходными веществами служили перекристаллизованный $NaAlH_4$ и плавильный KCl высокой чистоты. Однако синтезы, проведенные с техническим $NaAlH_4$ показали, что для реакции вполне пригоден технический плавильный $NaAlH_4$. Извлеченный из мельницы продукт представляет собой смесь $KAlH_4$, KCl и следы $NaAlH_4$. На рисунке 4.4 изображена зависимость выхода $KAlH_4$ от соотношения исходных $NaAlH_4$ и KCl за 1 час.

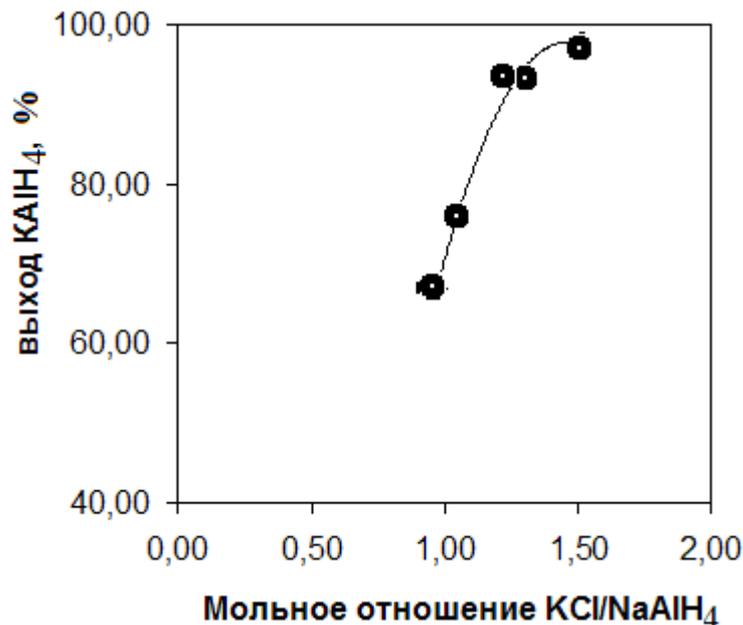


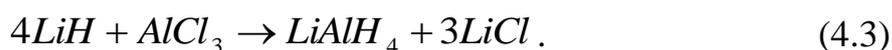
Рисунок 4.4. Зависимость выхода $KAlH_4$ от соотношения реагентов $KCl : NaAlH_4$.

В таблицы 4.3 приведены условия проведения и результаты опытов синтеза алюмогидрида калия. Затем, исходя из опытов по синтезу алюмогидридов калия, аналогично проводили синтезы алюмогидридов рубидия и цезия. В таблице 4.4 приведены результаты опытов получения алюмогидридов рубидия и цезия.

Продукт после синтеза обрабатывали тетрагидрофураном для полного удаления остатков не прореагировавшего $NaAlH_4$. По содержанию $NaAlH_4$ в тетрагидрофурановом растворе определяли количество не вошедшего в реакцию $NaAlH_4$. По этим данным и по количеству взятого в реакцию $NaAlH_4$ рассчитывали конверсию $NaAlH_4$ в алюмогидридах калия, рубидия и цезия.

4.5.3. Синтез алюмогидрида лития с аутоиницированием

Как известно, первый представитель алюмогидридов металлов $LiAlH_4$ был получен Шлезингером с сотр. [15] по реакции гидрида лития и хлористого алюминия в среде диэтилового эфира:

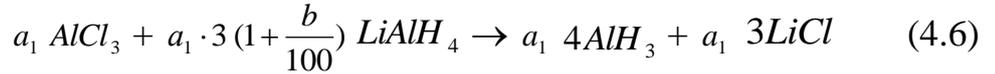


Протеканию реакции способствует тонкое измельчение LiH и введение в реакционную смесь небольшого количества $LiAlH_4$ в качестве инициатора [15, 16].

Алюмогидрид лития, очевидно, действует автокаталитически, и промежуточным продуктом реакции является гидрид алюминия:



Программированный синтез $LiAlH_4$ с аутоиницированием можно осуществлять таким образом: вначале выбирается реагент $AlCl_3$ в количестве a_1 моль. Тогда



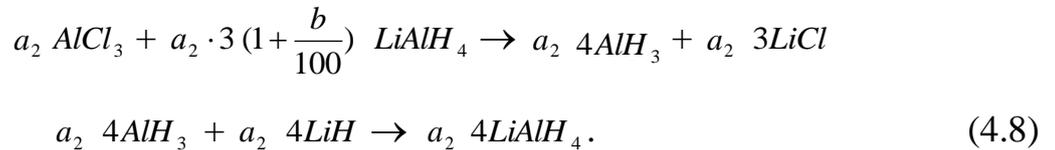
В I шаге надо брать $LiAlH_4$ в количестве $a \cdot 3 \left(1 + \frac{b}{100}\right)$. Здесь $a \cdot 3 \cdot \frac{b}{100}$ избыток $LiAlH_4$, который обеспечивает аутоиницирование.

Реагент LiH берется в количестве $4a$.

В результате двухступенчатой реакции образуется $LiAlH_4$ в количестве:

$$A_I = 4a + a \cdot 3 \cdot \frac{b}{100} = 3 \cdot a \left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right).$$

Запишем данную реакцию во II шаге:



Во II шаге $LiAlH_4$ входит в реакцию в количестве A_I . Поэтому надо записать равенство:

$$a_2 \cdot 3 \left(1 + \frac{b}{100}\right) = 3 \cdot a \left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right).$$

Отсюда находим a_2 :

$$a_2 = a \frac{\frac{4}{3} + \frac{b}{100}}{1 + \frac{b}{100}}. \quad (4.9)$$

Во II шаге образуется $LiAlH_4$ в количестве:

$$3a_2 \left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right),$$

или с учетом (4.9):

$$A_2 = 3a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{1 + \frac{b}{100}}. \quad (4.10)$$

Количество реагента LiH во II шаге следующее:

$$4a_2 = 4a \frac{\frac{4}{3} + \frac{b}{100}}{1 + \frac{b}{100}}. \quad (4.11)$$

Аналогично в III шаге будем иметь:



$$a_3 = a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}. \quad (4.12)$$

Продукция $LiAlH_4$ в III шаге будет

$$A_3 = a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}. \quad (4.13)$$

Реагент LiH в III шаге:

$$4a_3 = 4a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}.$$

Анализируя формулы (4.9), (4.10), (4.12) и (4.13), можем записать эти формулы для n шага:

$$a_n = a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-2}}, \quad (4.14) \quad a_n = a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-2}}, \quad (4.14) \quad A_n = a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^n}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}, \quad (4.15)$$

Полученные результаты представлены в таблице 4.5.

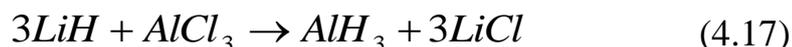
Выбирая $a=1$ моль, $b=10\%$ и составляя программу вычислений по приведенным формулам, вычисляем количество получаемого продукта $LiAlH_4$ в 20 шагах (таблица 4.6).

4.6. Программированный синтез AlH_3 с аутоиницированием

Гидрид алюминия получают по реакции (4.16) в среде диэтилового эфира:



При программированном синтезе AlH_3 можно получить непосредственно через LiH и $AlCl_3$ по реакции:



с аутоиницированием реакции гидридом алюминия.

Взятый для синтеза LiH взаимодействует с инициатором AlH_3 с образованием алюмогидрида лития, затем $AlCl_3$ расщепляется с получением AlH_3 . Такой «шагающий» процесс повторяется до накопления в реакционной массе заданного количества гидрида алюминия.

Вычисленное количество дозируемых реагентов $AlCl_3$ и AlH_3 на каждом шаге подчиняется стехиометрии процесса и закономерно связано с полиномами (таблица 4.7). Продукция, полученная на каждом шаге, служит инициатором в последующем шаге реакции (рисунке 4.5).

На основании опорных данных (таблица 4.7), составляющих обобщенную модель синтеза, составлена программа и рассчитаны количества дозируемых реагентов LiH и $AlCl_3$ для 20 шагов (таблица 4.8). Представлен вариант, в котором процесс начинается от $a=3$ моль бинарного гидрида LiH при избытке AlH_3 , $b=10\%$ во время иницирования.

Таблица 4.3

Синтез $KAlH_4$ из обменной реакции $NaAlH_4$ с KCl в планетарной мельнице

№	Исходные вещества			Время реакции, ч	Выход продукта		Примечание
	$NaAlH_4$, г (пересчет на 100%)	KCl , г (пересчет на 100%)	мольное отношение $NaAlH_4 : KCl$		непрореагировавший $NaAlH_4$, %	выход $KAlH_4$ по $NaAlH_4$, %	
1.	27,26	57,40	1:1,52	1,0	2,55	97,45	Использован технический $NaAlH_4$ - 91,45%
2.	32,43	58,22	1:1,30	1,0	6,76	93,24	Перекристаллизованный $NaAlH_4$ - 99,7%
3.	20,52	35,43	1:1,25	1,0	6,73	93,27	Технический $NaAlH_4$ - 79%
4.	24,78	35,80	1:1,05	1,0	23,87	76,13	Перекристаллизованный
5.	27,24	36,40	1:0,97	1,0	33,20	66,80	$NaAlH_4$ - 97,7%

Синтез $RbAlH_4$ и $CsAlH_4$ по обменной реакции $NaAlH_4$ с хлоридами рубидия и цезия в планетарной мельнице

№	Исходные вещества				Выход продукта			Примечание
	$NaAlH_4$, г (пересчет на 100%)	$RbCl$, г (пересчет на 100%)	$CsCl$, г (пересчет на 100%)	мольное отношение $NaAlH_4 : MCl$ ($M = Rb, Cs$)	непрореагировавший $NaAlH_4$, %	выход $RbAlH_4$ по $NaAlH_4$, %	выход $CsAlH_4$ по $NaAlH_4$, %	
1.	31,69	100,8	-	1:1,42	12,2	87,8	-	
2.	27,20	89,1	-	1:1,46	6,7	93,3	-	
3.	23,15	-	70,3	1:0,98	29,8	-	70,2	Небольшой избыток $NaAlH_4$
4.	26,52	-	105,5	1:1,28	8,1	-	91,9	

Таблица 4.5

Полиномы для программирования синтеза $LiAlH_4$ с аутоиницированием

№ шага, реагенты	1	2	3	4	...	n
Реагент $AlCl_3$	a	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)}$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$...	$3 \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$
LiH	$4a$	$4a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$4a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$4a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$...	$4 \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$
Инициатор $LiAlH_4$	$3a\left(1 + \frac{b}{100}\right)$	$3a\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)$	$3a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{1 + \frac{b}{100}}$	$3a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$...	$3a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-2}}$
Продукт	$3a\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)$	$3a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{1 + \frac{b}{100}}$	$3a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}$	$3a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^4}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^3}$...	$3a \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^n}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}$

Программированный обобщенный расчет количества дозируемых реагентов в синтезе $LiAlH_4$ с аутоицированием. Для иницирования: 3.3 моль $LiAlH_4$ (12% к шагу 8; 1% к шагу 17)

№	Реагент $AlCl_3$ на данном шаге (моль)	Сумма $AlCl_3$ (моль)	LiH на данном шаге (моль)	Сумма LiH (моль)	Инициатор $LiAlH_4$ (моль)	Продукт $LiAlH_4$ (моль)	Затраты на иницирование, %
1	2	3	4	5	6	7	8
1	1,00	1,00	4,00	4,00	3,30	4,29	76,92
2	1,30	2,30	5,20	9,20	4,29	5,58	59,17
3	1,69	3,99	6,76	15,96	5,58	7,25	45,52
4	2,20	6,19	8,79	24,75	7,25	9,43	35,01
5	2,86	9,04	11,42	36,17	9,43	12,25	26,93
6	3,71	12,76	14,85	51,02	12,25	15,93	20,72
7	4,83	17,58	19,31	70,33	15,93	20,71	15,94
8	6,28	23,86	25,10	95,43	20,71	26,92	12,26
9	8,16	32,02	32,63	128,06	26,92	35,00	9,43
10	10,60	42,62	42,42	170,48	35,00	45,49	7,25
11	13,76	56,41	55,14	225,62	45,49	59,14	5,58
12	17,92	74,33	71,69	297,31	59,14	76,88	4,29
13	23,30	97,63	93,19	390,50	76,88	99,95	3,30
14	30,30	127,91	121,15	511,65	99,95	129,93	2,54
15	39,37	167,29	157,50	669,15	129,93	168,91	1,95
16	51,19	218,47	204,74	873,90	168,91	219,59	1,50
17	66,54	285,01	266,17	1140,06	219,59	285,46	1,16
18	86,50	371,52	346,02	1486,07	285,46	371,10	0,89
19	112,46	483,97	449,82	1935,89	371,10	482,43	0,68
20	146,19	630,17	584,77	2520,66	482,43	627,16	0,53

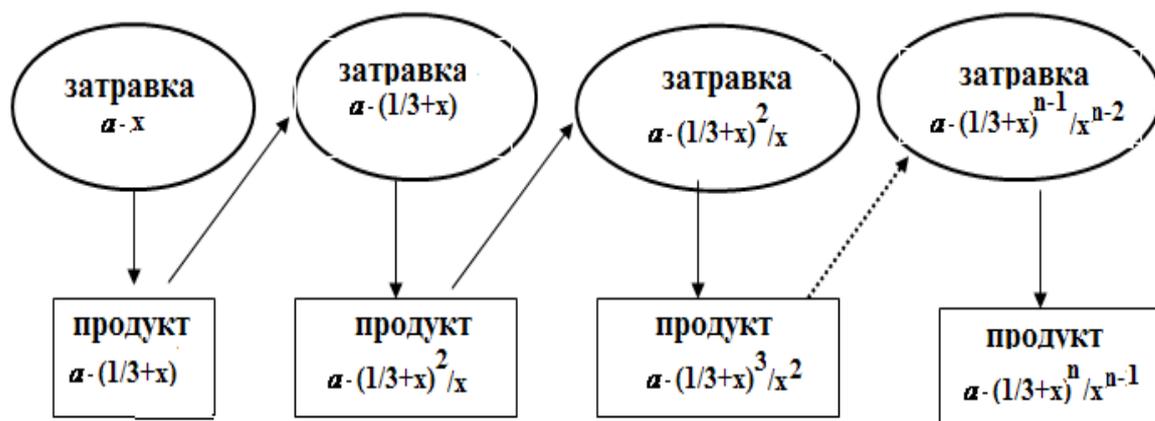


Рисунок 4.5. Диаграмма получения конечной продукции методом аутоиницирования, где (a - количество начального реагента в молях, $x=1+b/100$, b - избыток иницирующего реагента по отношению к a в процентах).

Таблица 4.7

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

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

Для подбора режима дозирования реагентов необходимо, кроме того, задать граничные условия синтеза: объем растворителя, количество и концентрацию синтезируемого AlH_3 , концентрацию и избыток AlH_3 при аутоиницировании.

На первом шаге (стадия инициирования) для каждых 3 моль LiH необходимо использовать 3.3 моля AlH_3 (10% избыток). Достижение каждого очередного шага ограничено временем и возможностями аппаратуры. Так, например, на 17 шаге запрограммировано получение около 300 моль продукта. В этом случае количество AlH_3 , взятое для инициирования, составляет всего чуть больше 1% полученной продукции на этом шаге (см. на 8-ой столбец таблицы 4.8), однако реализация такого процесса будет продолжительной. На втором шаге выход продукции составляет 5,6 моль, что превышает затраты на инициирование всего на 2,3 моль (или 70%) и поэтому неэкономично. Более подходящими являются средние шаги. Так, на 5-м шаге возврат продукта превышает первоначальное инициирование 3,76 раз (или первоначальное инициирование составляет 26% полученной продукции). На 8-м шаге запрограммировано получение 27,43 молей продукта, и первоначальное затрата на инициирование составляет всего 12%.

В зависимости от объема реактора и заданной концентрации AlH_3 может быть использовано больше или меньше реагентов, но обязательно кратное данным, приведенным в таблице 4.8.

На основе составленного нами модельного синтеза разработана принципиальная технологическая схема синтеза AlH_3 через LiH и $AlCl_3$ (рисунок 4.6).

Для получения AlH_3 на основе модельного синтеза и принципиальной схемы собрана лабораторная установка (рисунок 4.7) и осуществлен синтез гидрида алюминия.

Таблица 4.8

Программированный обобщенный расчет количества дозируемых реагентов в синтезе AlH_3 с аутоицированием. Для иницирования: 3.3 моль AlH_3 (12% к шагу 8; 1% к шагу 17)

№ шага	LiH на данном шаге, моль	Сумма LiH , моль	$AlCl_3$ на данном шаге, моль	Сумма $AlCl_3$, моль	Инициатор AlH_3 , моль	Продукт AlH_3 , моль	Затраты на иницирование, %
1	3.00	3.00	1.00	1.00	3.30	4.30	76.74
2	3.91	6.91	1.30	2.30	4.30	5.60	58.90
3	5.09	12.00	1.70	4.00	5.60	7.30	45.20
4	6.64	18.64	2.21	6.21	7.30	9.51	34.69
5	8.65	27.29	2.88	9.10	9.51	12.40	26.62
6	11.27	38.56	3.76	12.85	12.40	16.15	20.43
7	14.68	53.24	4.89	17.75	16.15	21.05	15.68
8	19.13	72.38	6.38	24.13	21.05	27.43	12.03
9	24.93	97.31	8.31	32.44	27.43	35.74	9.23
10	32.49	129.9	10.83	43.26	35.74	46.56	7.09
11	42.33	172.3	14.11	57.38	46.56	60.68	5.44
12	55.16	227.9	18.39	75.76	60.68	79.06	4.17
13	71.87	299.16	23.96	99.72	79.06	103.02	3.20
14	93.65	392.82	31.22	130.94	103.02	134.24	2.46
15	122.04	514.85	40.68	171.62	134.24	174.92	1.89
16	159.02	673.87	53.01	224.62	174.92	227.92	1.45
17	207.20	881.07	69.07	293.69	227.92	296.99	1.11
18	269.99	1151.06	90.00	383.69	296.99	386.99	0.85
19	351.81	1502.86	117.27	500.95	386.99	504.25	0.65
20	458.41	1961.28	152.80	653.76	504.25	657.06	0.50

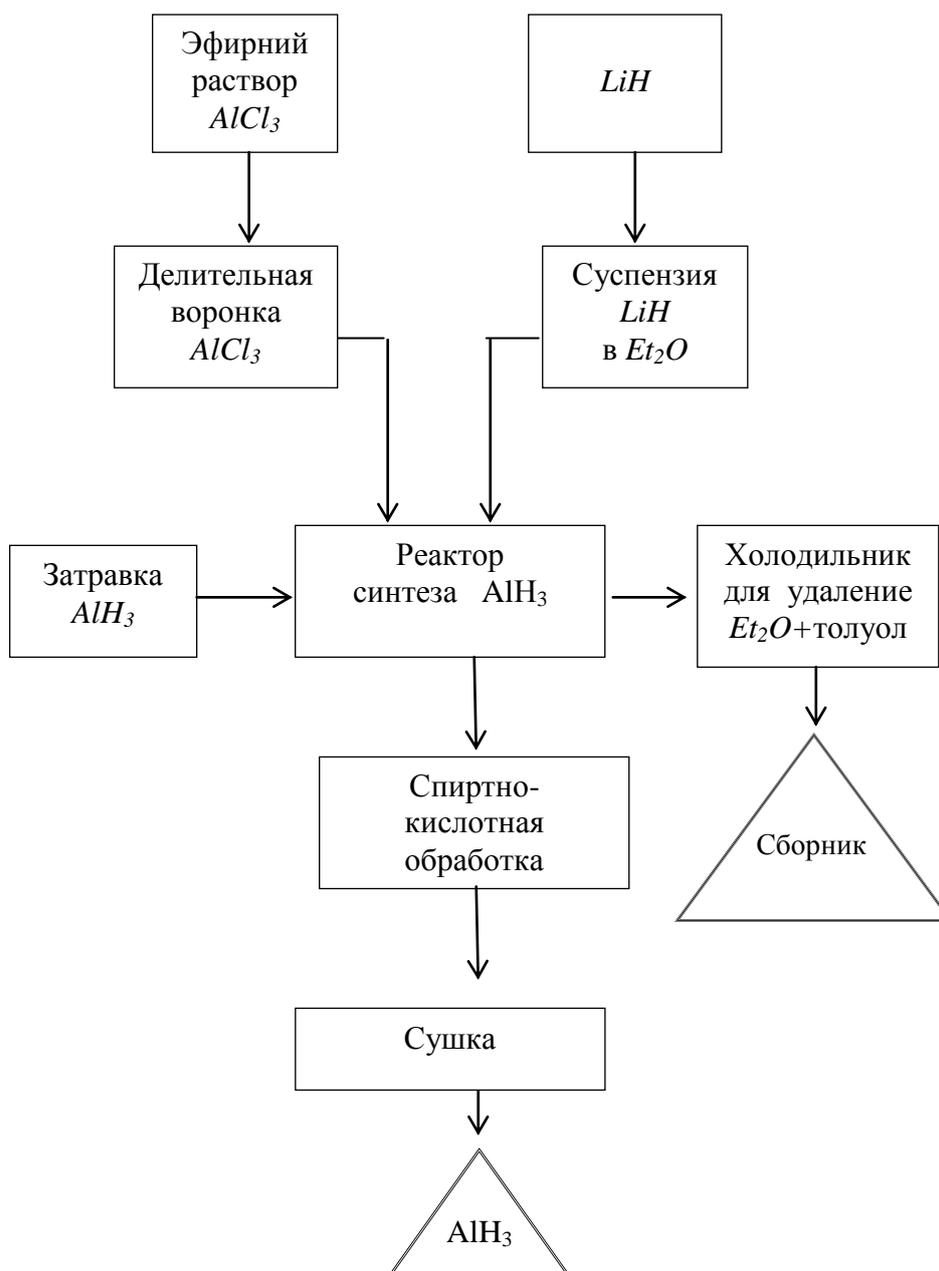


Рисунок 4.6. Принципиальная технологическая схема модельного синтеза гидрида алюминия.

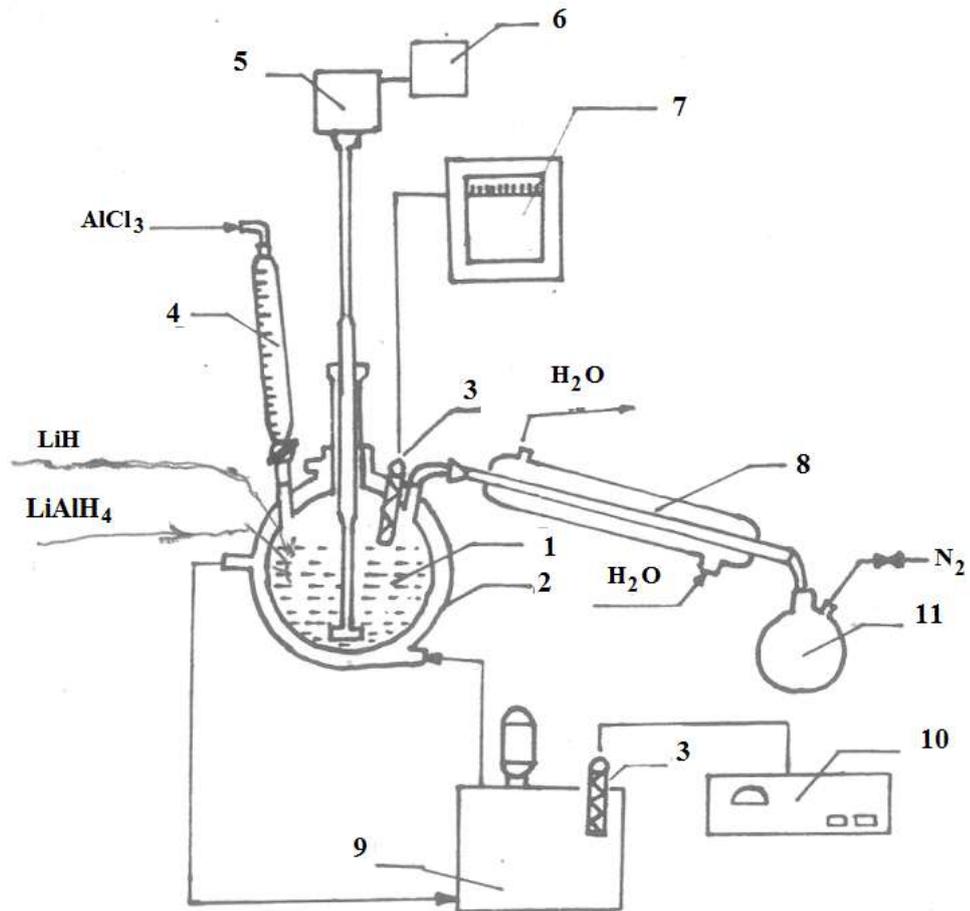


Рисунок 4.7 Лабораторная установка для получения AlH_3 на основе модельного синтеза.

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 - приемная колба.

4.7. Программированный синтез борогидридов лантаноидов с аутоиницированием

Комплексные борогидриды металлов $M^n(BH_4)_n$ находят широкое применение во многих областях современной химии и химической технологии. Они используются как источники водорода, активные восстановители и катализаторы в процессах полимеризации, превращения функциональных групп органических соединений. Значительная энергоемкость обуславливает возможность применения борогидридов металлов в качестве компонентов твердого ракетного топлива [1].

При построении изотермы растворимости систем $MBH_4 - Ln(BH_4)_3 - TГФ$ (где $M - Li, Na, Ln$ - лантаноиды иттриевой подгруппы, ТГФ – тетрагидрофуран) было установлено образование двойного комплексного борогидрида типа $MLn(BH_4)_4$ [6].

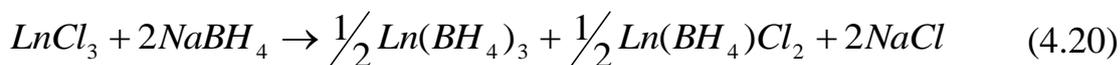
Основной способ синтеза борогидридов лантаноидов осуществляется обменной реакцией хлоридов лантаноидов (III) с $NaBH_4$ в среде ТГФ по уравнению:



При этом обнаружено образование двойного комплекса $NaLn(BH_4)_4$ при избытке $NaBH_4$ по сравнению со стехиометрическими соотношениями по уравнению

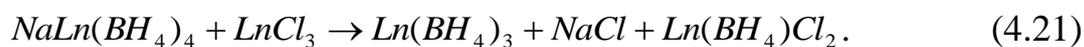


Исследования показали, что процесс (4.18) протекает по более сложному механизму при разделительном поочередном дозировании реагентов хлорида лантаноида и борогидрида натрия в среде реакции в стехиометрических количествах, с аутоиницированием реакции борогидридом лантаноида. Механизм процесса (4.18) можно изобразить таким образом. Первая стадия протекает по схеме:

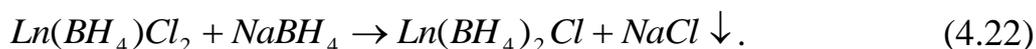


с образованием инициатора борогидрида лантаноида и удалением хлорида натрия.

Образующийся $Ln(BH_4)_3$ взаимодействует с $NaBH_4$ с образованием двойного комплексного гидрида $NaLn(BH_4)_4$ по реакции (4.19) и по сути является инициатором последующей реакции.



Образующийся $Ln(BH_4)Cl_2$ по реакциям (4.20) и (4.21) взаимодействует с последующей порцией $NaBH_4$ по схеме:



Образующийся в реакционной среде $Ln(BH_4)_2Cl$ вступает в обменную реакцию с $NaBH_4$ по схеме:



Такой ступенчатый процесс можно повторять до накопления в реакционной среде необходимой массы борогидрида лантаноида и может быть остановлен на любой стадии. При этом на первой стадии лишь часть исходных веществ (10%) вступают в реакцию (4.20), а основная – в ходе аутоинициирования.

Вычисление количеств дозируемых реагентов $LnCl_3$ и $NaBH_4$ на каждом шагу подчиняется стехиометрии процесса (4.18) и закономерно связанным полиномами, составленными нами, которые приведены в таблице 4.9.

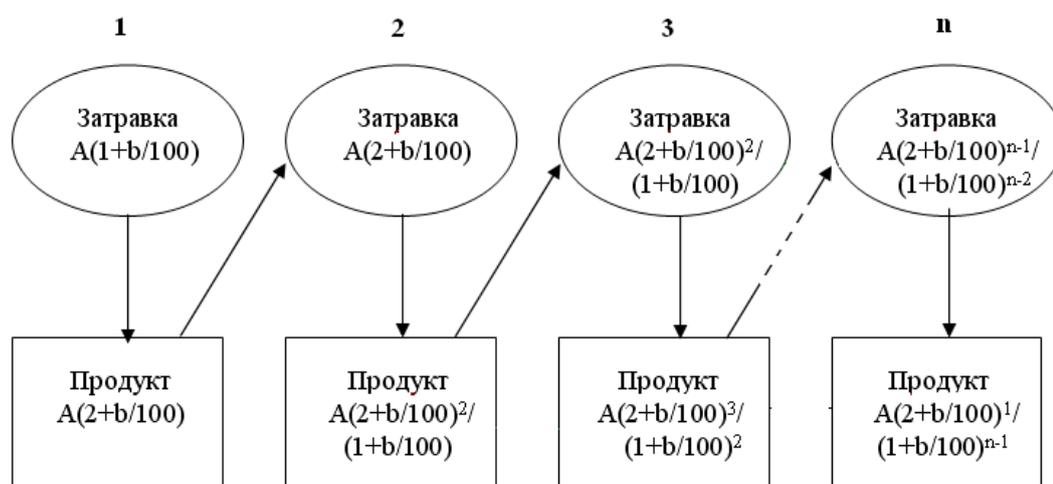


Рисунок 4.8. Диаграмма получения конечной продукции методом аутоинициирования.

На основании опорных данных, составляющих обобщенную математическую модель синтеза (рисунок 4.8), создана программа и рассчитано количество дозируемых реагентов до 20-и шагов (таблица 4.10). Представлен вариант, в котором процесс начинается от трех молей хлорида лантаноида при 10%-ном избытке $NaBH_4$ во время инициирования.

Для подбора режима дозирования реагентов необходимо также задать граничные условия синтеза: объем растворителя, количество и концентрацию синтезируемого $Ln(BH_4)_3$, концентрацию и избыток $Ln(BH_4)_3$ при аутоинициировании. Количество реагентов может измеряться только кратными соотношениями, приведенными в табл. 4.10.

Таблица 4.9

Полиномы моделирования синтеза $Ln(BH_4)_3$ с аутоиницированием
(обобщенная математическая модель синтеза)

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

Программированный обобщенный расчет количества реагентов в синтезе

 $Ln(BH_4)_3$ с аутоиницированием (для иницирования: 3.30 моль)

№	$NaBH_4$ на дан- ном шаге (моль)	Сумма $NaBH_4$ (моль)	$LnCl_3$ на дан- ном шаге (моль)	Сумма $LnCl_3$ (моль)	Инициатор $Ln(BH_4)_3$ (моль)	Продукт $Ln(BH_4)_3$ (моль)	Затраты на ини- ции- ро- вание, %
1.	3.00	9.00	3.00	3.00	3.30	6.30	52.38
2.	5.73	26.18	5.73	8.73	6.30	12.03	27.44
3.	10.93	58.98	10.93	19.66	12.03	22.96	14.37
4.	20.87	79.86	20.87	40.54	22.96	43.84	7.53
5.	39.85	199.41	39.85	80.39	43.84	83.69	3.94
6.	76.08	275.48	76.08	156.46	83.69	159.76	2.07
7.	145.24	711.20	145.24	301.70	159.76	305.00	1.08
8.	277.27	1543.02	277.27	578.97	305.00	582.27	0.57
9.	529.34	3131.04	529.34	1108.31	582.27	1111.61	0.30
10.	1010.56	6162.71	1010.56	2118.87	1111.61	2122.17	0.16
11.	1929.25	11950.44	1929.25	4048.11	2122.17	4051.41	0.08
12.	3683.10	22999.75	3683.10	77.31.22	4051.41	7734.52	0.04
13.	7031.38	44093.89	7031.38	14762.60	7734.52	14765.90	0.02
14.	28189.44	128662.22	28189.44	42952.04	14765.90	28189.44	0.01
15.	25626.76	205542.51	25626.77	51494.30	28189.44	53816.201	0.01
16.	48923.82	352313.99	48923.82	100418.12	53816.21	102740.03	0.003
17.	93400.02	632514.07	93400.03	193818.15	102740.03	196140.06	0.002
18.	178309.10	1167441.51	178309.15	372127.29	196140.06	374449.20	0.001
19.	340408.40	2188666.61	340408.37	712535.66	374449.20	714857.57	0.000
20.	649870.50	4138278.17	649870.52	1362406.18	714857.57	1364728.09	0.000

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа литературных сведений, посвященных синтезу, физико-химическим, термическим и термодинамическим свойствам комплексных боро- и алюмогидридов IA, IIA и IIIA подгрупп, в частности, лантаноидов, были составлены цель и задачи настоящей диссертационной работы.

Разработаны оптимальные способы синтеза простых и комплексных боро- и алюмогидридов металлов. Эти соединения являются ключевыми для синтеза разнообразных классов гидридных соединений. Подробно изучены термические и энергетические характеристики этих соединений. Однако до настоящего времени в литературе отсутствуют взаимосогласованные сведения о характере процесса термического разложения алюмогидридов лития и тяжёлых щелочных металлов – *Rb* и *Cs*.

Борогидриды большинства металлов, в частности переходных, синтезированы в сольватированном виде в среде органических растворителей донорного типа. Мало сведений о возможности получения несольватированных борогидридов лантаноидов. За исключением некоторых работ [157-159], очень мало сведений по синтезу алюмогидридов лантаноидов и их термодинамическим свойствам.

Проведен термодинамический анализ процесса получения и термического разложения бинарных гидридов. Обобщены термодинамические характеристики борогидридов, борогалогенидов, тетрагидридо-, гексагидридо- и тетрагалогенидов элементов IA и IIA подгрупп, также бинарных гидридов бора и алюминия. Проведён сравнительный анализ этих соединений, а также борогидридов бериллия и алюминия.

Анализ литературных сведений показывает, что в качестве критерия термодинамической устойчивости кристаллических соединений часто применяются величины их энтальпии или энергии Гиббса образования. В работах [197, 199, 200] на примере карборунда, карбидов титана и вольфрама показано, что величина энергии связи в этих соединениях обратно пропорциональна значениям вышеуказанных термодинамических характеристик. Показано, что

величина энергии связи в этих соединениях симбатно изменяется с изменениями их энергии сублимации.

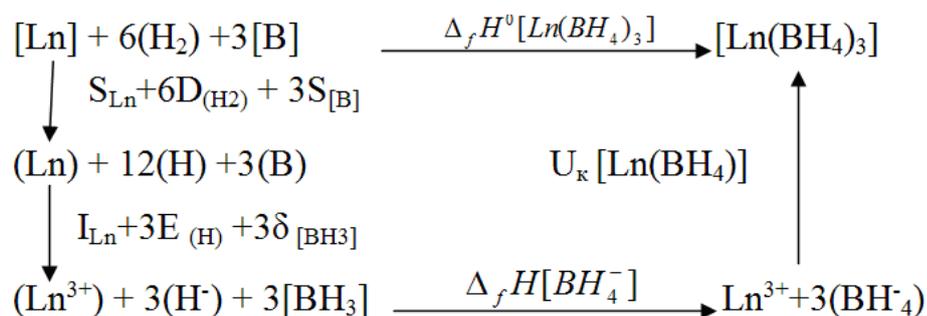
В данной работе по уравнению Капустинского (3.1) рассчитаны неизвестные в литературе величины энергии кристаллической решетки алюмогидридов лантаноидов, при допущении чисто полной модели связи в них.

По методу разностей между сходными соединениями, а именно боро- и алюмогидридами щелочных металлов, нами оценен термодимический радиус комплексного иона $[AlH_4]^-$, равный 0,29 нм.

Установлены закономерности изменения кристаллической решетки алюмогидридов лантаноидов от порядкового номера лантаноидных металлов.

Полуэмпирическим методом [205, 206] определены и/или уточнены величины энтальпии образования газообразных ионов лантаноидов и борогидридов лантаноидов, которые нужны для составления термодимического цикла Борна-Габера и расчета энергии кристаллической решетки борогидридов лантаноидов.

Расчёт энергии кристаллической решетки ($U_{кр}$) борогидридов лантаноидов произведён по составленному нами термодимическому циклу Борна-Габера:



Из этого цикла определено значение $U_{кр}$ по следующему уравнению:

$$\begin{aligned}
 U_{кр} [Ln(BH_4)_3] &= -\Delta_f H^0 [Ln(BH_4)_3] + S[Ln] + 6D(H_2) + 3S[B] + I(Ln) + \\
 &+ 3E(H) - 3\delta[BH_3] = -\Delta_f H^0 [Ln(BH_4)_3] + \{S[Ln] + I(Ln)\} + 6\left\{\frac{D}{2}(H_2) + E(H)\right\} + \\
 &+ 3S[B] - 3\delta[BH_3] = -\Delta_f H^0 [Ln(BH_4)_3] + \Delta_f H^0 (Ln^{3+}) + 3\Delta H(H^-) - 3\delta[BH_3] = \\
 &= -\Delta_f H^0 [Ln(BH_4)_3] + \Delta_f H^0 (Ln^{3+}) + 3\Delta_f H^0 (BH_4^-)
 \end{aligned}$$

Для сравнения результатов произведен расчет U_K борогидридов лантаноидов по полуэмпирическому методу Н.С.Полуэктова [207, 208] и уравнению Капустинского (3.1).

Подобраны оптимальные условия проведения синтеза борогидридов лантаноидов механохимическим методом, в центробежной и планетарной мельницах взаимодействием хлорида лантаноида (III) с борогидридом натрия в органическом растворителе. Физико-химическими и элементным методами анализа идентифицированы полученные борогидриды лантаноидов.

ВЫВОДЫ

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

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

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

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

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

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

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

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов: труды 8-ой Междунар. конф.–Украина, 2005.– 670 с.; 9-ой –2009.–1168 с.
2. Водородная обработка материалов: труды 4-ой Междунар. конф. «ВОМ-2004». – Донецк, ДонНТУ, 2004. – 568 с.
3. Гольцов, В.А. Вестник водородной энергетики и экологии / В.А. Гольцов, Т.Н. Везироглу, Л.Ф. Гольцова. – Украина: ДонНТУ, 2004. – 612 с.
4. Водородная экономика и водородная обработка материалов «ВОМ-2007»: труды 5-ой Междунар. конф. –Украина, 2007. –Ч.1, 2.–686 с.
5. Водород. Свойства, получение, хранение, транспортировка, применение // Справочник. – М.: Химия, 1989. – 672 с.
6. Химия неорганических гидридов: сб. науч. тр. / Отв. ред. Н.Т.Кузнецов. – М.: Наука, 1990. – 288 с.
7. Маккей, К. Водородные соединения металлов / В. Маккей. – М.: Мир, 1968. – 244 с.
8. Мирсаидов, У.М. Борогидриды переходных металлов / У.М. Мирсаидов, Т.Н. Дымова. – Душанбе: Дониш, 1985. – 125 с.
9. Мирсаидов, У.М. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики борогидридов металлов / У.М. Мирсаидов, Б.А. Гафуров, А. Бадалов. – Душанбе: Дониш, 2014. – 107 с.
10. XIV Международная Чугаевская конф. по координационной химии: тез. докл. – Россия, Суздаль, 2011. – 562 с.
11. XIV Международная конф. по термическому анализу и калориметрии в России (RTAS-2013): тез. докладов. – Россия, СПбГПУ, 2013. – 466 с.
12. Алексеева, О.К. Некоторые уроки развития химии гидридов металлов в свете проблем аккумуляирования водорода / О.К. Алексеева, Л.Н. Падурец, Н.Г. Паршин, А.Л. Шилов // Журнал неорган. химии. - 2007. -Т.52. -№1. -С.34-38.
13. Кругляков, Е.Н. Чем угрожает обществу лженаука? / Е.Н. Кругляков // Вестник РАН. -2004. –Т.74. -№1. –С.8-16.

14. Shilov, A.L. Volumetric effects and chemical bonding in hydrides of transition metals and their alloys / A.L. Shilov, L.N. Padurets // Russ. J. Inorg. Chem. Suppl. -2004. -V.49. -P.45-49.
15. Finholt, A.E. Lithium Aluminum Hydride, Aluminum Hydride and Lithium Gallium Hydride and some of their Applications in organic and Inorganic Chemistry / A.E. Finholt, A.S. Bond, H.J. Schlesinger // J. Chem. Soc. -1947. -№ 5. -P.1199.
16. Жигач, А.Ф. Химия гидридов / А.Ф. Жигач, Д.С. Стасинович. –Л.: Химия, 1969.
17. А.с. 144161 СССР. Способ получения гидрида алюминия / Л.И. Захаркин, В.В. Гавриленко (СССР), 1992.
18. Chizinsky, G. Non-solvated aluminum hydride / G. Chizinsky, G.G. Evans, T.P. Gibb, J.M. Rice // J. Am. Chem. Soc.. -1955. -V.77. -P.3164-3165.
19. Бакум, С.М. Способ получения гидрида алюминия / С.М. Бакум, С.Ф. Кузнецова, С.Т. Кузнецова // Журнал неорганической химии. -2010. –Т.55. -№12. – С.1942-1944.
20. Mirsaidov, U. Synthesis, properties and assimilation Method of Aluminum Hydride / U. Mirsaidov // NATO Security through Science Series- A Hydrogen Materials. Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials». -2007. -P.77-85.
21. Пат. 3801657 США. Прямая кристаллизация гидрида алюминия из смесей толуол-эфир / А. James. РЖХим. 1975. Бюл. № 5Л66 П; заявл. 15.01.69; опубл. 02.04.74.
22. Пат. 3810974 США. Получение гидрида алюминия. РЖХим. 1975. Бюл. № 7Л89 П; заявл. 05.05.64; опубл. 14.05.74.
23. Пат. 3819819 США. Гидрид алюминия в гексагональной или ромбической кристаллической форме / Н.Е. Matzek, D.F. Midland Musinski. РЖХим. 1975. Бюл. № 2Л69 П; заявл. 08.03.62; опубл. 25.06.74.
24. А.с. 87174 СССР. Способ получения AlH_3 / Б.М. Булычев, К.Н. Семененко, П.А. Стороженко, В.Н. Фокин, С.Д. Троицкая, В.П. Малышев, В.Н. Вербецкий.

25. А.с. 110094 СССР. Способ получения гидрида алюминия / Л.И. Захаркин, В.В. Гавриленко, А.И. Горбунов, Е.П. Безух и др. - 1977.
26. А.с. 109174 СССР. Способ получения AlH_3 / Б.М. Булычев, Р.В. Белик, А.Г. Бурлакова, В.Н. Вербецкий, П.А. Стороженко, К.Н. Семененко. - 1977.
27. А.с. 115857 СССР. Способ получения гидрида алюминия / Р.В. Белик, Г.И. Белик, С.А. Царьков, Н.В. Минова, В.В. Гавриленко, Л.И. Захаркин, А.М. Тапилин, И.С. Власова. - 1978.
28. А.с. 294306 СССР. Способ получения гидрида алюминия / У.М. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина, Л.С. Башилова, Т.Н. Дымова и др. - 1989.
29. А.с. 301558 СССР. Способ получения гидрида алюминия / Р.Ф. Гатина, Л.С. Башилова, Д.Г. Александров, Т.Н. Дымова, У.М. Мирсаидов. - 1989.
30. А.с. 276250 СССР. Способ получения гидрида алюминия/Т.Н. Дымова, Р.Ф.Гатина, У.М. Мирсаидов, Л.С. Башилова, В.В. Гидаспов и др. – 1988.
31. А.с. 289035 СССР. Способ получения гидрида алюминия / Р.Ф. Гатина, Т.Н. Дымова, У.М. Мирсаидов. – 1989.
32. А.с. 280941 СССР. Способ получения гидрида алюминия / Р.Ф. Гатина, Л.Ш. Базаров, Л.С. Башилова, У.М. Мирсаидов. – 1988.
33. А.с. 286725 СССР. Способ получения гидрида алюминия / У.М. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина, Л.С. Башилова, Т.Н. Дымова и др. - 1989.
34. А.с. 286800 СССР. Способ получения гидрида алюминия / Р.Ф. Гатина, У.М. Мирсаидов, Т.Н. Дымова, И.В. Синяк и др. -1989.
35. Мирсаидов, У.М. Синтез и свойства гидрида алюминия / У.М. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 2004. – 104 с.
36. Мирсаидов, У. Синтез, свойства и химические превращения бора и алюмогидридов элементов I-III групп: дис. ... д-ра хим. наук / Мирсаидов У. - М., 1985.
37. Пулатов, М.С. Синтез гидридных соединений алюминия, их реакции и физико-химические свойства: автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Пулатов М.С. - Ташкент, 1991.

38. Гатина, Р.Ф. Синтез и свойства гидридных соединений алюминия в одностадийном (совмещенном процессе): автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Гатина Р.Ф. - Ташкент, 1993. -278 с.
39. Термо- и фотоактивизация разложения гидрида алюминия / И.Е. Габис, Д.И. Елец, В.Г.Кузнецова и [др.] // Журнал физической химии. -2012. –Т.86. -№11. –С.1864-1870.
40. Семенов, К.Н. Дипольные моменты комплексных соединений гидрида алюминия / К.Н. Семенов, Б.М. Булычев, Н.А. Яковлева, В.В. Белов // Изв.АН СССР. Сер. хим. -1976. -№ 9. -С.1921-1923.
41. Булычев, Б.М.Прямой синтез несольватированного гидрида алюминия с участием кислот Льюиса и Бренстеда / Б.М. Булычев, В.Н. Вербецкий, П.А. Стороженов // Журнал неорганической химии. -2008. –Т.93. -№7. –С.1081-1086.
42. А.с. 98809 СССР. Способ получения гидрида алюминия / Б.М. Булычев, К.Н. Семенов, В.П. Вербецкий, Г.Н. Нечипоренко, В.В. Кедров, А.В. Раевский, Т.Н. Скворцов. – 1975.
43. Нечипоренко, Г.Н. Кинетика термического разложения гидридных соединений и композиций на их основе: дис. ... д-ра хим. наук/ Нечипоренко Г.Н. - М., 1974. - 470 с.
44. Turley, J.W. The crystal Structure of Aluminum Hydride / J.W. Turley, H.W. Ronn // Inorg. Chem. -1969. -V.8. -№1. -P.18-22.
45. Тайсумов, Х.А. Исследование в области гидрида алюминия: дис. ... канд. хим. наук / Тайсумов Х.А. - М., 1971. -162 с.
46. Sinke, G.C. Thermodynamic properties of Aluminum Hydride / G.C. Sinke, L.C. Walker, F.L. Oetting, D.R. Stull // J. Chem. Phys. -1967. -V.47. -№ 8. -P.2759-2761.
47. Крипичев, Е.П. Стандартная энтальпия образования гидрида алюминия / Е.П. Крипичев, Ю.И. Рубцов, Г.Б. Манелис // Журнал физической химии. -1977. -Т.45. -№6. -С. 1526-1527.
48. Claudy, P. Enthalpy de formation de AlH_3 – et AlH_3 / P. Claudy, B. Bornctot, J.M. Letoffe // Thermochim. Acta. -1978. -V.27. -№1-3. -P.205-211.

49. Щукарёв, С.А. Неорганическая химия: учеб. пособие для вузов / С.А. Щукарёв. –М.: Высшая школа, 1974. –Т.1, 2. -392 с.
50. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Я.А. Угай. – М.: Высшая школа, 2004. – 527 с.
51. Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов // Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 1981. – 679 с.
52. Коттон, Ф. Современная неорганическая химия. Химия непереходных элементов / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1969. –Ч.2. – 494 с.
53. Яцимирский, К.Б. О влияние виртуальных орбиталей атомов щелочных металлов и щёлочноземельных металлов на устойчивость их комплексов / К.Б. Яцимирский // Журнал неорганической химии. -1990. –Т.35. –Вып.3 –С.699-703.
54. Бадалов, А. Физико-химические свойства простых и комплексных гидридов элементов IA, IIA группы и PЗМ / А. Бадалов, М. Икрамов, У.М. Мирсаидов. - Душанбе: Дониш, 1994. – 196 с.
55. Бадалов, А. Термодинамика гидридов / А. Бадалов, У.М. Мирсаидов. - Душанбе, 1992. - 172 с.
56. Бадалов, А. Синтез, термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидридных соединений бора и алюминия: дис. ... д-ра хим. наук / Бадалов А. - Ташкент, 1992. – 370 с.
57. Мирсаидов, У.М. Аллюмогидриды металлов / У.М. Мирсаидов. –Душанбе: Дониш, 2004. –86 с.
58. Семененко, К.Н. О синтезе аллюмогидрида лития / К.Н. Семененко, Н.Я. Турова, Р.Н. Уразбаева // Журнал неорганической химии. -1960. –Т.5. -№2. – С.508-511.
59. Бакум, С.И. Синтез и свойства гидридоаллюминатов щелочных металлов: дис. ... канд. хим. наук / Бакум С.И. – М., 1970. – 161 с.
60. Архипов, С.М. О взаимодействии гидроаллюмината лития с $AlCl_3$ в среде эфира / С.М. Архипов, В.И. Михеева // Журнал неорганической химии. -1966. – Т.11. –С.2006.

61. Михеева, В.И. О термическом разложении гидроалюмината лития / В.И. Михеева, С.М. Архипов // Журнал неорганической химии. -1967. –Т.12. -№8. – С.2025-2027.
62. Sclar, N. The Crystal Structure of Lithium Aluminum Hydride / N. Sclar, B. Post // Inorg. Chem. -1967. –V.6. -№4. –P.669-671.
63. Bonnetot, B. Lithium Hydroaluminate LiAlH_4 and Hexahydroaluminate Li_3AlH_6 : Molar Heat Capacity and Thermodynamic Properties from 10 to 300 R / B. Bonnetot, P. Claudy, M. Diot, J.M. Letoffe // J. Chem. Thermodyn. -1979. - V.11. - P.1179-1202.
64. Bonnetot, B. Sodium tetrahydridoaluminate NaAlH_4 and Na_3AlH_6 . Molar Heat Capacity and Thermodynamic properties from 10 to 300K/J.M.Letoffe// J. Chem. Thermodyn. -1980. - V.12. -P.249-253.
65. Бакулина, В.М. Рентгенографическое исследование гидридоалюминатов калия и натрия / В.М. Бакулина, С.И. Бакум, Т.Н. Дымова // Журнал неорганической химии. -1968. –Т.13. –Вып.5. –С.1288.
66. Garner, W.E. The thermal decomposition of lithium aluminum hydride / W.E. Garner, E.V. Haycock // Proc. roy. Soc., ser. mathem., phys. Sci. -1952. –V.211. - №1106. –P.335.
67. Михеева, В.И. О термическом разложении алюмогидрида лития / В.И. Михеева, М.С. Селивохина, О.Н. Крюкова // Доклады АН СССР. -1956. –Т.109. - №3. –С.439.
68. Block, J. The thermal decomposition of lithium aluminum hydride / J. Block, A.P. Gray // Inorg. Chem.. -1965. –V.4. -№3. –P.304.
69. Михеева, В.И. О термическом разложении гидридоалюмината лития / В.И. Михеева, С.М. Архипов // Журнал неорганической химии. -1967. –Т.12. – Вып.8. –С.2025.
70. Дымова, Т.Н. О термической устойчивости алюмогидрида натрия / Т.Н. Дымова, Н.Г. Елисеева, М.С. Селивохина // Доклады АН СССР. - 1963. –Т.148. - №3. –С.589.

71. Дымова, Т.Н. О термической устойчивости алюмогидрида калия / Т.Н. Дымова, М.С. Селивохина, Н.Г. Елисеева // Доклады АН СССР. - 1963. –Т.153. - №6. –С.1330.
72. Михеева, В.И. О термическом разложении гидридоалюмината лития / В.И. Михеева, С.М. Архипов // Журнал неорганической химии. -1967. –Т.12. – Вып.8. –С.2025.
73. McCarty, M.Jr. Thermal decomposition of Li_3AlH_4 / M.Jr. McCarty, J.N. Maycock, V.J.Rai. Verneker // J. Phys. Chem. -1968. -V.72. -№12. –Р.4009.
74. Дымова, Т.Н. О термическом разложении гидридоалюминатов натрия и калия / Т.Н. Дымова, С.И. Бакум // Журнал неорганической химии. -1969. –Т.14. – Вып.12. –С.3190.
75. Кузнецов, В.А. Термическое разложение тетрагидридоалюминатов натрия / В.А. Кузнецов, Н.Д. Голубева, К.Н. Семенов // Доклады АН СССР. -1972. – Т.205. -№3. –С.589.
76. Dilts, J.A. The Study of the thermal decomposition of complex metal hydride / J.A. Dilts, E.C. Ashby // Inorg. Chem. -1972. –V.11. -№6. –Р.1230.
77. Дымова, Т.Н. Фазовые состояния алюмогидридов щелочных металлов / Т.Н. Дымова, С.И. Бакум, У. Мирсаидов // Доклады АН СССР. -1974. –Т.216. -№1. –С.87.
78. Кузнецов, В.А. К вопросу о термическом поведении тетра- и гексагидридоалюминатов натрия / В.А. Кузнецов, Н.Д. Голубева, К.Н. Семенов // Журнал неорганической химии. -1974. –Т.19. –Вып.5. –С. 1230.
79. Термическое разложение тетрагидридоалюминатов щелочных металлов / Г.А. Осипов, М.С. Беляева, Г.К. Клименко и [др.] // Кинетика и катализ. -1970. – Т.11. –Вып.4. –С.901-905.
80. Дымова, Т.Н. Давление диссоциации $NaAlH_4$ и Na_3AlH_6 / Т.Н. Дымова, Ю.М. Дергачев, В.А. Соколов, Н.А. Гречаная // Доклады АН СССР. -1975. –Т.224. - №3. –С.591.
81. Brachet, I.G. Structure and properties of lithium hydroaluminates. III. Thermal differential analysis and isothermal decomposition (70 and 130°C) of lithium tetrahy-

- droaluminate / I.G. Brachet, J.J. Etienne, Mayet, J. Trachet // Bull. Soc. Chim. – France. -1970. –V.11. –P.3799.
82. Ehrlich, R. The chemists of alone. A new complex lithium aluminum hydride / R. Ehrlich, A.R. Yong, G.R.J. Dvorak, P. Shapiro // J. Amer. Chem. Soc. -1966. – V.88. -№4. –P.858.
83. Etienne, J.J. Structure and properties of lithium hydroaluminates. I. Generalites and experimental techniques / J.J. Etienne, J.C. Marchon, J. Mayet, J. Trachet // Bull. Soc. Chim. – France. -1970. –V.11. –P.3786.
84. Термическое разложение тетра- и гексагидридоалюмината лития / А.Б. Бадалов, С.Е. Орехова, Г.И. Новиков и [др.] // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. - 1991. -№5. –С.47-51.
85. Бакум, С.И. Термолиз $CsAlH_4$ / С.И. Бакум, С.Ф. Кузнецова, В.П. Тарасов // Журнал неорганической химии. -2013. –Т.58. -№12. –С.1657-1659.
86. Pleser, J. On synthesis and properties of magnesium aluminum hydride / J. Pleser, S. Hermanek // Coll. Czech Chem. Comm. -1966. –V.31. -№8. –P.3060.
87. Glaudy, P. Preparation et proprieties physico-chimiques de l'alanate de magnesium - $Mg(AlH_4)_2$ / P. Glaudy, B. Bonneton, J.N. Letoffe // J. Thernanal. -1979. –V.15. - №1. –P.119.
88. Булычев, Б.М. Синтез и исследование комплексных соединений алюмогидрида магния / Б.М. Булычев, К.Н. Семенов, К.Б. Бицаев // Координационная химия. -1978. –Т.4. –Вып.3. –С.374.
89. Дымова, Т.Н. Взаимодействие $NaAlH_4$ с $CaCl_2$ и некоторые свойства гидридоалюминатов кальция – $Ca(AlH_4)_2$ / Т.Н. Дымова, М. Мухидинов, Н.Г. Елисеева // Журнал неорганической химии. -1970. –Т.15. –Вып.9. –С.2318.
90. Гавриленко, В.В. О синтезе алюмогидридов кальция, стронция и бария / В.В. Гавриленко, Ю.И. Караксин, Л.И. Захаркин // Журнал общей химии. -1972. – Т.42. –Вып.7. –С.1564.
91. Мирсаидов, У. Получение алюмогидрида кальция в среде тетрагидрофурана и диглима / У. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина, А. Бадалов, А.Р. Курбанов // Доклады АН Тадж. ССР. -1980. –Т.23. -№8. –С.442.

92. Исломова, М.С. термическая устойчивость и термодинамические характеристики алюмогидридов элементов ПА группы: дис. ... канд. хим. наук / Исломова М.С. – Душанбе, 2000. -135 с.
93. Икромов, М. Синтез и термическое разложение алюмогидрида магния / М. Икромов, М.С. Исломова, А.Б. Бадалов // Вестник ТГНУ. Сер. естествоведение. -1997. -№5. -С.27-29.
94. Исломова, М.С. Синтез и термолиз сольватированных алюмогидридов стронция / М.С. Исломова, М. Икромов, А.Б. Бадалов // Вестник ТГНУ. Сер. естествоведения. -1998. -№6. -С.34-39.
95. Икромов, М. Исследования процессов десольватации. Термического разложения и термодинамических свойств алюмогидридов магния / М. Икромов, М.С. Исломова, Д.Т. Исоев, А.Б. Бадалов // Доклады АН Республики Таджикистан. -1997. -Т. 32. №11-12. -С.22-26.
96. Михайлов, Б.М. Химия бороводородов / Б.М. Михайлов. –М.: Наука, 1967. – 520 с.
97. Хайош, А. Комплексные гидриды в неорганической химии / А. Хайош. –Л.: Химия. 1971. – 624 с.
98. Мальцева, Н.Н. Борогидрид натрия. Свойства и применение / Н.Н. Мальцева, В.С. Хаин. –М.: Наука, 1985. – 207 с.
99. Jensen, E.N. A Study of sodium borohydride / E.N. Jensen. –Copenhagen, 1954. - 219 p.
100. Adams, R.M. Boron, metallo-boron compounds and boranes / R.M. Adams. –N.Y. etc.: Intersci. Publ., 1964. – 692 p.
101. Boron hydride chemistry / E.L. Mietterties, W.N. Lipscomb, A.G. Shore et. [all.]. – N.Y. etc.: Acad Press., 1975. – 532 p.
102. James, B.D. Metal tetraborates / B.D. James, M.G. Wallbridge // Progr. Inorg. Chem. -1970. –V.11. –P.101-231.
103. Stock, A. Hydrides of boron and Silicon / A. Stock. - Ithaca. –N.Y.: Cornell Univ.Press. -1933. – 250 p.

104. Мирсаидов, У. Борогидриды переходных металлов / У. Мирсаидов, Т.Н. Дымова. – Душанбе: Дониш, 1985. – 124 с.
105. Woodward, L.A. Raman effect of the Borohydride Ion in Leagued Ammonia / L.A. Woodward, H.L. Roberts // J. Chem. Soc. -1956. –P.1170-1172.
106. Soldate, A.M. Crystal structure of sodium borohydride / A.M. Soldate // J. Chem. Soc. -1947. –P.987-988.
107. Abrahams, S.C. The lattice constants of the alkali borohydrides and low-temperature phase of sodium borohydride / S.C. Abrahams, J. Kalnajs // J. Chem. Phys. -1954. -V.22. -P.987-988.
108. Семеновко, К.Н. О взаимодействии натрия с борогидридами калия и лития / К.Н. Семеновко, А.Н. Чавгун, В.Н. Суворов // Журнал неорганической химии. -1971. –Т.16. –С.513-516.
109. Smith, H.W. Single-Crystal x-ray diffraction Study of M-Diborane / H.W. Smith, W.N. Lipscomb // J. Chem. Phys. -1965. -№3. -P.1060-1064.
110. Marynic, F.S. Crystal structure of Beryllium borohydride / F.S. Marynic, W.N. Lipscomb // Inorg. Chem. -1972. –V.11. - №4. –P.820-823.
111. Schlesinger, H.I. Metallo-borohydrides. 3. Lithium borohydride / H.I. Schlesinger, H.C. Brown // J. Amer. Chem. Soc. -1940. –V.62. –P.3429.
112. Adams, R.M. Boron, metal-boron compounds and boranes / R.M. Adams, A.R. Sindle. – N.Y. –London-Sidney: Interscie. Publ., 1964. -765 p.
113. Реднева, Е.М. Термическая устойчивость борогидрида лития / Е.М. Реднева, В.Н. Алпатова, В.И. // Журнал неорганической химии. -1964. –Т.9. –Вып.6. –С.1519.
114. Стасиневич, Д.С. Термографическое исследование борогидридов щелочных металлов и магния / Д.С. Стасиневич, Г.А. Егоренко // Журнал неорганической химии. -1968. –Т.13. –Вып.2. –С.654.
115. Schlesinger, H.I. Reactions of diborane with alkali metal hydrides and their addition compounds, new synthesis of borohydrides sodium and potassium borohydrides / H.I. Schlesinger, H.C. Brown, H.R. Hoestra, L.R. Rapp // J. Amer. Chem. Soc. -1953. –V.75. -№1. –P.199.

116. Стасиневич, Д.С. Термографическое исследование системы гидридоборат натрия – гидрид натрия / Д.С. Стасиневич, Г.А. Егоренков, Г.М. Гнедина // Доклады АН СССР. -1966. –Т.168. –Вып.3. –С. 610.
117. Дымова, Т.Н. Термографическое изучение гидридобората натрия и некоторых родственных веществ / Т.Н. Дымова, Н.Г. Елисеева, В.И. Михеева // Журнал неорганической химии. -1967. –Т.12. –Вып.9. –С.2319.
118. Михеева, В.И. Борогидриды рубидия и цезия / В.И. Михеева, С.Н. Архипов // Журнал неорганической химии. -1966. –Т.11. –Вып.7. –С.1506.
119. Икромов, М. Термическая устойчивость борогидридов некоторых щелочных металлов / М. Икромов, У. Мирсаидов, А. Бадалов // Рукопись деп. в ВИНТИ 17.07.91. №2510-В91. Деп. в Изв. АН Тадж.ССР. – Душанбе. -9с.
120. Термодинамические свойства тетра- и гексагидроалюминатов натрия / В.Н. Глыбин, Г.И. Новиков, У. Мирсаидов и [др.] // Доклады АН ТаджССР. -1991. -Т.34. -№11. -С.52-54.
121. Икромов, М. Термическая устойчивость и термодинамические свойства борогидрида лития / М. Икромов, У. Мирсаидов, А. Бадалов // Доклады АН Тадж. ССР. -1991. -Т.34. -№12. -С.28-30.
122. Икрамов, М. Термическое разложение борогидридов натрия и калия / М. Икрамов, У. Мирсаидов, И.Б. Шаймурадов, А. Бадалов // Рукопись деп. в ВИНТИ 10.10.91. №3880-В91. - 15с.
123. Бадалов, А. Термодинамические характеристики борогидрида калия / А. Бадалов, М. Икрамов, А. Курбонбеков // Доклады АН Тадж. ССР. -1992. -Т.35. -№1. -С.30-33.
124. Бадалов, А. Термическое разложение и термодинамические характеристики борогидрида натрия / А. Бадалов, М. Икромов, У. Мирсаидов. - В кн.: Координационные соединения и аспекты их применения. – Душанбе: ТГУ, 1991. - С.47-54.
125. Мирсаидов, У. Термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов лития, натрия и калия / У. Мирсаидов, М. Икрамов, А. Бадалов. -

- В кн.: Координационные соединения и аспекты их применения. – Душанбе: ТГУ, 1991. -С.42-46.
126. Бадалов, А. Термическая устойчивость и термодинамические свойства борогидрида лития / А. Бадалов, М. Икрамов // Доклады АН Республики Таджикистан. -1996. -Т.39. -№1-2. -С.22-25.
127. Бадалов, А. Термическая устойчивость борогидрида кальция / А. Бадалов, А. Хаитов, А. Курбонбеков, М. Икрамов: сборник научных трудов «Вопросы физико-химических свойств веществ». - Вып.1 – Душанбе: ТГУ, 1992. -С.25-28.
128. Бадалов, А. Синтез и термическая устойчивость тетрагидрофураната борогидрида магния / А. Бадалов, А. Хаитов. М. Икрамов, Я. Самиев. - В кн.: «Координационные соединения и аспекты их применения». – Душанбе: ТГУ; сб. науч. трудов. – 1993. -Вып.2. -Ч.2. -С.38-41.
129. Бадалов, А. Термическая десольватация и разложение тетрагидрофураната борогидридов стронция / А. Бадалов, А. Хаитов, У. Мирсаидов, К. Назаров. - В кн.: «Координационные соединения и аспекты их применения». – Душанбе: ТГУ; сб. науч. трудов. – 1993. -Вып.2. -Ч.1. -С.49-53.
130. Мирсаидов, У. Термодинамические характеристики процесса разложения и индивидуальных борогидридов кальция и стронция / У. Мирсаидов, А. Бадалов, А. Хаитов, М. Икрамов // Международная научно-практическая конф. ДГПУ им. К.Джураева; тез. докладов. - Душанбе, 28-30 октября. – 1993. - С.62.
131. Курбанов, А.Р. Десольватация и разложение борогидрида кальция / А.Р. Курбанов, У. Мирсаидов, А. Бадалов, А. Хаитов: тезисы Международной конф. «Координационные соединения и аспекты их применения», Душанбе, 20-22.11.96 г. -Душанбе: Сино. -1996. -С.37.
132. Термическая десольватация и разложение тетрагидрофуранатов борогидридов магния, кальция и стронция / А. Бадалов, А.Р. Курбанов, А. Хаитов и [др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -1995. -Т.38. -№3,4. -С.31-35.

133. Smith, M.B. Heats and free energies of formation of the alkali aluminum hydrides and of cesium hydride. Heat of aluminum chloride in hydrochloric acid / M.B. Smith, G.E. Bass // *J. Chem. Engn. Data.* -1963. -V.8. -№3. -P.342.
134. Кузнецов, В.А. Оценка стандартных энтальпий и изобарных потенциалов образования некоторых комплексных гидридов / В.А. Кузнецов, Т.Н. Дымова // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* -1971. -№2. -С.260.
135. Каганюк, Д.С. К вопросу о расчёте энергетики кристаллических борогидридов щелочных металлов / Д.С. Каганюк // *Журнал неорганической химии.* -1977. -Т.22. -Вып.8. -С.2305.
136. Davis, W.D. The heats of formation of sodium borohydride, lithium borohydride and lithium hydride / W.D. Davis, L.S. Mason, G. Stegeman // *J. Amer. Chem. Soc.* -1949. -V.71. -№8. -P.2775.
137. Johnston, H.L. Low temperature heat capacities of inorganic solids. 14. Heat capacity of sodium of sodium borohydride from 15-300 K / H.L. Johnston, N.C. Hallett // *J. Amer. Chem. Soc.* -1953. -V.75. -№5. -P.1467.
138. Stockmayer, W.H. Thermodynamic properties of sodium borohydride and aqueous borohydride ion / W.H. Stockmayer, D.W.M. Rice, C.C. Stephenson // *J. Amer. Chem. Soc.* -1955. -V.77. -№6. -P.1980.
139. Hallett, N.C. Low temperature heat capacities of inorganic solids. 13. Heat capacity of lithium borohydride / N.C. Hallett, H.L. Johnson // *J. Amer. Chem. Soc.* -1953. -V.75. -№5. -P.1496.
140. Abraham, S.C. The lattice constants of the alkali borohydrides and low-temperature phase of sodium borohydride / S.C. Abraham, J. Kalnajs // *J. Chem. Phys.* -1954. -V.22. -№2. -P.434.
141. New developments in the Chemistry of diborane and the borohydrides. 1. General summary / H.I. Schlesinger, H.C. Brown, S.C. Abraham et. [all.] // *J. Amer. Chem. Soc.* -1953. -V.75. -№1. -P.186.
142. Altshuller, A.P. Lattice energies and related thermodynamic properties of the alkali metal borohydrides and of the borohydride ion / A.P. Altshuller // *J. Amer. Chem. Soc.* -1955. -V.77. -№10. -P.5455.

143. Davis, R.E. On the nature of Stock's hydroborate / R.E. Davis, J.A. Gottbrath // Chem. and Industry. -1961. -V.48. –P.1961.
144. Бадалов, А. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики алюмогидридов щелочных металлов / А. Бадалов, М. Икрамов, Б. Гафуров, З. Гайбуллаева // Вторая Международная конф. «ВОМ-98». – Донецк: ДонГТУ, 1998. –С.111.
145. Бадалов, А. Термическая устойчивость и термодинамические свойства алюмогидридов кальция / А. Бадалов, М. Исломов, М. Икрамов, М.С. Пулатов // Вторая Международная конф. «ВОМ-98». – Донецк: ДонГТУ, 1998. – С.112.
146. Бадалов, А. Термическое разложение и термодинамические свойства борогидридов щелочных металлов / А. Бадалов, М. Икрамов, Б.А. Гафуров, М. Исломов // Вторая Международная конф. «ВОМ-98». – Донецк: ДонГТУ, 1998. –С.113.
147. Икрамов, М. Термолиз и термодинамические свойства тетра- и гексагидридоалюминатов и гидрида магния / М. Икрамов, М. Исломов, Ш. Нурутдинов // Вестник ТГНУ. -1998. -№6. –С.2.
148. Бадалов, А. Исследование процессов десольватации и термического разложения и термодинамические свойства алюмогидридов магния / А. Бадалов, М. Икрамов, М. Исломов, Д.Т. Исоев // Доклады АН Республики Таджикистан. – 1997. - №11,12. -С.22-26.
149. Термодинамические свойства координационных боро- и алюмогидридных соединений элементов IA-IIIА периодической системы / А. Бадалов, М. Икрамов, М. Исломов и [др.]: Межвузов. сб. науч. трудов «Координационные соединения и аспекты их применения», ТГНУ. -1999. -№3. -С.62-65.
150. Бадалов, А. Термические и термодинамические характеристики тетра- и гексагидроалюминатов и тетрагидроборатов рубидия и цезия / А. Бадалов, М. Икрамов, Б. Гафуров, Д.Т. Исоев // Международная конференция «Благородные и редкие металлы»; тез. докладов. -Донецк, сентябрь, 2000. –С.1.

151. Бадалов, А. Термодинамические характеристики процессов десольватации и термического разложения борогидридов / А. Бадалов, Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, М.С. Исламова: материалы XVI Международной конф. по химической термодинамике в России. - Суздаль, 1-6 июля 2007.
152. Бадалов, А. Энергетические характеристики комплексных борогидридов металлов / А. Бадалов, Д.Х. Насруллаева, Б.А. Гафуров, Х. Насруллоев: материалы Республиканской научно-практической конф. «Проблемы современной координационной химии». - Душанбе, ТНУ, 13.01-14.01.2011. -С.43-44.
153. Бадалов, А. Термодинамические и энергетические характеристики тетрагидridoалюмината стронция / А. Бадалов, Д.Т. Исоев: материалы 8-ой Международной теплофизической школы. – Таджикистан. Душанбе, 8-13 октября 2012. -С.123-127.
154. Гафуров, Б.А. Термическая устойчивость и термодинамические свойства тристетрагидрофуранатов борогидридов магния, кальция и стронция / Б.А. Гафуров, А. Бадалов, М. Икрамов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -1996. -Т.39. -№1-2. -С.55-57.
155. Бадалов, А. Термический анализ, разложение и энергетические характеристики тетрагидроалюмината стронция / А. Бадалов, Д.Т. Исоев, Х.Х. Назаров: труды XIV Международной конф. по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-13). –СПб: СПбГПУ, 23-28 сентября 2013. -С.370-371.
156. Бадалов, А. Закономерности в изменениях термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов / А. Бадалов, Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов и [др.]: труды XIV Международной конф. по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-13). –СПб: СПбГПУ, 23-28 сентября 2013. -С.54.
157. Aurby, J. Sur la de l' hydride double d'aluminium et de cerium / J.Aurby, G.Monnier // Bull. Soc. Chim. -France, 1954. -F.9. -P.1037.
158. Михеева, В.И. О гидридах церия /В.И. Михеева, М.Е. Кост // Журнал неорганической химии, 1958. -Т.3. -С.260-262.
159. Кост, М.Е. Получение гидridoалюмината иттрия / М.Е. Кост, А.И. Голованова // Журнал неорганической химии, 1977. -Т.22. -№3. -С.832-833.

160. Пулатов, М.С. Алюмо-борогидриды редкоземельных металлов/ М.С.Пулатов, В.К. Маруфи, А. Бадалов, У.М. Мирсаидов. – Душанбе, 1990. - 38 с. - Деп. в ВИНТИ Ред. ж. Изв. АН Тадж. ССР. Сер. физ.-мат., хим. и геол. наук, 03.04.1990, с.1766-1790.
161. Пулатов, М.С. Получение алюмогидрида редкоземельных металлов/ Пулатов М.С., Маруфи В.К., Алиханова Т.Х., Бадалов А. // Доклады АН Тадж. ССР, 1990. -Т.33. -№7. -С.457-460.
162. Гафуров, Б.А. Синтез некоторых алюмогидридов лантаноидов/ Гафуров Б.А., Бадалов А., Саидов В.Я., Хакёров И.З. Синтез некоторых алюмогидридов лантаноидов // Материалы VI Нумановских чтений. – Душанбе, 2009. – С.41-42.
163. Гафуров, Б.А. Синтез алюмогидридов редкоземельных металлов / Гафуров Б.А., Бадалов А., Саидов В.Я., Хакёров И.З. // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современных проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе, 2009. – С.30.
164. Крешков А.П. Основы аналитической химии, т. I, II, III- Москва: Химия, 1970.- 456,471с.
165. Мирсаидов У.М. Борогидриды металлов.–Душанбе: Дониш, 2004. -140 с.
Мирсаидов У., Шаймуродов И.Б., Хикматов М. Рентгенографические исследования тристетрагидрофуранатов тетраборатов лантана, неодима и лютеция // Журнал неорганической химии, 1986. – Т.3. -Вып.5. –С.1321-1323.
166. Курбонбеков, А. Синтез, свойства тетрагидроборатов редкоземельных металлов и комплексов на их основе: дис. ... д-ра хим. наук / Курбонбеков А. – Душанбе, 2000.
167. Segal, B.C. Transition Metal Hydroborate Complexes. Crystal and Molecular Structure of Tris(tetrahydroborato)tris(tetrahydrofuran)yttrium (III) / B.C. Segal, S.J. Lippard // Inorg.Chem. -1978. -V.17. -№4. -P.844-850.
168. Кристаллическая структура тетрагидрофураната борогидрида лантана (III) $[La(n^3-H_2BH)_2 \cdot 5C_4H_8O][La(n^2-H_2BH_2)_2 (n^3-H_3BH_2)_2 \cdot C_4H_3O]$ / Б.К. Бельский,

- Л.Н. Соболев, Б.М. Булычев и [др.] // Координационная химия. -1990. -Т.16. -№12. -С.1693-1697.
169. Лобковский, Э.Б. Рентгеноструктурные исследования кристаллов тетрагидрофураната борогидрида скандия / Э.Б. Лобковский, С.Е. Кравченко, К.Н. Семенов // Журнал структурной химии. -1977. -Т.18. -№2. -С.389-391.
170. Шаймуродов, И.Б. Рентгенографические исследования гидрозинатов тетрагидроборатов лантана, гадолия и лютеция / И.Б. Шаймуродов, А. Курбонбеков, Т.Х. Алиханова, У.М. Мирсаидов // Изв. АН ТаджССР. -1991. -№1. -С.32-36.
171. Бадалов, А. Термическая десольватация и разложение тетрагидрофуранатов тетрагидроборатов лантана / А. Бадалов, М. Хикматов, У.М. Мирсаидов // Журнал неорганической химии. -1987. -Т.32. - № 4. -С.880-882.
172. Шаймуродов, И.Б. О некоторых свойствах тетрагидрофуранатов тетрагидроборатов самария, гадолия, эрбия и иттербия / И.Б. Шаймуродов, У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, В.К. Маруфи // Журнал неорганической химии. -1991. -Т.36. -№ 5. -С.1353.
173. Термодинамическая характеристика борогидридов лантана и неодима / У.М. Мирсаидов, А. Бадалов и [др.] // Журнал физической химии. -1991. -Т.65. -№ 11. -С.2914-2919.
174. Исоев, Д.Т. Термодинамические и энергетические характеристики комплексных боро- и алюмогидридов элементов IА и IIА групп: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Исоев Д.Т. - Душанбе, 2000. -23 с.
175. Бадалов, А. и др. Термическая устойчивость и термодинамические свойства тетрагидридоборатов гадолия / А. Бадалов, У.М. Мирсаидов, В.К. Маруфи // Координационная химия. -1992. -Т.18. -Вып.3. -С.337-341.
176. Бадалов, А. Термодинамические характеристики процесса десольватации тетрагидрофуранов и тетрагидридоборатов лантана, неодима и самария / А. Бадалов, У.М. Мирсаидов, В.К. Маруфи, К. Назаров // Координационная химия. -1992. -Т.18. -Вып.3. -С.333-337.

177. Бадалов, А. Физико-химические свойства простых и комплексных гидридов элементов IA, IIA групп и редкоземельных металлов / А. Бадалов, М. Икрамов, У. Мирсаидов. – Душанбе: Дониш, 1994. – 196 с.
178. Дымова, Т.Н. Энергия кристаллической решетки алюмо- и борогидридов металлов IA и IIA групп / Т.Н. Дымова // Изв. АН СССР. Серия химия. -1973. - №12. –С.2661-2668.
179. Исоев, Д.Т. Энергия кристаллической решетки и природа химической связи тетрагидроалюминатов щелочных металлов / Д.Т. Исоев, У.М. Мирсаидов, А.Б. Бадалов, З.В. Кобулиев // Междунар. научная конференция «Химия и проблемы экологии»: тез. докладов. – Душанбе, 1998. –С.74-79.
180. Исоев, Д.Т. Определение энергии кристаллической решетки комплексных алюмогидридов щелочных металлов / Д.Т. Исоев, А. Бадалов, Х. Зоиров, Ш. Мирзоева: материалы юбилейной научно-практической конф., посвящ. 40-летию химического факультета Таджикского национального университета. – Душанбе, 1999. – С.74-75.
181. Дымова, Т.Н. Программированный синтез водородных соединений алюминия с аутоиницированием / Т.Н. Дымова, Х. Темурджанов, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Изв. АН Республики Таджикистан. Отделение физ.-мат., хим. и геол. наук. -1995. -№3. –С.30-36.
182. Дымова, Т.Н. Синтез гидрида алюминия с аутоиницированием / Т.Н. Дымова, М.А. Болтаев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. -1996. – Т.39. - №11-12. –С.5-9.
183. Болтаев, М.А. Изучение взаимодействия между гидридом лития и хлоридом лития / М.А. Болтаев, М.С. Пулатов, У.М. Мирсаидов // Доклады АН Республики Таджикистан. 1997. – Т.40. - №1-2. –С.5-7.
184. Щукарев, С.А. Лекции по курсу общей химии / С.А. Щукарев. Т.1. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1962.
185. Furukama, G.T., Reilly, M.L., Picirelli, Y.H. // J.Res. Natl. Bur. Stand. -1964. №68A. –P.651.

186. Stalinski, B., Bieganski, Z. // Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim. -1960. -V.8. -№5. - P.243.
187. Rossini, F.D., Wagman, D.D., Evans, W.H., Levine, S., Jaffe, J. Bureau of Standards circular 500. Selected Values of Chemical.
188. Карапетьянц, М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. – М.: Химия, 1968.
189. Термические константы веществ. Справочник в десяти выпусках. –М.: АН СССР, ВИНТИ, ИВТ, 1981. –Вып.Х. –Ч.1. – 299 с.
190. Термические константы веществ. Справочник. – М: АН СССР, ВИНТИ, ИВТ, 1981. -Вып.Х. –Ч.2. – 441 с.
191. Волнов, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волнов, И.М. Жарский. –М.: Современная школа, 2005. – 608 с.
192. Антонова, Н.М. Свойства гидридов металлов. Справочник / Н.М. Антонова. – Киев: Наукова думка, 1975. – 127 с.
193. Карапетьянц, М.Х. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ / М.Х. Карапетьянц, М.Л. Карапетьянц. -М.:1968, 471 с.
194. Киреев, В.А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. –М.: Химия, 1975. – 535 с.
195. Карапетьянц, М.Х. Методы сравнительного расчёта физико-химических свойств / М.Х. Карапетьянц. – М.: Наука, 1965. – 401 с.
196. Латимер, В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах / В.М. Латимер. – М., 1954.
197. Вест, А. Химия твёрдого тела. Теория и приложения / А. Вест. -Ч.1.- М.: Мир, 1988. -555 с.
198. Новиков, Г.И. Основы общей химии / Г.И. Новиков. - М.: Высшая школа, 1988. -431 с.
199. Урусов, В.С. Энергетическая кристаллохимия / В.С. Урусов. -М.: Наука, 1975. -335 с.

200. Ормонт, Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников / Б.Ф. Ормонт. -М.: Высшая школа, 1973. -234 с.
201. Борн, М. Динамическая теория кристаллических решеток / М. Борн, Хуан Кунь. -М.: ИЛ, 1958. -131 с.
202. Kahustinskii, A.F. Lattice energy of ionic crystals / A.F. Kahustinskii // Quart.Rev., 1934. -V.10. -P.283-294.
203. Sanderson, R.T. Chemical Bonds and Bond energy / R.T. Sanderson // Academic Press. -1976. - 321 p.
204. Mooser, E.M., Person, W.B. // Acta. Cryst. -1959. -№12. -P.1015-1022.
205. Мюллер, В.М. Гидриды металлов / В.М. Мюллер, Д. Блекледж, Дж. Либовиц. -М.: Атомиздат, 1973. -431 с.
206. Полуэктов, Н.С. Корреляционный анализ в физико-химии соединений трёхвалентных ионов лантаноидов / Н.С. Полуэктов, С.Б. Мешкова, Ю.В. Коровин, И.И. Оксиненко // Доклады АН СССР. -1982. -Т.266. -№5. -С.1157-1160.
207. Мешкова, С.Б. Гадолиниевый излом в ряду трёхвалентных лантаноидов / С.Б. Мешкова, Н.С. Полуэктов, З.М. Топилова, М.М. Данилкович // Координационная химия. -1986. -Т.12. -Вып.4. -С.481-484.
208. Системный анализ термодинамических характеристик переходных оксидов лантаноидов / А. Бадалов, У.М. Мирсаидов, Б.А. Гафуров и [др.]: материалы 4-ой Международной конф. «Благородные и редкие металлы». - Украина, ДонНГУ, 2003. -С.549-551.
209. Хамидов, Ф.А. Сравнительный анализ термодинамических характеристик оксидов лантаноидов (III) и актиноидов (III) / Ф.А. Хамидов, У.М. Мирсаидов, А. Бадалов // XXVI Междунар. Чугаевская конф. по координационной химии: тезисы докладов. -Россия, Казань. – 2014. -С.448.
210. Гафуров, Б.А. Закономерности в изменениях термодинамических характеристик борогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, А. Бадалов и [др.]: труды XIV Междунар. конф. по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-13). –СПб: СПбГПУ, 23-28 сентября 2013. –С. 54.

211. Гафуров, Б.А. Термодинамическая устойчивость борогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов, Д.Х. Насруллаева, М. Исломова // XIX Международная конф. по химической термодинамике в России. - Москва, 24-28 июня 2013. -С.99.
212. Энергия кристаллической решетки комплексных борогидридов лантаноидов / Б.А. Гафуров, Д.Х. Насруллаева, И.У. Мирсаидов и [др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.54. -№3. -С.216-221.
213. Энергия кристаллической решетки комплексных тетрагидроалюминатов лантаноидов / А. Бадалов, Б.А. Гафуров, И.У. Мирсаидов и [др.]: материалы Республиканской научно-практич. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». - Душанбе, ТТУ. – 2011. -С.27-29.
214. Badalov, A. Thermal stability and Thermodynamic properties of tris tetrahydrofurاناتes lanthanide borohydrides / A. Badalov, B.A. Gafurov, I. Khakerov, I.U. Mirsaidov // International Journal of Hydrogen Energy. - 2011. -V.36. -Iss.1. - P.1217-1219.
215. Суворов, А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния / А.В. Суворов. –Л.: Химия, 1970. – 208 с.
216. Жарский, И.М. Физические методы исследования в неорганической химии / И.М. Жарский, Г.И. Новиков. – М.: Высшая школа, 1988. – 271 с.
217. Мирсаидов, У.М. Термодинамические характеристики борогидридов лантаноидов / У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, Б.А. Гафуров, М.С. Исламова // XVII Междунар. конф. по химической термодинамике в России (RCST-2009): тез. докладов. - Казань, 2009. -С.115.
218. Мирсаидов, У.М. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики простых и комплексных гидридов редкоземельных металлов / У.М. Мирсаидов, Б.А. Гафуров, А. Бадалов. – Душанбе: Дониш, 2014. – 84 с.
219. Мирсаидов, У.М. Моделирование синтеза некоторых комплексных гидридов бора и алюминия / У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, Д. Насруллаева, Б.А. Гафуров, // Изв. АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.3(144). -С.78-85.

220. Моделирование синтеза борогидридов лантаноидов с аутоиницированием / У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, Д.Х. Насруллаева и [др.] // Доклады АН Республики Таджикистан. -2011. -Т.54. -№2. -С.119-123.
221. Мирсаидов, У.М. Моделирование синтеза и термодинамические характеристики процесса десольватации тристетрагидрофуранатов борогидридов лантаноидов / У.М. Мирсаидов, А. Бадалов, Д.Х. Насруллаева, Б.А. Гафуров // Журнал физической химии РАН. -2013. -Т.87. -№10. -С.1630-1635.
222. Mirsaidov, U.M. Simulating the Synthesis and Thermodynamic Characteristic of the Desolvation of Lanthanide Borohydride tris-Tetrahydrofuranates / U.M. Mirsaidov, A. Badalov, D.H. Nasrullaeva, A.B. Gafurov // Russian Journal of Physical Chemistry A.. -2013. -Vol.87. -№10. -P.1601-1606.
223. Мирсаидов, У.М. Системный анализ энтальпии образования газообразных ионов лантаноидов / У.М. Мирсаидов, Б.А. Гафуров, А. Бадалов, Х. Насрулоев, Д.Х. Насруллаева // Доклады АН РТ, 2015. –Т.58. -№2. –С.145-148.