

САИДОВ ВАЙСИДИН ЯТИМОВИЧ

**СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ БОРО- И АЛЮМОГИДРИДОВ
ЛАНТАНОИДОВ ЦЕРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ**

02.00.04 – Физическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**



Душанбе – 2011

Работа выполнена в лаборатории «Комплексной переработка минерального сырья и отходов» Института химии им. В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан и на кафедре «Общей и неорганической химии» Таджикского технического университета им. академика М.Осими.

Научные руководители: доктор химических наук
Курбонбеков Амонбек
кандидат химических наук
Гафуров Бобомурод
Абдукаххорович

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор **Пулатов Махмуд**
Саиджанович
кандидат химических наук,
доцент **Болтаев Малик**
Аджикович

Ведущая организация: Худжандский Государственный университет им.Б.Гафурова, кафедра химии.

Защита состоится « 4 » мая 2011 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И.Никитина Академии наук Республики Таджикистан по адресу: 734063, г.Душанбе, ул.Айни, 299/2, E-mail: gulchera@list.ru.

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

Автореферат разослан « 1 » апреля 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Касымова Г.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Химия гидридов бора и алюминия, а также их производных – одна из наиболее перспективных областей современной химии, представляет особый интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения.

Комплексные боро- и алюмогидриды металлов находят практическое применение в качестве активных восстановителей функциональных групп в тонком органическом синтезе, источников и аккумуляторов водорода, при получении сверхчистых элементов и их изотопов, в качестве замедлителей нейтронов атомных реакторов; используются как эффективные ультрадисперсные катализаторы гидрирования и полимеризации, при регенерации благородных металлов из растворов; для покрытия, формирования металлических пленок различных поверхностей и т.д.

Познание физико-химических и термодинамических свойств комплексных гидридов металлов способствует широкому их применению и углублению знаний по теории химической связи. Этот вопрос особенно актуален для комплексных гидридов лантаноидов. Актуальность обусловлена прежде всего тем, что они являются ключевыми для синтеза самых разнообразных гидридных соединений.

Цель работы заключается в совершенствовании синтеза боро- и алюмогидридов некоторых лантаноидов, разработке условий получения боридов лантаноидов и изучении физико-химических и термодинамических свойств борогидридов лантана, церия, неодима и празеодима, а также установлении закономерности изменения термодинамических свойств боридов лантаноидов.

Научная новизна работы:

Механохимическим методом синтезированы несольватированные $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Pr}$. Найдены условия получения некоторых алюмогидридов лантаноидов. Получены три- и гексабориды лантаноидов термическим разложением соответствующих борогидридов металлов. Определены термодинамические характеристики гексаборидов всех лантаноидов. Установлена закономерность изменения термодинамических свойств гексаборидов лантаноидов в пределах всей группы лантаноидов с проявлением «тетрад-эффекта». Установлена химическая схема термического распада борогидридов лантаноидов цериевой подгруппы и определены термодинамические

характеристики процесса разложения индивидуальных борогидридов.

Практическая значимость работы.

Полученные термодинамические константы боро- и алюмогидридов лантаноидов пополнят банк термодинамических величин индивидуальных веществ, для целенаправленного синтеза новых гидридных соединений и выбора гидридов для практического использования.

Установлены практически легко реализуемые условия получения несольватированных борогидридов лантаноидов и боридов лантаноидов, которые могут быть использованы в атомной энергетике для защиты от нейтронов и в других областях науки.

Основные положения работы, выносимые на защиту:

- результаты синтеза несольватированных $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$, где $\text{Ln}=\text{La, Ce, Pr, Nd}$, механохимическим способом;

- результаты синтеза алюмогидридов неодима и гадолиния в среде диглима;

- результаты получения и термодинамические характеристики боридов лантаноидов;

- физико-химические свойства (ИК-спектры, термическая устойчивость, термодинамические характеристики) борогидридов лантаноидов цериевой подгруппы.

Апробация работы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Международных и республиканских конференциях: VI Нумановских чтениях (Душанбе, 2009 г.); республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии и химической технологии» (Душанбе, ТГУ, 2009 г.); Международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения» (Душанбе, ТНУ, 2009 г.).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 11 статей, из которых 6 в журналах, вошедших в реестр ВАКа Российской Федерации.

Достоверность результатов работы подтверждена применением независимых физико-химических методов исследований – химического и рентгенофазового анализов, тензиметрии с мембранным нуль-манометром и полуэмпирическими методами расчета термодинамических характеристик химических соединений.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из 3 основных глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы из 107 наименований. Работа изложена на 101 странице компьютерного набора, включает 21 таблицу и 15 рисунков.

2. ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационной работы, изложены предпосылки и основные проблемы исследования.

В первой главе на основании обзора литературных сведений рассматриваются различные способы получения сольватированных борогидридов лантаноидов в среде различных органических растворителей и возможности получения несольватированных борогидридов лантаноидов цериевой подгруппы. Приведены сведения о растворимости борогидридов лантаноидов в тройных системах $Ln(BH_4)_3 - M(BH_4)_n - TGF$, где М – Li, Na, Mg и Ca. Указаны условия получения борогидридов лантаноидов свободных от примесей борогидрида натрия. Проведен обзор работ, посвященных изучению термической устойчивости и свойств сольватированных борогидридов лантаноидов цериевой подгруппы и условий получения их в несольватированном виде. Приведены основные сведения по получению алюмогидридов некоторых лантаноидов.

2.1. Синтез и анализ боро- и алюмогидридов лантаноидов цериевой подгруппы

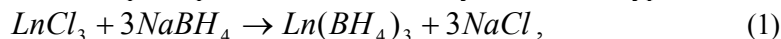
Все работы по синтезу и анализу несольватированных комплексных гидридов лантаноидов проведены на герметичной изолированной аппаратуре и в атмосфере азота.

Хлориды лантаноидов получены растворением соответствующего металла или его оксида в растворе соляной кислоты или экстракцией галогенидов из водных растворов органическим растворителем с последующим упариванием раствора.

Технический борогидрид натрия очищали перекристаллизацией из водно-щелочного раствора, затем перекристаллизацией из диглимового раствора. Продукт анализирован на гидридный водород, натрий и бор, и идентифицирован методами ИК-спектроскопии, РФА и ДТА.

Алюмогидрид лития очищен растворением в диэтиловом эфире и подвергнут кристаллизации.

Синтез борогидридов лантаноидов осуществлен по уравнению



(где Ln – La, Ce, Pr, Nd) с применением планетарной и центробежной мельниц.

В табл.1 приведены условия получения и результаты химического анализа полученных борогидридов лантаноидов. Индивидуальность синтезированных продуктов подтверждена методами РФА и ИК-спектроскопии.

Синтез алюмогидридов некоторых лантаноидов нами осуществлен обменным взаимодействием хлоридов неодима и гадолиния с тетрагидридоалюминатами щелочных металлов в среде диметилового эфира диэтиленгликоля (ДГ). Состав и индивидуальность полученных сольватированных алюмогидридов установлены химическим элементарным анализом и методом ИК-спектроскопии.

Таблица 1
Взаимодействие хлоридов легких лантаноидов с NaBH_4 в центробежной мельнице

№ опыта	Взято, г		Соотношение реагентов	Продолжительность процесса, мин	Элементный анализ продукта, %			Выход, %	Соединение
	LnCl_3	NaBH_4			Ln	B	H		
1	15	9.0	1 : 3.85	10	74.7	17.2	6.3	48	$\text{La}(\text{BH}_4)_3$
2	15	9.3	1 : 4.0	15	74.2	17.3	6.4	56	$\text{Ce}(\text{BH}_4)_3$
3	15	9.3	1 : 4.0	20	75.5	17.1	6.3	43	$\text{Pr}(\text{BH}_4)_3$
4	15	8.5	1 : 3.75	30	76.0	16.7	6.0	37	$\text{Nd}(\text{BH}_4)_3$

2.2. Методы исследования

Для исследования строения, термических и термодинамических свойств боро- и алюмогидридов использованы следующие физико-химические методы: ИК-спектроскопия, РФА, тензиметрия с мембранным нуль-манометром и ДТА.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре Specord JR-75 в области $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$. Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле или растворе и вносили в кюветы тонким капиллярным слоем.

Рентгенограммы (дифрактограммы порошков) образцов получены на дифрактометре TUR-M62 с гониметрическим устройством HCG-3 с CuK_α -излучением. Индицирование дебаграмм

проводили аналитическим методом с использованием метода Хесса-Липсона.

Для исследования термических свойств полученных комплексных гидридов лантаноидов применен в качестве основного тензиметрический метод с мембранным нуль-манометром. ДТА проведен на дериватографе марки Q-1500Д системы «Паулик-Паулик-Эрдей».

Выбор тензиметрии в качестве основного экспериментального метода обусловлен особенностями работы с такими сильно гигроскопичными и легкоокисляющимися веществами, какими являются объекты наших исследований, а также замедленностью изучаемых процессов. Давление в мембранной камере измерялось с точностью ± 1 мм рт. ст., а точность измерения температуры $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Для достижения равновесных условий в исследованных системах каждая фигуративная точка на кривой зависимости давления пара от температуры (барограмма) выдерживалась в течение 150 часов до достижения постоянного давления. Равновесное давление выдерживалось в течение 8-10 часов.

2.3. ИК-спектры комплексов борогидридов лантаноидов

Метод позволяет получить информацию о природе связи атомов металла с анионным BH_4^- -лигандом и сделать заключение о присутствии «мостиковых» и «концевых» атомов водорода и числе координационных мест, принадлежащих лиганду.

На ИК-спектрах тетрагидрофуранатных комплексов (ТГФ) лантаноидов цериевой подгруппы наблюдаются три характеристические полосы поглощения. Две группы полос поглощения в области валентных колебаний BH_4^- -лиганда соответствуют колебаниям «мостиковых» атомов водорода в области $2200\text{-}2400\text{ см}^{-1}$, и колебаниям «концевых» атомов водорода в области $2400\text{-}2500\text{ см}^{-1}$. Резкие пики в интервале $1100\text{-}1280\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям, а слабовыраженные – при низких частотах $560\text{-}580\text{ см}^{-1}$ связаны с колебаниями скелета М-В.

Сопоставление ИК-спектров ТГФ-комплексов со спектрами гидразинатных и этилендиаминатных лантаноидов (рис.1, 2) свидетельствует об их существенном отличии.

Отсутствие очень сильной характеристической полосы поглощения (синглет) в ИК-спектрах азотсодержащих комплексов в области $2450\text{-}2490\text{ см}^{-1}$ указывает на их взаимодействие с аминогруппой азотсодержащего лиганда с образованием

«мостиковых» связей по схеме В-Н_к-NH₂. Это объясняется переносом электронной плотности от «концевых» атомов водорода к аминогруппе и перераспределением электронной плотности по всей молекуле тетрагидробората.

Полосы поглощения в области 560-585 см⁻¹, относимые к координате М-В, в азотсодержащих комплексах, смещены в область 410-430 см⁻¹, что свидетельствует о более сильном взаимодействии ВН₄⁻-лигандов с атомами лантаноида.

Результаты ИК-исследований борогидридов лантаноидов с различными лигандами свидетельствуют об изоструктурности этих соединений. Установлено, что одна из ВН₄⁻-групп бидентантно, а две другие тридентантно связаны с атомом комплексообразователя – лантаноида.

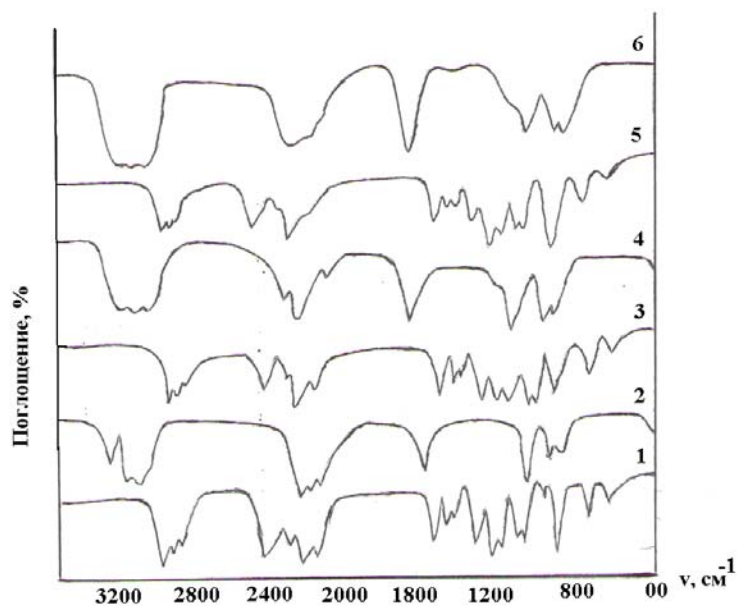


Рис.1. ИК-спектры: 1 – La(BH₄)₃·3ТГФ; 2 - La(BH₄)₃·4N₂H₄; 3 – Gd(BH₄)₃·3ТГФ; 4 - Gd(BH₄)₃·4N₂H₄; 5 – Lu(BH₄)₃·3ТГФ; 6 - Lu(BH₄)₃·4N₂H₄.

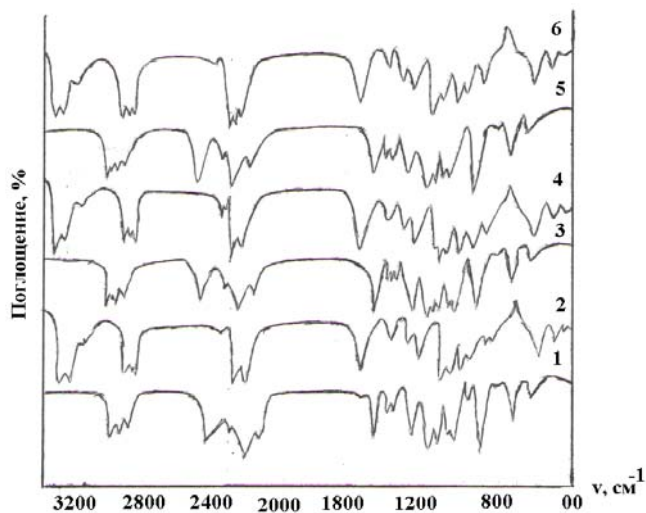


Рис.2. ИК-спектры: 1 – $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$; 2 - $\text{La}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{En}$;
3 – $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$; 4 - $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{En}$;
5 – $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$; 6 - $\text{Lu}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{En}$.

2.4. Получение борогидридов некоторых лантаноидов

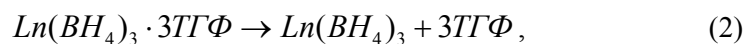
Бориды редкоземельных металлов применяются для изготовления различных мощных электровакуумных устройств, в качестве активных поглотителей нейтронов и в ряде других отраслей производства новой техники.

Известны различные способы получения боридов лантаноидов. Например, нагреванием смеси бора, углерода и оксида лантаноидов при $1500\text{-}1800^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода. Этим способом получены гексабориды лантаноидов, тетрабориды тория, урана, празеодима, самария, а также фазы MB_x с $x=(3\text{-}4)$ для лантана, празеодима, гадолиния и иттербия. Получаемые при этом бориды не были свободны от примесей исходных веществ. Для осуществления процесса получения боридов необходима специальная аппаратура, выдерживающая влияние высоких температур и давления.

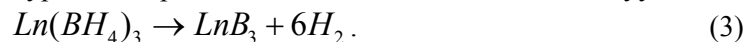
В данном разделе работы по получению боридов лантаноидов поставленная цель была достигнута термическим разложением сольватированных тристетрагидрофуранатов и несольватированных тетрагидроборатов лантаноидов.

Термическое разложение тетрагидрофуранатов борогидридов лантаноидов осуществлялось в две стадии:

а) удаление молекул тетрагидрофурана (ТГФ) постепенным повышением температуры со скоростью 20⁰С/час со 100 до 250⁰С в вакууме:



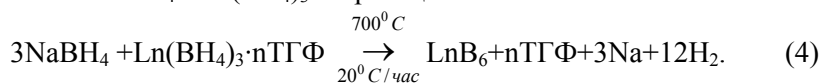
б) термическое разложение целевого продукта повышением температуры со скоростью 50⁰С/час с 250 до 700⁰С в вакууме:



В случае термического разложения индивидуальных Ln(BH₄)₃ первая стадия отпадает.

С целью получения триборидов лантаноидов, в кварцевую трубку с отводом для вакуумирования загружают необходимое количество Ln(BH₄)₃·3ТГФ. Трубку помещают в трубчатую печь, нагретую до 100⁰С, и нагревают со скоростью 20⁰С/час до 250⁰С в вакууме. Затем в течение 3 часов температуру поддерживают в пределах 250⁰С. Далее продукт подвергают нагреванию со скоростью 50⁰С/час до 700⁰С и поддерживают эту температуру в течение 2 часов. Продукт охлаждают до постоянного веса и подвергают элементному анализу.

Нами также разработан способ получения гексаборидов РЗМ из расчета содержаний основного вещества в соотношении 3 : 1 смеси NaBH₄ : Ln(BH₄)₃ по реакции:



При получении гексаборидов лантаноидов по данной реакции после термического разложения и охлаждения продукта до постоянной массы проводят водно-кислотную обработку, с целью удаления непрореагировавших примесей исходных и конечных продуктов реакции.

Полученные три- и гексабориды лантаноидов представляют собой темно-коричневые порошки, нерастворимые в воде, органических растворителях, а растворимые лишь при кипячении в минеральных кислотах.

Выход полученных продуктов из расчета содержания основного вещества составляет 96-98%. Результаты элементного анализа и опытов по термическому разложению Ln(BH₄)₃ и их смеси с NaBH₄ приведены в табл. 2.

Таким образом, в результате опытов по термическому разложению борогидридов лантаноидов и их смеси с NaBH₄ с соотношением 3 : 1 (реакции 3-4) разработан простой, доступный

способ получения три- и гексаборидов лантаноидов при более мягких условиях и без использования специальной аппаратуры.

Таблица 2

Данные элементного анализа и продуктов термического разложения борогидридов лантаноидов

Исходное соединение	Масса исходных реагентов		Найдено, мас%		Вычислено, мас%		Выход, %	Соединение
	г	ммоль	Ln	B	Ln	B		
La(BH ₄) ₃ ·3ТГФ	10	25	79,82	18,7	81,0	18,03	95,87	LaB ₃
La(BH ₄) ₃ ·3ТГФ	5	12,5	80,5	18,4	81,07	18,03	97,9	LaB ₃
Nd(BH ₄) ₃	3	15,9	81,51	18,3	81,63	18,37	97,0	NdB ₃
Er(BH ₄) ₃ ·3ТГФ	6	14,0	83,2	15,93	83,75	16,25	96,6	ErB ₃
3NaBH ₄ : La(BH ₄) ₃	10	19,5	67,1	31,43	68,17	31,83	96,0	LaB ₆
3NaBH ₄ : Pr(BH ₄) ₃	10	19,4	69,11	29,63	69,94	30,06	98,3	PrB ₆
3NaBH ₄ : Gd(BH ₄) ₃	10	18,8	69,9	28,7	70,8	29,2	97,6	GdB ₆
3NaBH ₄ : Lu(BH ₄) ₃	10	18,2	71,7	26,61	72,96	27,04	97,3	LuB ₆

2.5. Процесс термического разложения борогидридов лантаноидов

Несольватированные борогидриды лантаноидов были получены либо непосредственно в мембранной камере, либо в специальной ампуле.

Термическое разложение Nd(BH₄)₃

После удаления конденсата ТГФ из мембранной камеры при температуре 370-375 К повторный нагрев мембраны с Nd(BH₄)₃ до температуры 410 К показал отсутствие давления в системе. Исследования показали, что процесс термического разложения Nd(BH₄)₃ начинается при 420 К, о чем свидетельствует постепенное увеличение давления выделяющегося водорода с повышением температуры. Результаты исследования приведены на рис.3.

Экспериментальные данные в виде зависимости давления водорода от температуры хорошо ложатся на прямую регрессии, выражаемую уравнением:

$$\lg P_{H_2, \text{атм}} = (9,1 \pm 0,5) - \frac{(4,3 \pm 0,1)}{T} \cdot 10^3$$

в интервале температур 420-500 К.

Термическое разложение $Sm(BH_4)_3$

Результаты исследования процесса термического разложения $Sm(BH_4)_3$ в равновесных условиях приведены на рис.4.

Экспериментальные данные, приведенные в виде $\lg P_{H_2} = f(1/T)$ (рис.4б), хорошо ложатся на прямую линию регрессии, выражаемую уравнением:

$$\lg P_{H_2, атм} = (8,2 \pm 0,4) - \frac{(4,5 \pm 0,1)}{T} \cdot 10^3$$

в интервале температур 450-530 К.

Термическое разложение $La(BH_4)_3$

Экспериментальные данные барограммы процесса термического разложения $La(BH_4)_3$, приведенные в виде $\lg P_{H_2}$, обратной температуры выражаются уравнением:

$$\lg P_{H_2, атм} = (8,6 \pm 0,5) - \frac{(4,5 \pm 0,1)}{T} \cdot 10^3$$

в интервале температур 430-500К.

Для определения схемы исследуемого процесса термического разложения борогидридов лантаноидов проводили серию количественных тензиметрических опытов для некоторых соединений $Ln(BH_4)_3$.

Для этого масса исследуемого вещества, взвешенного с точностью до $1 \cdot 10^{-5}$ г, помещалась в мембранную камеру с известным объемом (точность $\pm 0,05$ см³).

Проводился рентгенофазовый анализ продуктов пиролиза борогидридов лантаноидов, полученных непосредственно в мембранной камере по окончании процесса разложения. Как видно из табл.3, рентгенограмма продукта пиролиза борогидрида самария характеризуется одинаковым расположением и интенсивностями рефлексов и сходна с рентгенограммой низкотемпературной модификации металлического самария, а остальные рефлексы проиндексированы как кубическая ячейка (пр.гр.о_h P_m3_m) со структурой CaB_6 , относящейся к гексабориду самария (SmB_6). Аналогичные результаты наблюдались и на рентгенограммах продуктов пиролиза борогидридов гадолиния, эрбия и иттрия, что хорошо согласуется с данными авторов по исследованию продуктов пиролиза лантана и лютеция. Параметры элементарных гексаборидов лантаноидов приведены в табл.4.

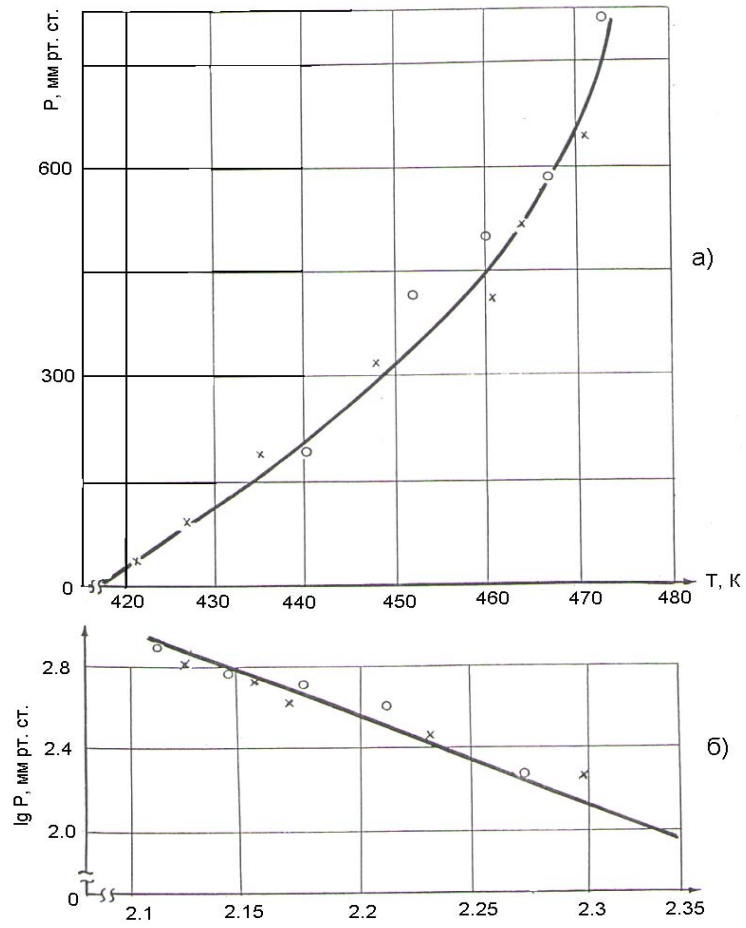


Рис.3. Барограмма (а) и зависимость $\lg P_{\text{TГФ}} = f(1/T)$ (б) процесса разложения $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3$.

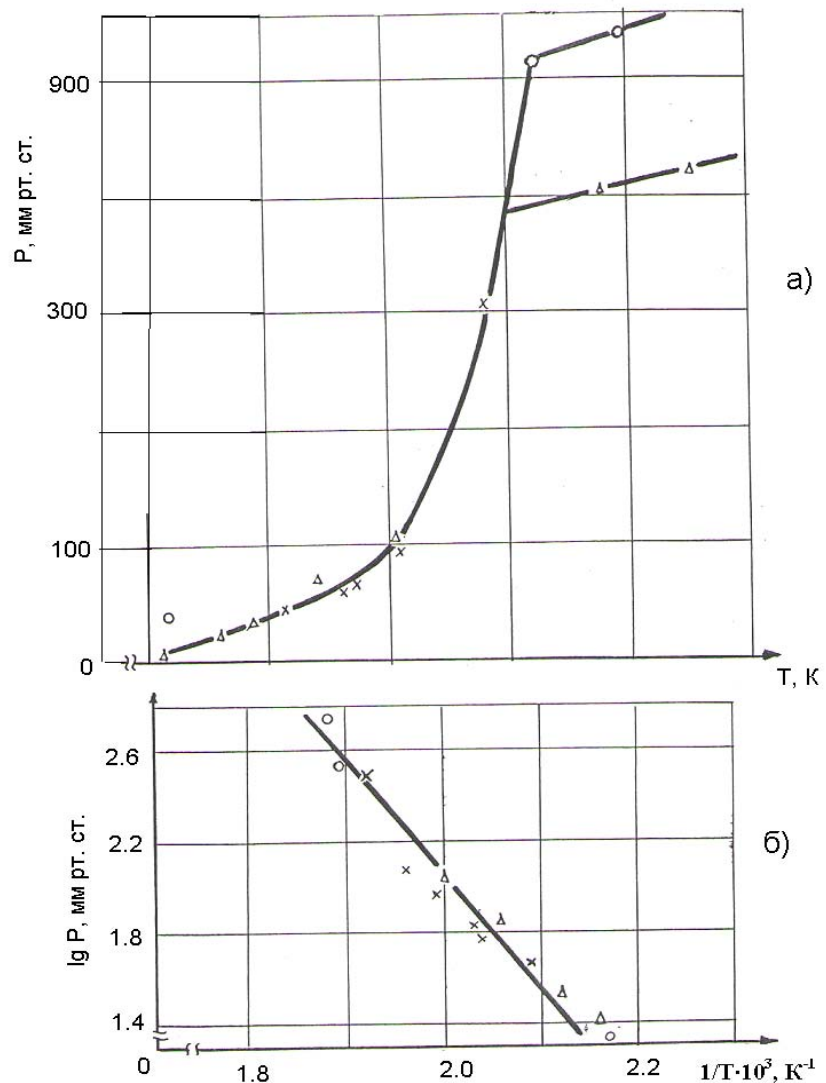


Рис.4. Барограмма (а) и зависимость $\lg P=f(1/T)$ (б) процесса разложения $\text{Sm}(\text{BH}_4)_3$.

Проводились также количественные тензиметрические опыты с целью определения числа молей газообразного продукта, выделяющегося при разложении несольватированных борогидридов лантаноидов. Результаты исследования приведены в табл.5.

Таблица 3

Результаты индирования рентгенограммы продуктов разложения тетрагидробората самария

№	J	Θ	$\sin^2\Theta$, экспер.	$\sin^2\Theta$, теор.	hkl	Фазы
1	сл.	15,25	0,069185	0,069022	110	SmB ₆
2	ср.	15,40				SmH ₂
3	ср.	18,77	0,103535	0,103533	111	SmB ₆
4	сл.	21,80	0,137914	0,138914	200	SmB ₆
5	о.сл.	22,60				SmH ₂
6	сл.	24,55	0,172629	0,172555	210	SmB ₆
7	сл.	25,20				SmH ₂
8	о.сл.	27,05	0,206813	0,207066	211	SmB ₆
9	ср.	30,20				SmH ₂
10	ср.	31,70	0,276120	0,276088	220	SmB ₆
11	сл.	31,0				SmH ₂

Таблица 4

Параметры элементарных ячеек некоторых гексаборидов лантаноидов (Å)

Соединения	a	V, Å ³	Источник
LaB ₆	4,158	71,89	Литература
SmB ₆	4,150	71,89	Наши данные
GdB ₆	4,146	71,27	Наши данные
ErB ₆	4,135	70,70	Наши данные
YbB ₆	4,123	70,09	Наши данные
LuB ₆	4,120	69,93	Литература

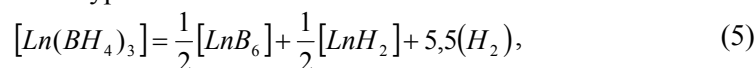
Таблица 5

Результаты количественных измерений процесса термического разложения Ln(BH₄)₃

Соединение	Условия опыта		P_{H_2} , мм рт.ст.	Число молей	
	V, см ³	m, г		экспериментальные	теоретические
Nd(BH ₄) ₃	11,6	0,021	400	5,5	6
Sm(BH ₄) ₃	11,6	0,026	453	4,7	6
Sm(BH ₄) ₃	11,5	0,010	320	5,2	6

По результатам количественных тензиметрических исследований процесса термического разложения некоторых борогидридов лантаноидов (табл.5), рентгенофазового анализа

продуктов пиролиза нами предложена схема разложения, которая выражается уравнением:



где Ln – La, Nd, Sm.

На основании экспериментальных данных, полученных термодинамическим методом с мембранным нуль-манометром, были рассчитаны уравнения зависимости давления водорода (единственного газообразного продукта разложения борогидридов лантаноидов) от температуры. Используя эти уравнения по предложенной нами схеме разложения борогидридов лантаноидов (5), рассчитаны термодинамические характеристики процессов термического разложения исследованных борогидридов лантаноидов в условиях эксперимента. Результаты расчетов приведены в табл.6.

Таблица 6

Термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов лантаноидов

Соединения	$[Ln(BH_4)_3] \rightarrow \frac{1}{2}[LnH_2] + 5,5(H_2) + \frac{1}{2}[LnB_6]$		
	Интервал температур, К	ΔH_T^0 , кДж·моль ⁻¹	ΔS_T^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
La(BH ₄) ₃	430-500	414,0±20	787,0±30
Nd(BH ₄) ₃	420-500	491,6±30	811,0±40
Sm(BH ₄) ₃	450-530	518,4±30	774,1±40

Полученные результаты позволяют рассчитать термодинамические характеристики индивидуальных соединений борогидридов лантаноидов.

2.6. Системный анализ термодинамических свойств гексаборидов лантаноидов

В предлагаемой нами схеме процесса термического разложения борогидридов лантаноидов основным продуктом пиролиза в конденсированной фазе являются гексабориды лантаноидов. Поэтому необходимо было провести системный анализ имеющихся сведений по термодинамике гексаборидов лантаноидов и оценить отсутствующие в литературе величины.

На основании имеющихся сведений по термодинамике некоторых гексаборидов с учетом вышеотмеченных особенностей в свойствах соединений лантаноидов оценены термодинамические

характеристики всего ряда гексаборидов лантаноидов. Основными методами расчета являются метод сравнительного расчета М.Х.Карапетьянца и полуэмпирический метод.

При расчете по методу М.Х.Карапетьянца, в качестве сравниваемых рядов соединений взяты оксиды и гексабориды некоторых лантаноидов.

Справочные величины энтальпии образования некоторых гексаборидов лантаноидов приведены при высоких температурах, около 2200 К, исходя из уравнения реакции образования гексаборидов лантаноидов из элементов



где Ln=Nd, Sm, Eu, Gd, Tb.

Определение стандартной энтальпии образования осуществлялось с помощью высокотемпературных составляющих энтальпии веществ по уравнению:

$$\Delta_f H_T^0 = \Delta_f H_{298}^0 + \Delta \left[\sum (H_T - H_{298})_{\text{кон}} - \sum (H_T - H_{298})_{\text{нач}} \right] \quad (7)$$

а также с использованием изменения теплоемкости по уравнению

$$\Delta_f H_T^0 = \Delta_f H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT. \quad (8)$$

При расчетах по уравнению (7) высокотемпературные составляющие энтальпии исходных веществ взяты из литературы. Расчеты производились до температуры 1300 К для вышеуказанных боридов и до 2000 К только для борида Nd.

Наиболее полные значения термодинамических характеристик гексаборидов лантаноидов (табл.7) позволили установить закономерности изменения этих величин в зависимости от порядкового номера лантаноидов в пределах всего ряда этих соединений (рис.5 и 6). Из рис.5 и 6 видно, что с увеличением атомного номера лантаноидов нарастает термодинамическая стабильность гексаборидов. Закономерность имеет сложный характер из-за особенности электронного строения и связанных с этим угловых моментов движения ионов лантаноидов. Следует отметить, что характерные особенности этих зависимостей учитываются и наиболее ярко проявляются при полуэмпирическом методе расчета.

На кривых зависимости термодинамических характеристик гексаборидов от порядкового номера лантаноидов четко проявляется «тетрад-эффект».

Таблица 7

Термодинамические характеристики гексаборидов лантаноидов

LnB ₆	$-\Delta_f H_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹				$-\Delta_f G_{298}^0$, кДж·моль ⁻¹				S_{298}^0 , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹				
	литературные	оценочные	расчет 1	расчет 2	литературные	расчет 1	расчет 2	литературные	расчет 1	расчет 2	литературные	расчет 1	расчет 2
LaB ₆	129,0	488,2											
CeB ₆	104,5 (Т)	341,1	140,0	148,8	-	150,1	145,9	-	90,7	93,2	-	90,7	93,2
PrB ₆	-	416,3	144,6	161,8	-	151,3	158,8	-	92,4	99,9	-	92,4	99,9
NdB ₆	158,8 (Т) 171,4	429,7	144,6	171,4	170,5	151,7	168,5	103,2	93,2	103,3	103,2	93,2	103,3
PmB ₆	-	441,8	149,6	178,5	-	152,2	173,5	-	92,9	103,2	-	92,9	103,2
SmB ₆	207,5 (Т)	453,9	154,2	182,7	-	153,8	178,9	-	91,5	100,3	-	91,5	100,3
EuB ₆	-	469,0	-	171,8	-	-	167,2	-	90,3	87,8	-	90,3	87,8
GdB ₆	167,2 (Т) (179,7)	479,4	151,3	183,1	171,4	153,8	176,4	84,4	91,1	84,9	84,4	91,1	84,9
TbB ₆	188,1 (Т) (200,6)	492,4	175,1	195,6	-	160,5	162,6	-	92,9	94,9	-	92,9	94,9
DyB ₆	-	501,6	173,9	211,1	-	159,7	153,0	-	91,1	102,0	-	91,1	102,0
HoB ₆	-	514,1	183,1	216,9	-	163,0	147,1	-	93,9	105,8	-	93,9	105,8
ErB ₆	-	526,7	192,7	217,4	-	165,5	145,5	-	92,4	106,2	-	92,4	106,2
TmB ₆	-	539,2	188,1	212,3	-	163,8	147,0	-	93,2	103,7	-	93,2	103,7
YbB ₆	-	549,7	-	196,0	-	-	150,1	-	-	94,9	-	-	94,9
LuB ₆	-	560,1	182,2	182,2	-	162,6	162,6	-	93,2	93,2	-	93,2	93,2

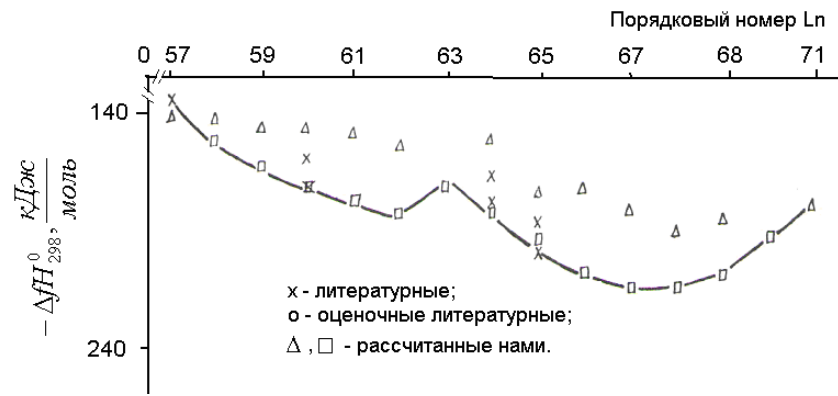


Рис. 5. Зависимость $\Delta_f H^0 \text{LnV}_6$ от порядкового номера металла.

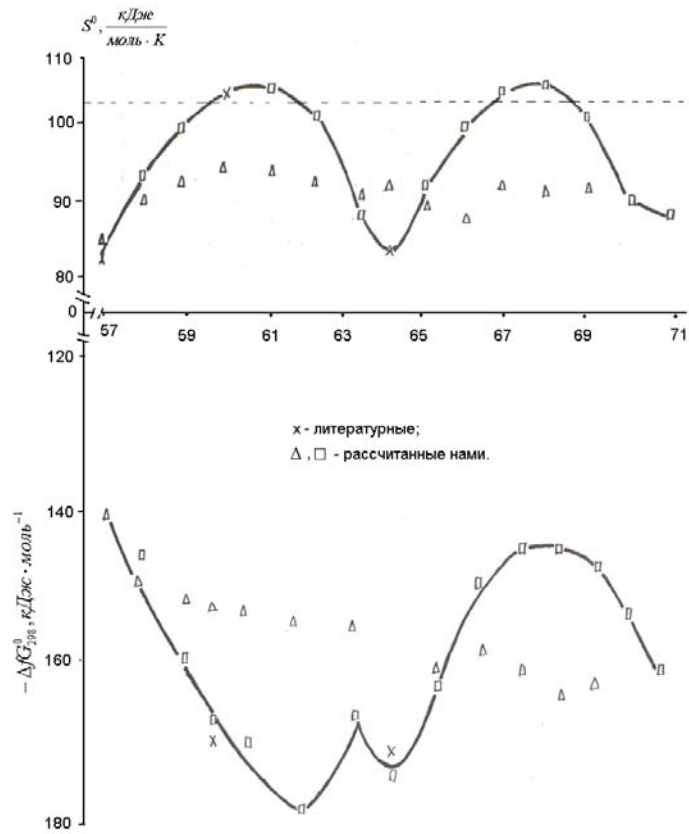


Рис. 6. Зависимость $\Delta_f G^0$ и $S^0 \text{LnV}_6$ от порядкового номера металла.

2.7. Стандартные термодинамические характеристики процесса разложения и индивидуальных борогидридов лантаноидов цериевой подгруппы

Определение стандартных термодинамических характеристик процесса разложения индивидуальных соединений возможно, если известны теплоемкости всех веществ, участвующих в процессе, и их зависимость от температуры. Однако в литературе отсутствуют значения теплоемкости борогидридов и гексаборидов лантаноидов.

2.7.1. Стандартные термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов лантаноидов цериевой подгруппы

Нами оценены значения теплоемкости борогидридов и гексаборидов лантаноидов. Оценка теплоемкости производилась методом сравнительного расчета М.Х.Карапетьянца. В качестве сравнительного ряда соединений были использованы справочные значения теплоемкости хлоридов, фторидов, алюмо- и борогидридов щелочных металлов (ЩМ), с одной стороны, и справочные значения теплоемкостей хлоридов, фторидов и гексаборидов лантаноидов.

Ранее, по значениям теплоемкостей хлоридов, фторидов и комплексных гидридов ЩМ нам удалось установить зависимость между теплоемкостями комплексных гидридов и рассмотренными галогенидами. Эта зависимость выражается уравнениями:

$$C_{p,298}^0 MЭH_4 = 6,0 C_{p,298}^0 MCl - 217,0$$

$$C_{p,298}^0 MЭH_4 = 5,8 C_{p,298}^0 MF - 195,0, \text{ где } Э = B, Al.$$

Нами было сделано следующее допущение: обнаруженная зависимость между значениями теплоемкостей сравниваемого ряда соединений ЩМ сохраняется в таком же виде для аналогичного ряда соединений лантаноидов. Основанием для такого допущения послужила идентичность характера зависимости теплоемкости от порядкового номера металла для хлоридов и фторидов ЩМ и лантаноидов.

Обработка справочных значений теплоемкостей (в виде зависимости $C_p^0 = f(N_f)$ хлоридов, фторидов и гексаборидов лантаноидов удовлетворительно описывается уравнениями:

$$C_p^0 LnCl_3 = 0,035N + 96,2$$

$$C_p^0 LnF_3 = 0,044N + 94,1$$

$$C_p^0 LnB_6 = 0,051N + 94,0.$$

Полученные уравнения позволили оценить отсутствующие в литературе значения стандартной теплоемкости. Справочные и рассчитанные нами значения теплоемкостей всего ряда рассматриваемых соединений лантаноидов приведены в табл.8.

Таблица 8

Значения теплоемкостей рассмотренных соединений лантаноидов

Лантаноиды	$(C_p^0), \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$					
	литературные			по нашей оценке		
	хлориды	фториды	гексабориды	хлориды	фториды	гексабориды
La	97,9	99,8	97,1	98,2	96,6	96,9
Ce	87,9	93,9	-	98,2	96,7	97,0
Pr	98,7	103,3	-	98,3	96,7	97,0
Nd	99,2	95,0	99,2	98,3	96,7	97,1
Pm	-	-	-	98,3	96,8	97,1
Sm	-	107,5	92,9	98,4	96,8	97,2
Eu	-	103,3	-	98,4	96,9	97,2
Gd	98,3	89,5	97,5	98,4	96,9	97,3
Tb	98,7	90,4	-	98,4	97,0	97,3
Dy	98,7	98,7	-	98,5	97,0	97,4
Ho	98,3	87,9	-	98,5	97,0	97,4
Er	-	100,8	-	98,6	97,1	97,5
Tm	-	95,0	-	98,6	97,1	97,5
Yb	-	97,9	-	98,7	97,2	97,6
Lu	-	87,9	-	98,7	97,2	97,6

Отмеченное выше допущение позволило также получить следующие уравнения, описывающие предполагаемую зависимость между теплоемкостями хлоридов, фторидов и борогидридов лантаноидов:

$$C_{p,298}^0 Ln(BH_4)_3 = 6,0C_{p,298}^0 LnCl_3 - 217$$

$$C_{p,298}^0 Ln(BH_4)_3 = 5,8C_{p,298}^0 LnF_3 - 195.$$

По этим уравнениям были оценены стандартные теплоемкости всего ряда борогидридов лантаноидов (табл.9).

Таблица 9

Стандартные теплоемкости борогидридов лантаноидов

$\text{Ln}(\text{BH}_4)_3$	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
$(C_p^0),$ Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹	369±4	369±4	370±4	370±4	370±4	371±4	371±4

Полученные нами значения теплоемкостей для всего ряда гексаборидов и борогидридов лантаноидов и справочные данные для других веществ аналогичных рядов позволили рассчитать стандартные термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов лантаноидов.

В силу отсутствия высокотемпературных составляющих теплоемкости борогидридов лантаноидов, нами сделано допущение о постоянстве значения изменения теплоемкости веществ в пределах интегрирования. Расчеты показывают, что разность теплоемкости в процессе разложения борогидридов составляет в среднем $134,6 \pm 0,6$ для всего ряда борогидридов лантаноидов. С учетом этой величины производился расчет стандартных термодинамических характеристик процесса разложения исследованных борогидридов лантаноидов. Результаты расчета приведены в табл.10.

Таблица 10

Стандартные термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов лантаноидов цериевой подгруппы

Соединение	Интервал температур, К	$\Delta H_{298,15}^0,$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta S_{298,15}^0,$ Дж·моль ⁻¹ К ⁻¹	$\Delta G_{298,15}^0,$ кДж·моль ⁻¹	Разность теплоемкости, $\Delta C_p,$ Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
$\text{La}(\text{BH}_4)_3$	430-500	477.4±25	754±40	252.7	134.0
$\text{Nd}(\text{BH}_4)_3$	420-500	477.8±35	770±50	249.7	134.9
$\text{Sm}(\text{BH}_4)_3$	450-530	508.7±30	760±50	280.7	134.9

2.7.2. Стандартные термодинамические характеристики борогидридов лантаноидов цериевой подгруппы

Стандартные термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов лантаноидов (табл.10) позволили рассчитать термодинамические свойства исследованных борогидридов лантаноидов в стандартных условиях. При расчетах использовали оцененные нами стандартные термодинамические

характеристики гексаборидов лантаноидов и справочные данные для индивидуальных лантаноидов и H_2 . Результаты расчетов приведены в табл.11.

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

Таблица 11

Стандартные термодинамические характеристики исследованных борогидридов лантаноидов

Соединение	$-\Delta_f H_{298,15}^0$, кДж·моль ⁻¹	$S_{298,15}^0$, Дж/мольК	$-\Delta_f G_{298,15}^0$, кДж·моль ⁻¹	Ср., Дж/мольК
La(BH ₄) ₃	642,9±30	32	364,5±30	369±4
Nd(BH ₄) ₃	666,6±40	30	416,3±40	370±4
Sm(BH ₄) ₃	667,5±40	40	400,2±40	371±4

ВЫВОДЫ

1. Механохимическим способом получены несольватированные борогидриды лантаноидов цериевой подгруппы реакцией $NaBH_4$ с соответствующими хлоридами лантаноидов.
2. Разработан способ синтеза трисольватированных алюмогидридов неодима и гадолиния в среде диметилового эфира диэтиленгликоля (диглима), устойчивых при обычных температурах.
3. Методами химического, рентгенофазового анализов и тензиметрии установлен характер процесса термического разложения борогидридов лантаноидов цериевой подгруппы. Определены температурный интервал протекания процесса и условия достижения равновесия в системе.
4. Получены уравнения барограмм и по ним рассчитаны термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов лантаноидов.
5. Определены условия получения три- и гексаборидов лантаноидов цериевой подгруппы при термическом разложении

- борогидридов. По разработанной методике рассчитаны термодинамические характеристики гексаборидов лантаноидов.
6. Проведен системный анализ термодинамических характеристик гексаборидов лантаноидов в пределах всей группы. Установлено проявление «тетрад-эффекта» в изменении свойств гексаборидов в пределах группы лантаноидов.
 7. Оценены значения теплоемкости гексаборидов и борогидридов лантаноидов, что позволило рассчитать стандартные термодинамические характеристики процесса термического разложения индивидуальных борогидридов лантана, неодима и самария.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

1. Гафуров Б.А., Хакёров И.З., Курбонбеков А., Саидов В.Я., Мирсаидов У. Получение несольватированных борогидридов лантаноидов механохимическими методами // Материалы VI Нумановских чтений. – Душанбе, 2009. – С.20-22.
2. Гафуров Б.А., Бадалов А., Саидов В.Я., Хакёров И.З. Синтез некоторых алюмогидридов лантаноидов // Материалы VI Нумановских чтений. – Душанбе, 2009. – С.41-42.
3. Гафуров Б.А., Бадалов А., Саидов В.Я., Хакёров И.З. Синтез алюмогидридов редкоземельных металлов // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе, 2009. – С.30.
4. Гафуров Б.А., Хакёров И.З., Курбонбеков А., Саидов В.Я. Синтез несольватированных борогидридов редкоземельных металлов // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе, 2009. – С.31-32.
5. Курбонбеков А., Саидов В.Я., Акрамов М.Ю. Получение три- и гексаборидов редкоземельных металлов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2009. – Т.52. - №5. –С.269-371.
6. Гафуров Б.А., Бадалов А., Саидов В.Я., Хакёров И.З. Некоторые аспекты развития химии борогидридов и алюмогидридов лантаноидов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2009. – Т.52. - №6. –С.456-459.
7. Гафуров Б.А., Саидов В.Я., Бадалов А. Синтез, термическое разложение и термодинамические характеристики

- борогидридов лантаноидов цериевой подгруппы // Доклады АН Республики Таджикистан, 2009. – Т.52. - №12. –С.941-945.
8. Гафуров Б.А., Саидов В.Я., Мирсаидов И.У., Бадалов А. Получение и термодинамические характеристики процесса термического разложения борогидридов лантана, неодима и самария // Материалы международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвящ. 50-летию химического факультета. –Душанбе: ТНУ, 2009. –С.12-13.
 9. Гафуров Б.А., Саидов В.Я., Курбонбеков А., Бадалов А. Получение, термическая устойчивость и термодинамические характеристики разложения борогидридов гадолиния, эрбия, иттербия и лютеция // Материалы Международной научной конференции «Координационные соединения и аспекты их применения», посвящ. 50-летию химического факультета. – Душанбе: ТНУ, 2009. –С.27-28.
 10. Курбонбеков А., Саидов В.Я., Акрамов М.Ю. ИК-спектры и природа кислород- и азотсодержащих комплексов тетрагидроборатов редкоземельных металлов // Доклады АН Республики Таджикистан, 2009. – Т.52. -№9. –С.701-704.
 11. Саидов В.Я., Мирсаидов И.У., Назаров К.М., Камолов Д.Д., Хаитов Р.Х. Исследование процесса термического разложения пентагидратонитрата тория (IV) // Материалы республиканской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». – Душанбе, 2009.-С.67-68.

Разрешено к печати 16.03.2011 г. Подписано в печать
25.03.2011 г. Бумага офсетная. Формат 60x84 1/16
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл. печ.л. 1,5. Тираж 100

Отпечатано в типографии ООО «Мавлави».
734016, г. Душанбе, ул. С. Шерози 16