

**На правах рукописи**

**Исломова Мукаддам Саъдуллоевна**

**ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМОГИДРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ  
IIА ГРУППЫ**

**02.00.04 – физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ  
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК**

**Душанбе – 2000 г.**



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

**Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор БАДАЛОВ А.Б.

кандидат химических наук, доцент ИКРОМОВ М.

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, главный научный сотрудник ПУЛАТОВ М.С.

кандидат химических наук, доцент МАХМАДМУРОДОВ А.

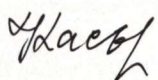
**Ведущая организация:** Таджикский государственный национальный университет

Защита состоится **24 мая 2000 года в 14 часов** на заседании диссертационного совета **К 013.02.02** в Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: **734063 г. Душанбе, улица Айни 229/2**

E-mail: [guli@academy.td.silk.org](mailto:guli@academy.td.silk.org)

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

Автореферат разослан 22 апреля 2000 года.

**Ученый секретарь диссертационного совета кандидат химических наук**  **КАСЫМОВА Г.Ф.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Банк достоверных термодинамических характеристик химических соединений является фундаментальной основой для качественной и количественной оценки возможных физико - химических превращений, с учетом индивидуальных особенностей компонентов термодинамической системы.

В этом аспекте гидридные соединения являются уникальными объектами, в которых индивидуальные особенности атома с гидрид-ионом (H<sup>-</sup>) проявляются наиболее ярко в чистом виде. Это обусловлено высокой разрыхленностью и способностью гидрид-иона к образованию различных типов химической связи.

В прикладном аспекте гидридные соединения являются перспективным объектом водородной энергетики, необходимые в технологии получения сверхчистых материалов для атомной и электронной техники, целенаправленного синтеза соединений с уникальными свойствами и высокоселективных катализаторов.

Бинарные и комплексные гидриды элементов IA и IIA групп являются ключевыми исходными веществами для синтеза разных гидридных соединений других металлов и, благодаря своим известным свойствам, находят более широкое применение. Однако термодинамические свойства гидридных соединений элементов IIA группы, особенно комплексных алюмогидридов, изучены недостаточно, а имеющиеся сведения носят оценочный характер.

Работа выполнена в соответствии с планом научных исследований ТГУ им. академика Осими, утверждённым Министерством Образования и АН Республики Таджикистан (№ гос. Регистрации 000000773).

**Цель работы** заключается в изучении процессов десольватации, термического разложения сольватированных тетрагидроалюминатов элементов IIA группы и определении термодинамических характеристик этих процессов.

**Научные положения** выносимые на защиту:

- разработка условий полной десольватации и получения несольватированных тетрагидроалюминатов элементов IIA группы;
- исследование процессов десольватации и термического разложения тетра- и гексагидроалюминатов элементов IIA группы;
- определение термодинамических характеристик процессов десольватации, термического разложения и индивидуальных тетра-, гексагидроалюминатов и бинарных гидридов элементов IIA группы;
- изучение термической и термодинамической устойчивости алюмо - и бинарных гидридов элементов в пределах IIA группы и отличительных свойств соединений бериллия и магния от подгруппы кальция.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается:

- в установлении двухступенчатого характера процесса десольватации и получении несольватированных тетрагидроалюминатов элементов IIA группы (Mg, Ca и Sr); определении термодинамических характеристик



отдельных ступеней процесса десольватации и изменении термической стабильности сольватированных тетрагидроалюминатов;

- в определении химической модели трёхступенчатого характера процесса термического разложения тетрагидроалюминатов до гексагидроалюминатов и последующим их разложением, с образованием бинарных гидридов элементов IIА группы;
- в получении наиболее полных сведений о термодинамических свойствах тетра- и гексагидроалюминатов элементов IIА группы, установлении закономерности изменения этих свойств в пределах группы.

**Практическая ценность работы состоит:**

- в разработке оптимальных условий получения несольватированных тетра- и гексагидроалюминатов элементов IIА группы.
- в пополнении банка термодинамических величин новыми данными, необходимыми для целенаправленного синтеза новых гидридных соединений и широкого их использования.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на: Международной научной конференции “Физика конденсированных сред” (Душанбе, 1997г.); II Международной конференции “Водородная обработка материалов (ВОМ-98)” (Донецк, 1998г.); Международной научной конференции “Химия и проблемы экологии” (Душанбе, 1998г.); Международной конференции “Горные регионы Центральной Азии. Проблемы устойчивого развития” (Душанбе, 1999г.); межвузовской научно-практической конференции, посвящённой 40-летию химического факультета ТГНУ (Душанбе, 1999 г.); научных семинарах факультета химической технологии и металлургии ТГУ (Душанбе, 1997-2000г.)

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 6 статей и 7 тезисов докладов.

**Структура и объём работы.** Диссертация состоит из введения, четырёх глав, посвящённых обзору литературы, экспериментальной части, результатам и их обсуждению, а также выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 135 страницах машинописного текста, включает 47 таблиц, 29 рисунков и библиографических ссылок из 232 наименований.

Во введении обосновывается актуальность проблемы, цель и задачи работы, приводятся основные научные положения, выносимые на защиту их достоверность и научная новизна. Отмечаются практическое значение, апробация основных положений и результатов работы.

В первой главе проведён обзор и анализ литературы по химии комплексных гидридных соединений элементов IA, и IIА группы, сравнительный анализ строения и физико-химических свойств боро- и алюмогидридов элементов IA и IIА групп. Гидрид-ион (H<sup>-</sup>) при наличии слабых донорных способностей образует комплексные анионы с катионами, обладающими яркими электроакцепторными свойствами. Количественной

мерой акцепторных способностей катионов с завершёнными внешними электронными уровнями могут служить величины отношения заряда к радиусу катиона и электроотрицательность атомов. Максимальные величины имеют гипотетические ионы H<sup>+</sup>, B<sup>3+</sup>, а затем Al<sup>3+</sup> с близкими значениями. Физико-химические и термодинамические свойства показывают, что борогидриды превосходят по стабильности сходные алюмогидридные соединения.

На основании теории мультипольных взаимодействий рассматривается возможность образования комплексных соединений с координационным числом три - для иона Be<sup>2+</sup>, четыре - для иона B<sup>3+</sup> и четыре, пять - для иона Al<sup>3+</sup>, благодаря наличию виртуальных d- орбиталей.

Указывается о расширении сферы проявления внутрипериодической закономерности изменения свойств антиподных гидридных ионов с границей в четвёртой группе.

Сведения по термической устойчивости комплексных гидридных соединений, о характере протекающих процессов и взаимосогласованным термодинамическим характеристикам наиболее полно получены для алюмогидридов и борогидридов элементов IA группы.

Имеющиеся данные о физико-химических, термических и термодинамических свойствах тетрагидроалюминатов элементов IA группы носят оценочный характер и не взаимосогласованы, сведения о характере процессов десольватации и термического разложения этих соединений отсутствуют.

В экспериментальной части приводится описание техники экспериментов с применением аргоно (азотно) – вакуумной техники, с учётом чрезвычайно высокой активности тетрагидроалюминатов элементов IIА группы и их гигроскопичности.

Органические растворители (L-тетрагидрофуран (ТГФ), диглим (ДГ) и этиловый эфир (Et<sub>2</sub>O)), с целью их очистки от перекисей и влаги кипятили над металлическим натрием и перегоняли над LiAlH<sub>4</sub> или NaAlH<sub>4</sub>.

Тетрагидроалюминаты магния, кальция и стронция получены взаимодействием гидридов металлов (MH<sub>2</sub>) с гидридом алюминия или хлоридов металлов с тетрагидроалюминатом натрия в среде органических растворителей (L).

Раствор гидрид алюминия в ТГФ или ДГ получен взаимодействием хлорида алюминия с NaAlH<sub>4</sub>.

Сольватированные тетрагидроалюминаты представляют собой белые, порошки, быстро теряющие гидридный водород на воздухе.



Определение натрия и металла второй группы осуществляли на спектрофотометре ААС-1. Чувствительность прибора на ион натрия составляет 0,02 мг/л и на ионы металлов IIА группы 0,5 мг/л. Содержание углерода устанавливалось путем сжигания образца. Концентрацию алюминия определяли объёмным комплексометрическим методом, с трилоном - Б. Гидридный водород определяли газовольюметрическим методом.

#### Методы исследования:

- тензиметрический метод с мембранным нуль - манометром имеет преимущество для изучения крайне замедлённых процессов и в исследовании сильно гигроскопических веществ.

Точность измерения давления составляет  $\pm 2$  мм.рт.ст., а температура в мембранной камере измерялась с точностью  $\pm 0,5$  °С.

При количественных тензиметрических опытах объём мембранной камеры измеряли с точностью  $\pm 0,05$  см<sup>3</sup> и масса исследуемого вещества с точностью  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  г. Результаты тензиметрических измерений обрабатывали по МНК по стандартной подпрограмме на компьютере с использованием t-распределение Стьюдента при доверительном уровне выше 90-95%;

- ИК-спектры поглощения исходных образцов в диапазоне 4000-400 см<sup>-1</sup> регистрировали на спектрофотометре «Specord - 7R 75», в виде суспензий в вазелиновом масле;

- Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре «ГИР -62м» с гониметрическим устройством НСГ - с медным К $\alpha$  - излучением. Индексирование дебаеграмм проводили аналитическим методом Хесса-Липсона. Ошибки в определении параметров элементарных ячеек составляли 0,1-0,3%.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

#### 1. Исследование процессов десольватации и термического разложения тетрагидроалюминатов элементов IIА группы

Статическим методом с мембранным нуль-манометром были проведены серии предварительных опытов, с целью выбора оптимальных условий эксперимента. Опыты проведены в неравновесных и равновесных условиях с конденсацией, отделением и без отделения растворителей.

Предварительные опыты были проведены в мембране классической модификации, без удаления десольватированной части растворителей из системы. Результаты исследований процессов десольватации, разложения сольватированных тетрагидроалюминатов магния, кальция и стронция в

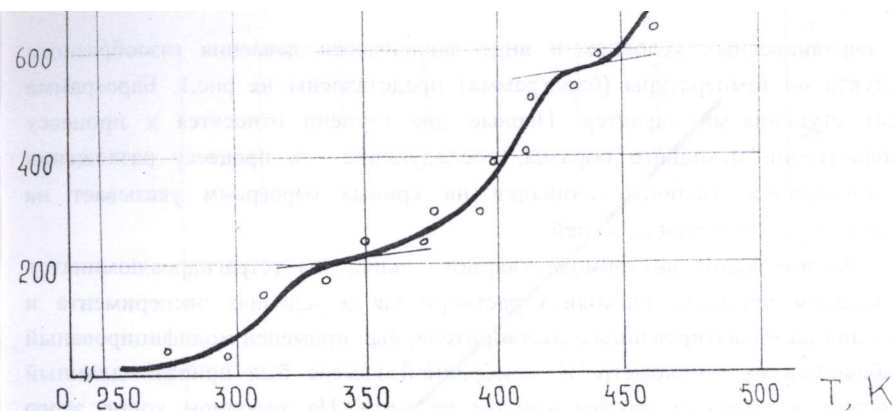


Рис.1 Барограмма процесса термического разложения сольватированного алюмогидрида магния в неравновесных условиях

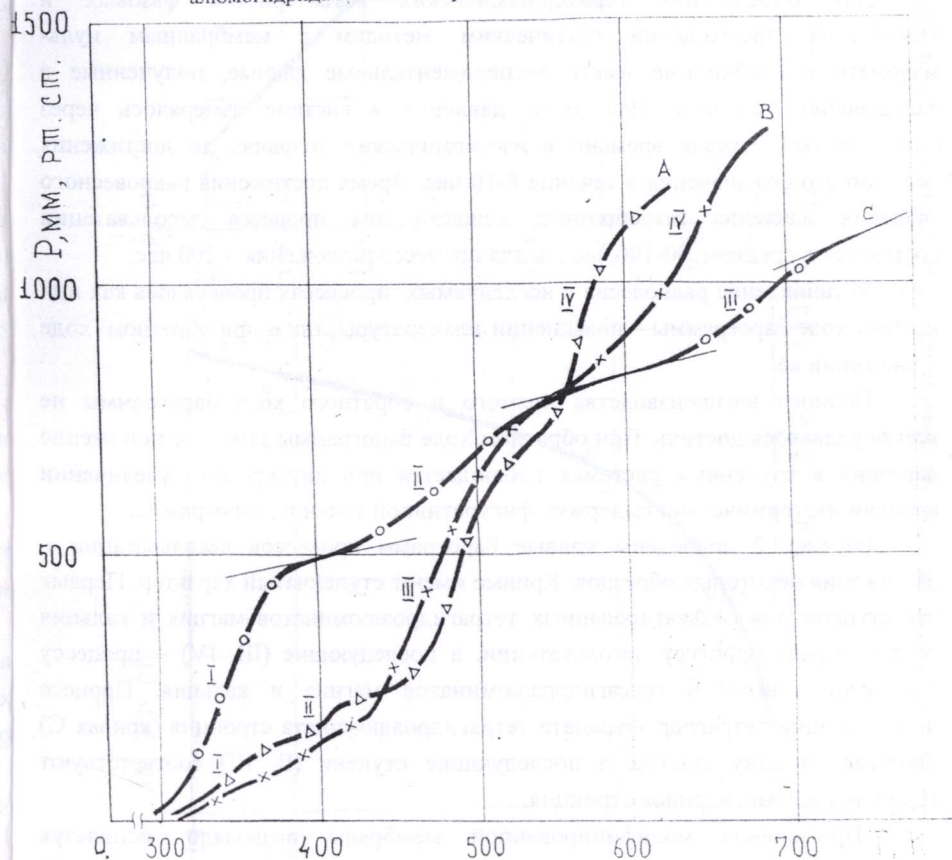


Рис.2 Барограмма процессов десольватации и термического разложения алюмогидридов в равновесных условиях: А-  $Mg(AlH_4)_2 \cdot 2TG\Phi$ , В-  $Ca(AlH_4)_2 \cdot 2TG\Phi$ , С-  $Sr(AlH_4)_2 \cdot 2TG\Phi$



неравновесных условиях в виде зависимости давления газообразного продукта от температуры (барограмма) представлены на рис.1. Барограмма носит ступенчатый характер. Первые две ступени относятся к процессу десольватации исходного образца, последующие - к процессу разложения алюмогидридов. Наличие площадки на кривых барограмм указывает на возможность отделения ступеней.

Во избежание внутримолекулярного окисления тетрагидроалюминатов кислородом продукта термолитза растворителя в условиях эксперимента и удаления десольватированного растворителя, был применён модифицированный мембранный нуль-манометр. К мембранной камере был припаян длинный отросток, выходящий другим концом из печи. На холодном конце этого отростка конденсировался десольватированный растворитель.

Для определения термодинамических характеристик фазовых и химических превращений статическим методом с мембранным нуль-манометром необходимо иметь экспериментальные данные, полученные в равновесных условиях. Для этого давление в системе измерялось через определённый отрезок времени в изотермических условиях до достижения постоянного его значения в течение 8-10 час. Время достижения равновесного значения давления газообразных веществ для процесса десольватации составляет в среднем 90-100 час., а для процесса разложения - 200 час.

Установление равновесия в исследуемых процессах проверялось как при прямом ходе барограммы – повышении температуры, так и при обратном ходе - снижении её.

Полного воспроизводства прямого и обратного хода барограммы не всегда удавалось достичь. При обратном ходе барограммы заметное понижение давления в изученных системах наблюдается при двукратном увеличении времени изотермической выдержки фигуративной точки на барограмме.

На рис. 2 приведены кривые барограмм процессов десольватации и разложения некоторых образцов. Кривые имеют ступенчатый характер. Первые две ступени для сольватированных тетрагидроалюминатов магния и кальция соответствуют процессу десольватации, а последующие (III, IV) – процессу разложения тетра- и гексагидроалюминатов магния и кальция. Процесс десольватации тетрагидрофураната тетрагидроалюмината стронция (кривая С) протекает в одну стадию, а последующие ступени (II, III) соответствуют термолитзу алюмогидридов стронция.

Применение модифицированной мембраны позволяло, используя раздельность ступеней по температуре, по мере окончания отдельных ступеней,

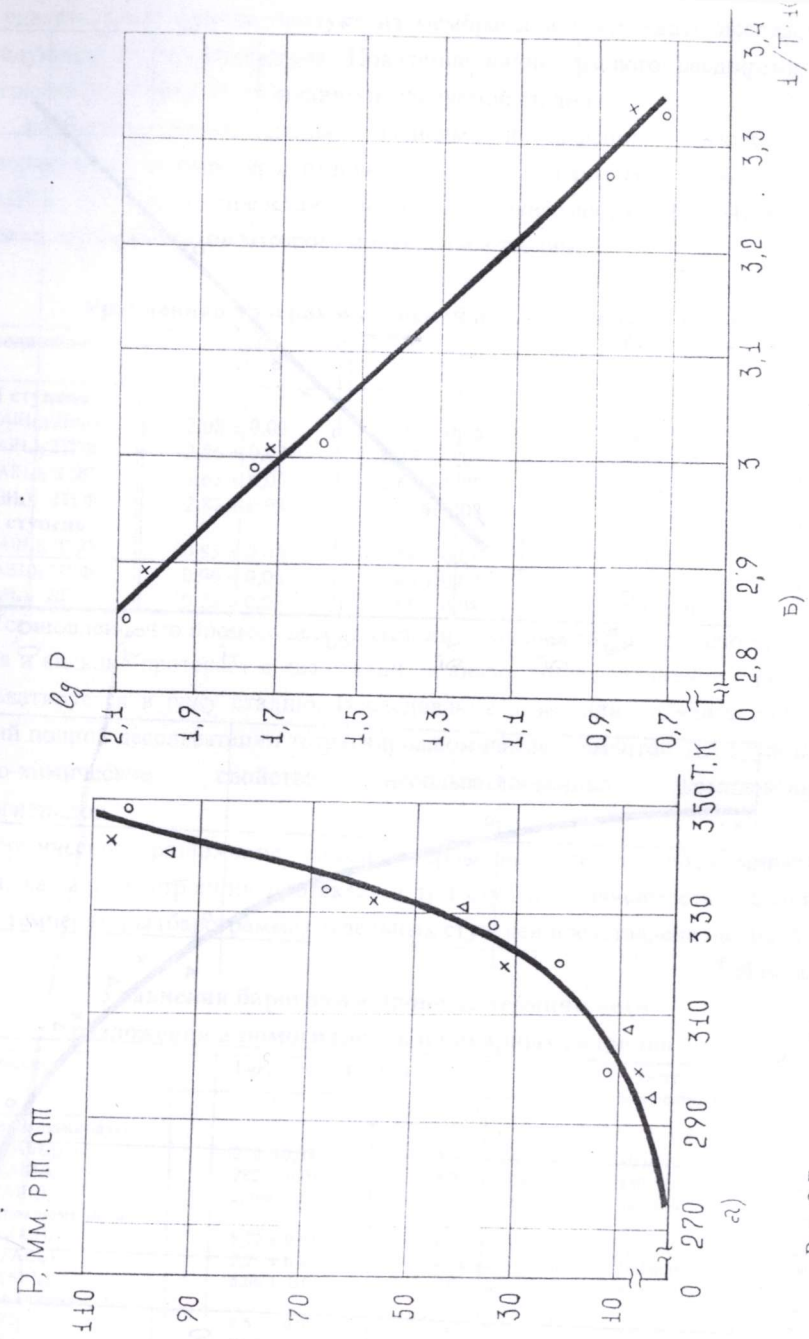
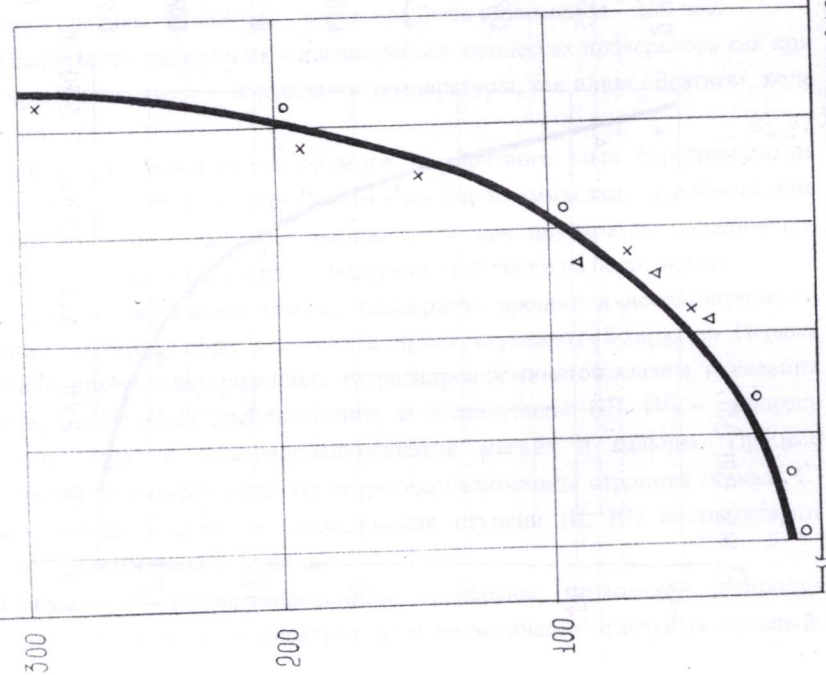
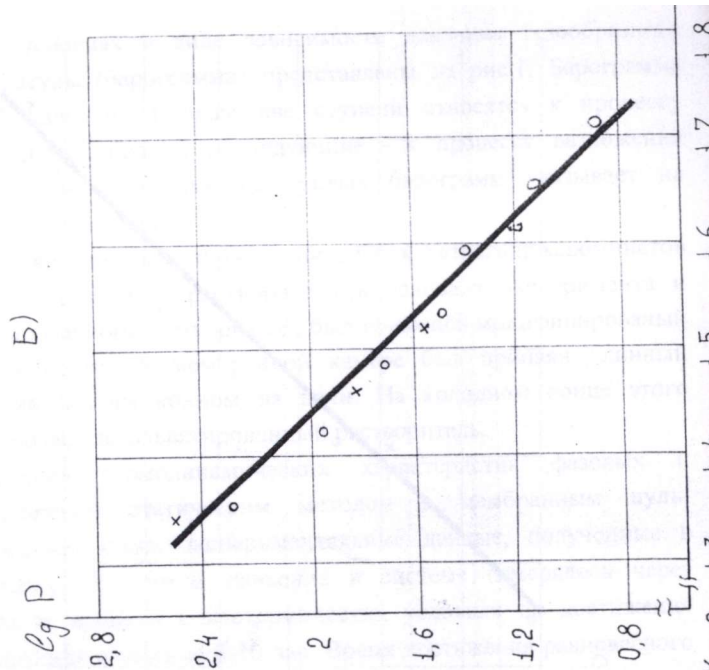


Рис. 3 Барограмма (а) и зависимость  $\lg P = f(1/T)$  (б) первой ступени процесса десольватации  $Mg(AlH_4)_2 \cdot Et_2O$

Р, мм рт.ст.



а)



б)

удалять газообразный продукт из мембраны и продолжать исследовать последующие стадии процессов. Появление линии газового расширения на барограмме указывает об окончании исследуемой стадии.

Экспериментальные данные зависимости давления газообразного растворителя от температуры отдельных ступеней процессов десольватации  $\text{Me}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 2\text{L}$  (рис.3) представлены в виде зависимости  $\lg P = B - A/T \cdot 10^3$ , значение коэффициентов которого приведены в таблице 1.

Таблица 1

Уравнения барограмм ступеней процесса десольватации

Соединение	$\lg P_{\text{атм., L}} = B - A/T \cdot 10^3$		Интервал температур, К
	A	B	
<b>I ступень</b>			
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$	$2,08 \pm 0,03$	$5,05 \pm 0,08$	295-350
$\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 2\text{TГФ}$	$2,86 \pm 0,03$	$6,38 \pm 0,08$	300-350
$\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 2\text{ДГ}$	$2,63 \pm 0,03$	$6,63 \pm 0,08$	310-350
$\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 2\text{TГФ}$	$2,83 \pm 0,03$	$7,38 \pm 0,08$	300-360
<b>II ступень</b>			
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	$0,83 \pm 0,03$	$1,58 \pm 0,08$	350-380
$\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{TГФ}$	$0,90 \pm 0,03$	$1,46 \pm 0,08$	350-420
$\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot \text{ДГ}$	$0,72 \pm 0,03$	$1,65 \pm 0,08$	350-430

Установлено, что процесс десольватации исходных тетрагидроалюминатов магния и кальция протекает в две стадии, а аналогичное соединение стронция десольватируется в одну стадию. Исследования позволили получить данные условий полной десольватации тетрагидроалюминатов элементов ПА группы и физико-химические свойства несольватированных комплексных алюмогидридов.

Термическое разложение несольватированных тетрагидроалюминатов магния, кальция и стронция протекает в три ступени. Зависимость давления газа от температуры (барограмма) отдельных ступеней представлена на рис. 4.

Таблица 2

Уравнения барограмм процесса термического разложения алюмогидридов и бинарных гидридов

Соединение	$\lg P_{\text{атм., H}_2} = B - A/T \cdot 10^3$		Интервал температур, К
	A	B	
<b>Тетрагидроалюминаты</b>			
$\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$	$270 \pm 0,03$	$3,73 \pm 0,06$	400-510
$\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$	$282 \pm 0,03$	$5,24 \pm 0,08$	430-560
$\text{Sr}(\text{AlH}_4)_2$	$2,40 \pm 0,05$	$5,03 \pm 0,11$	380-540
<b>Гексагидроалюминаты</b>			
$\text{Mg}_2(\text{AlH}_6)_2$	$5,72 \pm 0,03$	$9,30 \pm 0,08$	525-620
$\text{Ca}_2(\text{AlH}_6)_2$	$5,29 \pm 0,03$	$8,14 \pm 0,05$	560-660
$\text{Sr}_2(\text{AlH}_6)_2$	$5,66 \pm 0,05$	$7,04 \pm 0,11$	610-750
<b>Бинарные гидриды</b>			
$\text{MgH}_2$	$4,59 \pm 0,03$	$5,67 \pm 0,08$	650-770
$\text{SrH}_2$	$6,95 \pm 0,05$	$8,15 \pm 0,11$	860-1150



Уравнения барограмм и интервал температур отдельных ступеней процесса разложения алюмогидридов указанных металлов приведены в таблице 2.

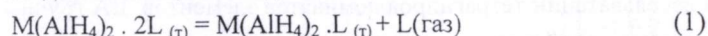
Как видно из таблицы 2, термическая устойчивость комплексных алюмо- и бинарных гидридных соединений возрастает в пределах группы с увеличением порядкового номера элемента ПА группы.

## 2. Определение схемы и термодинамические характеристики процессов десольватации и разложения алюмогидридов элементов ПА группы

Определение химической схемы процессов десольватации и термического разложения сольватированных образцов изученных соединений проведено путём количественных тензиметрических опытов с мембранным нульманометром.

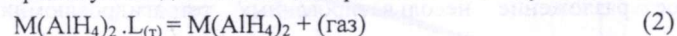
Результаты количественных измерений ступеней десольватации исходных образцов показывают, что при первой ступени десольватируется один моль исходного растворителя и давление газообразного растворителя при обеих ступенях десольватации равно.

На основании полученных данных предлагается следующая схема первой ступени десольватации исходных веществ:



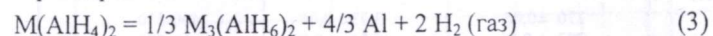
- где M- Mg, Ca и L – ТГФ, ДГ и Et<sub>2</sub>O

Вторая ступень десольватации протекает по следующей схеме:

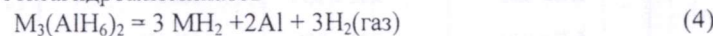


С целью определения числа молей газообразного продукта термического распада тетра- и гексагидроалюминатов магния, кальция и стронция и установления химической схемы процесса термолитического разложения проведены также количественные тензиметрические опыты. На основании данных РФА продуктов распада Mg(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, химического анализа, ИК- спектроскопии и тензиметрии предлагается следующая схема термолитического разложения:

а) тетрагидроалюминатов



б) гексагидроалюминатов



в) бинарных гидридов



На основании приведённых схем процессов десольватации (урав(1), (2)), термического разложения (урав. (3)–(5)) и экспериментально полученных уравнений барограмм (таблицы 1 и 2) рассчитаны термодинамические

характеристики этих процессов, которые приведены в таблицах 3 и 4. В таблице 3 приведены значения термодинамических характеристик процессов десольватации исследованных исходных образцов.

Таблица 3

### Термодинамические характеристики процесса десольватации M(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 2L

Соединение	I ступень				II ступень			
	Схе ма	ΔH <sup>0</sup> , кДж/моль	ΔS <sup>0</sup> , Дж/моль·К	ΔG <sup>0</sup> , кДж/моль	Схе ма	ΔH <sup>0</sup> , кДж/моль	ΔS <sup>0</sup> , Дж/моль·К	ΔG <sup>0</sup> , кДж/моль
Mg(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2Et <sub>2</sub> O	(1)	9,5 ± 2	23,1 ± 4	2,6 ± 2	(2)	3,2 ± 2	7,3 ± 4	1,0 ± 2
Ca(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2 ТГФ	(1)	10,4 ± 2	29,2 ± 4	1,7 ± 2	(2)	4,1 ± 2	6,7 ± 4	2,1 ± 2
Ca(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2 ДГ	(1)	12,0 ± 2	30,3 ± 4	2,9 ± 2	(2)	3,3 ± 2	7,6 ± 4	1,0 ± 2
Sr(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2ТГФ		12,9 ± 2	33,8 ± 4	2,8 ± 2				

Учитывая небольшой интервал протекания процесса десольватации от стандартных условий, определённые термодинамические характеристики для процесса десольватации можно считать стандартными.

Для определения стандартных термодинамических характеристик изучаемых процессов необходимо значение теплоёмкости алюмогидридов и её зависимость от температуры. В литературе известна теплоёмкость только для тетрагидроалюмината магния. Поэтому, нами методом сравнительного расчёта произведена оценка теплоёмкости алюмогидридов элементов ПА группы в ряду сходных соединений элементов IA и ПА групп.

Полученные данные позволили определить стандартные термодинамические характеристики процессов термического разложения гидридных соединений магния, кальция и стронция (таблица 4). На их основе рассчитаны стандартные термодинамические характеристики индивидуальных соединений (таблица 5).

Таблица 4

### Стандартные термодинамические характеристики процесса термического разложения

Соединение	Схема процесса	ΔH <sup>0</sup> <sub>298</sub> , кДж. Моль <sup>-1</sup>	ΔS <sup>0</sup> <sub>298</sub> , Дж/ моль·К	ΔG <sup>0</sup> <sub>298</sub> , кДж./моль
Mg(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	(3)	75,1 ± 3	137,3 ± 5	34,2 ± 3
Ca(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	(3)	93,5 ± 3	185,4 ± 5	38,1 ± 3
Sr(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	(3)	86,4 ± 4	178,3 ± 7	33,3 ± 4
Mg <sub>3</sub> (AlH <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	(4)	315,9 ± 3	521,9 ± 5	160,4 ± 3
Ca <sub>3</sub> (AlH <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	(4)	284,9 ± 3	449,2 ± 5	151,0 ± 3
Sr <sub>3</sub> (AlH <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	(4)	303,0 ± 4	383,4 ± 7	188,7 ± 4
MgH <sub>2</sub>	(5)	78,8 ± 3	104,5 ± 5	47,7 ± 3
SrH <sub>2</sub>	(5)	180,0 ± 4	152,3 ± 5	134,6 ± 4



Таблица 5

Стандартные термодинамические характеристики исследованных соединений

Соединение	$-\Delta_f H^0_{298}$ , кДж.моль <sup>-1</sup>	$S^0_{298}$ , Дж.моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$Cr^0$ , Дж. Моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
Mg(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	209,1 ± 4	289,7 ± 6	136,0*
Ca(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	303,2 ± 4	277,8 ± 6	141,5**
Sr(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	309,8 ± 4	312,5 ± 6	142,6**
Mg <sub>3</sub> (AlH <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	552,3 ± 4	110,1 ± 8	201**
Ca <sub>3</sub> (AlH <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	816,0 ± 5	122,5 ± 8	207**
Sr <sub>3</sub> (AlH <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	843,0 ± 5	219,7 ± 8	208**
MgH <sub>2</sub>	78,8 ± 5	58,5 ± 8	35,4**
SrH <sub>2</sub>	180,0 ± 5	52,0 ± 8	44,0**

Примечание: \* - справочные

\*\* - оцененные нами

По полученным данным методом сравнительного расчета определены стандартные термодинамические характеристики тетрагидроалюминатов (табл.6), гексагидроалюминатов (табл.7) и бинарных гидридов элементов ПА группы. На основании наших данных и литературных оценены термодинамические характеристики для Ba и Ra (табл.8).

Таблица 6

Стандартные термодинамические характеристики тетрагидроалюминатов элементов ПА группы

Соединение	$-\Delta_f H^0_{298}$ , кДж.моль <sup>-1</sup>		$S^0_{298}$ , Дж.моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>		$Cr^0$ , Дж. Моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	
	Литературные	Эксперимент	Литературные	Эксперимент	Литературные	Эксперимент
Be(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	107,9	-	-	273,0 <sup>1</sup> 278,0 <sup>2</sup>	-	134 <sup>3</sup>
Mg(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	152,7 44,4 80,3 234,3	209,1	-	289,7	136,0	-
Ca(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	254,0 184,0 415,5	303,2	126,8	277,8	142,0	141,5 <sup>3</sup>
Sr(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	197,0 441,0	309,8	-	312,5	-	142,6 <sup>3</sup>
Ba(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	315,0 477,0	328,5 <sup>1</sup> 326,0 <sup>2</sup>	-	370,0 <sup>1</sup>	-	143,8 <sup>3</sup>
Ra(AlH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-	348,0 <sup>1</sup>	-	426,0 <sup>1</sup>	-	-

Примечание :

1 - оценено при сравнении свойств в ряду M(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> - M''(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

2 - в ряду M'AlH<sub>4</sub> - M'''(AlH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

3- оценено нами

Стандартные термодинамические характеристики гексагидроалюминатов элементов ПА группы

Соединение	$-\Delta_f H^0_{298}$ , кДж.моль <sup>-1</sup>		$S^0_{298}$ , Дж.моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>		$Cr^0$ , Дж. Моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	
	Литературные	Эксперимент	Литературные	Эксперимент	Литературные	Эксперимент
Be <sub>3</sub> (AlH <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	199 <sup>2</sup>
Mg <sub>3</sub> (AlH <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	-	552,3	-	110,1	-	201,0 <sup>2</sup>
Ca <sub>3</sub> (AlH <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	890,8	816,0	135	122,5	156,0	207,0 <sup>2</sup>
Sr <sub>3</sub> (AlH <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	-	843,0	-	219,7	-	208,0 <sup>2</sup>
Ba <sub>3</sub> (AlH <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	-	868,0 <sup>1</sup>	-	283,0	-	210 <sup>3</sup>

Примечание:

1- оценено при сравнении свойств в ряду M'''<sub>3</sub>AlH<sub>6</sub> - M''(AlH<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

2- оценено нами

Таблица 8

Стандартные термодинамические характеристики бинарных гидридов элементов ПА группы

Соединение	$-\Delta_f H^0_{298}$ , кДж.моль <sup>-1</sup>		$S^0_{298}$ , Дж.моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>		$Cr^0$ , Дж. Моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	
	Литература	Эксперимент	Литература	Эксперимент	Литература	Эксперимент
BeH <sub>2</sub>	19,0	-	24,1	-	29,85	-
MgH <sub>2</sub>	75,1	78,8	31,1	58,5	35,35	-
						35,4
CaH <sub>2</sub>	177,1	-	41,1	-	41,0	-
SrH <sub>2</sub>	180,0	180,0	52,0	52,0	44,0	44,0
BaH <sub>2</sub>	190,1	-	63,0	-	46,0	-
RaH <sub>2</sub>	193,3	-	69,0	-	48,1	-

Изменение свойств сходных гидридных соединений элементов IA и ПА групп в пределах группы представлено на рис. 5.

Накопленный материал открывает возможность проведения сравнительного анализа физико-химических свойств аналогичных соединений элементов IA и ПА групп.

Таким образом, путём применения независимых физико-химических методов исследования поставленная цель работы достигнута. Выявлены характер и химические схемы процессов десольватации и термического разложения тетра-, гексагидроалюминатов и бинарных гидридов элементов ПА группы. Получены наиболее полные сведения по термической устойчивости и термодинамическим свойствам комплексных тетра- и гексагидроалюминатов элементов ПА группы, которые позволяют установить предел термической устойчивости, характер процесса термолитизации этих соединений, выявить



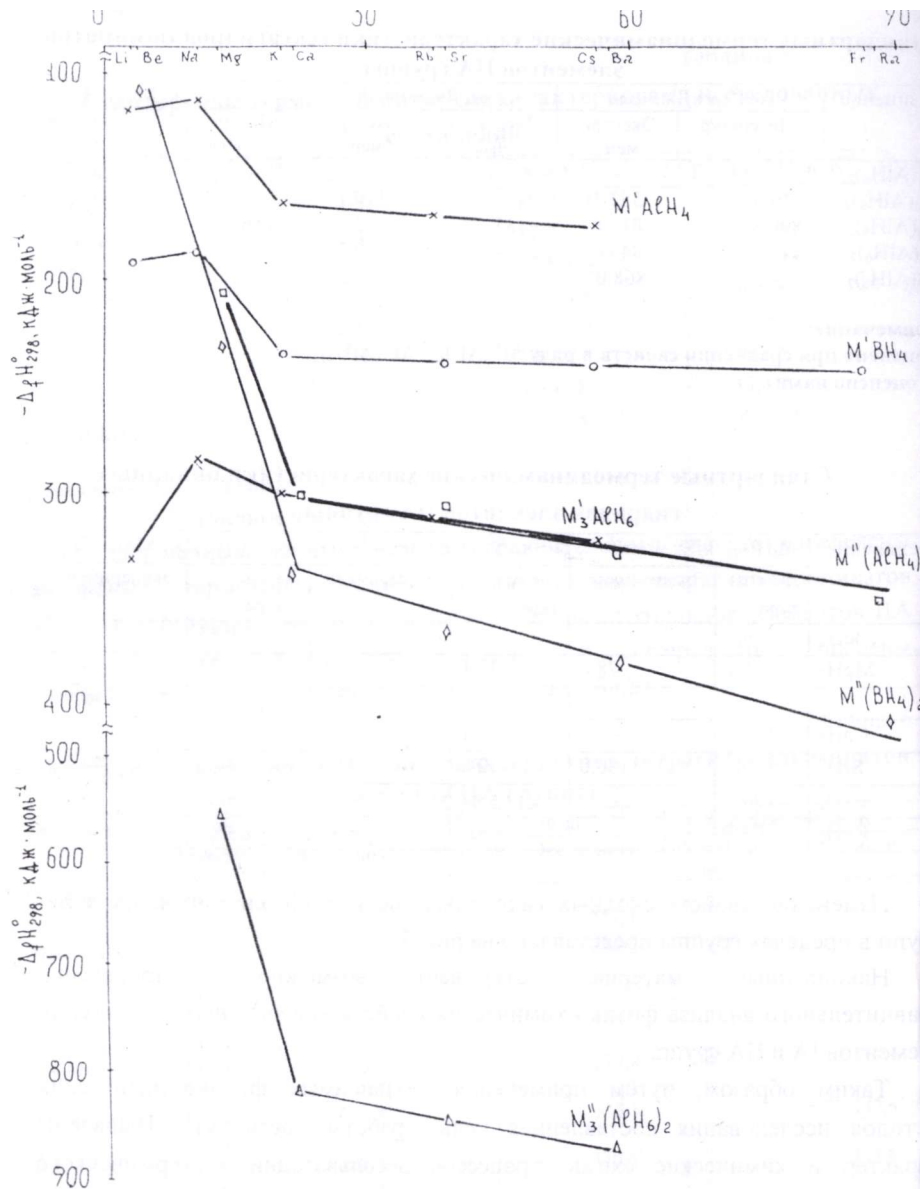


Рис 5. Изменение термодинамической стабильности при переходе от элементов IA к IIA группе

существующие закономерности в изменении свойств идентичных гидридных соединений в пределах IIA группы, с учётом особенности катионов.

### Выводы

1. Разработан эффективный способ и определены оптимальные условия синтеза сольватированных тетрагидроалюминатов магния, кальция и стронция –  $M(AlH_4)_2 \cdot 2L$  в органических средах – эфире, тетрагидрофуране и диглиме. Индивидуальность полученных соединений подтверждена методами химического элементного, рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопии.
2. Методами тензиметрии с мембранным нуль-манометром и газовой метрии установлен двухступенчатый характер процесса десольватации и выявлена возможность полной десольватации и получения несольватированных тетрагидроалюминатов магния, кальция и стронция в равновесных условиях.
3. Термическая и термодинамическая стабильность сольватированных алюмогидридов возрастают в пределах IIA группы, что подтверждает известную способность ионов ЩЗМ к сольватации и их стремление к увеличению координационного числа.
4. На основании данных тензиметрии, химического и рентгенофазового анализов установлено, что процесс термического разложения тетрагидроалюминатов элементов IIA группы протекает в три ступени. При первой ступени происходит термический распад тетрагидроалюмината с образованием гексагидроалюмината алюминия и двух молей водорода. Вторая ступень соответствует термолиту гексагидроалюмината с образованием бинарного гидроксида элемента IIA группы, алюминия и трёх молей водорода. Третья ступень соответствует разложению бинарного гидроксида элементов IIA группы.
5. По уравнениям барограмм, полученным в равновесных условиях, рассчитаны термодинамические характеристики ( $\Delta H^0_T$ ,  $S^0_T$  и  $\Delta G^0_T$ ) всех трёх ступеней разложения алюмогидридов и бинарных гидридов магния, кальция и стронция. По этим данным рассчитаны стандартные термодинамические характеристики бинарных гидридов и алюмогидридов этих металлов с учётом изменения их теплоёмкости.

На основании экспериментальных данных с помощью полуэмпирических методов сравнительного расчёта и разностей произведена оценка стандартных



термодинамических характеристик тетра-, гексагидроалюминатов и бинарных гидридов всех элементов IIА группы.

Наблюдается симбатное возрастание термической и термодинамической устойчивости комплексных алюмогидридов элементов IIА группы с увеличением порядкового номера элемента.

**Основные результаты диссертации изложены  
в следующих публикациях:**

- 1) Бадалов А.Б., Исломова М.С., Исоев Д.Т., Икромов М. Табадулоти харорати ва хосиятҳои термодинамикии гидридҳои комплекси бор ва алюминий // Международная конференция «Физика конденсированных сред». Тезисы докладов. - Душанбе, 1997г. - С. 27-29
- 2) Икромов М., Бадалов А.Б., Исломова М.С. Термодинамические свойства тетра- и гексагидроалюминатов натрия // Доклады АН Республика Таджикистан - 1996. - Т. - 39.- № 1,2. - С. 35-42.
- 3) Икромов М., Исломова М.С., Бадалов А.Б. Синтез и термическое разложение алюмогидрида магния // «Вестник ТГНУ» сер. естествоведения -1997г. - № 5. - С. 27-29.
- 4) Икромов М., Бадалов А.Б., Пулатов М.С., Исломова М.С. Термическая устойчивость и термодинамические свойства алюмогидрида кальция // Вторая международная конференция ВОМ - 1998г. Донецк - 1998г. - С. 37-40.
- 5) Икромов М., Гафуров Р.А., Исломова М.С., Абдуллаева З.Х., Бадалов А.Б., Икромов М. Термическое разложение и термодинамические свойства борогидридов щелочных металлов. // Вторая международная конференция ВОМ -1-98, Донецк. - 1998г. - С. 75-77.
- 6) Исломова М.С., Икромов М., Бадалов А. Синтез и термолиз сольватированных алюмогидридов стронция // Вестник ТГНУ сер. Естествоведения. - 1998г. - № 6. - С. 34-39.
- 7) Икромов М., Бадалов А., Исломова М.С., Нуриддиннов Ш. Термолиз и термодинамические свойства тетра-, гексагидроалюминатов и гидрида магния // Вестник ТГНУ сер. Естествоведения. - 1998г. - № 6. - С. 57-60.
- 8) Икромов М., Исломова М.С., Исоев Д.Т., Бадалов А. Исследования процессов десольватации, термического разложения и термодинамических свойств алюмогидридов магния // Доклады АН РТ - 1997г. - Т. 11. - № 11-12. - С. 22-26.
- 9) Бадалов А., Исоев Д.Т., Нуриддинов Ш.Н., Хакимов Ф.Х. Исломов М.С. Оценка теплоёмкости тетра- и гексагидроалюминатов элементов IIА группы. // Международная научная конференция «Химия и проблемы экологии». Тезисы докладов. - Душанбе. - 1998г. - С. 41-43.
- 10) Бадалов А., Исломова М.С., Икромов М., Курбонбеков А., Самиев Я.С. Синтез, термическое разложение и термодинамические свойства тетра- и гексогидроалюминатов стронция // Международная научная конференция:

«Химия и проблемы экологии» Тезисы докладов. - Душанбе. - 1998г. - С. 15-17.

- 11) Мирсаидов У.М., Бадалов А., Икромов М., Исаев Д.Т., Кобулиев З.В., Исломова М.С., Одинаев Х.С. Перспективы водородной энергетики в горных условиях Таджикистана // Международная научная конференция: Горные регионы Центральной Азии. Проблемы устойчивого развития. - Душанбе. - 1999г. - С. 30-32.
- 12) Икромов М., Исломова М.С., Бадалов А., Исоев Д.Т., Гафуров Б., Одинаев Х.С., Кобулиев З.В. Термодинамические свойства координационных боро- и алюмогидридных соединений элементов IA -IIIA групп Периодической системы. // Межвузовский сборник научных трудов: «Координационные соединения и аспекты их применения». - 1999г. - Вып. 3 - С. 17-18.
- 13) Исломова М.С., Исоев Д.Т., Бадалов А., Гафуров Б., Икромов М. Анализ термической устойчивости комплексных алюмогидридов элементов IA и IIА групп. // Матер.юбил. научно- практич. конф. посвящ. 40-летию хим. фак. - Душанбе. - 1999г. - С. 49,50.