

2001-195

На правах рукописи

ИСОЕВ ДИЛОВАРШО ТАРИКОВИЧ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КОМПЛЕКСНЫХ БОРО – И АЛЮМОГИДРИДОВ ЭЛЕМЕНТОВ
IA И IIA ГРУПП**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

ДУШАНБЕ – 2000

Работа выполнена в Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан в секторе физико-химических методов исследования и на кафедре общей и неорганической химии Таджикского технического университета им. акад. М. Осими.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Бадалов А.Б.

Научный консультант: академик АН Республики Таджикистан
Мирсаидов У.М.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, с.н.с.
Норматов И.Ш.;
кандидат химических наук, доцент
Азизов Б.С.

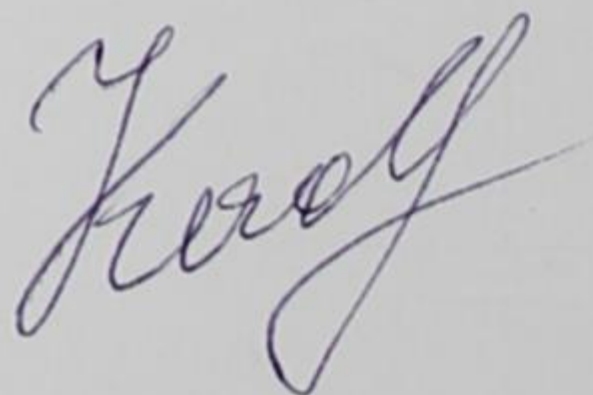
Ведущая организация: Таджикский государственный
национальный университет.

Защита состоится “29” декабря 2000 года в 11.00 часов на заседании диссертационного совета К 013.02.02 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни 299/2, E-mail: guli@academy.td.silk.org

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

Автореферат разослан “28” ноября 2000 года.

**Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук**



Касымова Г.Ф.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В гидридных соединениях наиболее ярко, в чистом виде, проявляются индивидуальные особенности частиц-партнеров, будь-то атомы или ионы. Это связано с уникальной способностью атома водорода проявляться во всех трех состояниях заряженных частиц: катиона (M^+), аниона (H^-) и ковалентных, с образованием всех типов химической связи.

Накопление достоверных сведений о строении, физико-химических, кристаллохимических и термодинамических свойствах гидридных соединений позволяет глубокому осмыслению теории химической связи, раскрытию проблемы взаимной зависимости кристаллохимических и энергетических характеристик химических соединений с учетом более реальной картины распределения электронов в атомах, молекулах и ассоциатах.

Гидриды элементов IA и IIA групп бинарные и комплексные, в виде боро – и алюмогидридов, являются ключевыми веществами для синтеза различных классов гидридных соединений других элементов. Эти соединения являются типичными представителями ионных гидридов. Накоплен обширный материал, позволяющий обоснованно изучать проблему кристаллохимических и энергетических характеристик гидридных соединений.

Становится возможным составить общий энергетический баланс термодинамической устойчивости этих соединений с выявлением числа и влияния отдельных компонентов, в том числе энергии решетки на общий баланс в пределах групп и периода.

Данная работа является составной частью исследований, выполняемых в Институте химии им.В.И.Никитина АН Республики Таджикистан и в Таджикском техническом университете им.акад.М.Осими в плане научных работ по направлению: “Водородная энергетика: физико-химическое исследование гидридных соединений”, утвержденных Академией Наук и Министерством образования Республики Таджикистан (№ гос.регистрации 000000773).

Цель работы заключается в определении термодинамических характеристик комплексных боро – и алюмогидридов натрия, калия и стронция, проведении сравнительного анализа термодинамических и энергетических характеристик комплексных гидридных соединений и

установлении закономерности изменения этих свойств в пределах IA и IIA групп.

Научные положения выносимые на защиту:

- банк термодинамических данных для борогидридов и алюмогидридов элементов IA и IIA групп;
- изменения природы химической связи в комплексных гидридных соединениях элементов IA и IIA групп;
- энергия кристаллической решетки боро – и алюмогидридов элементов IA и IIA групп и ее изменения в пределах групп;
- сравнительный анализ термодинамических и энергетических характеристик боро – и алюмогидридных соединений элементов IA и IIA групп

Научная новизна диссертационной работы заключается:

- в получении полных сведений о термодинамических свойствах ($\Delta_f H^0_{298}$) тетра-, гексагидроалюминатов и борогидридов элементов IA и IIA групп;
- в определении термохимического радиуса ионов AlH_4^- и AlH_6^{3-} ;
- в определении энергии кристаллической решетки для гексагидроалюминатов элементов IA и IIA групп;
- в определении роли энергии кристаллической решетки в общем энергетическом балансе, установлении закономерности изменения этих свойств между боро – и алюмогидридами в пределах IA и IIA групп;
- в возможности количественной оценки изменения природы химической связи в гидридных соединениях в пределах естественных групп.

Практическая ценность работы состоит:

- в пополнении банка термодинамических величин новыми данными, необходимыми для целенаправленного синтеза новых гидридных соединений и их широкого применения;
- в научно обоснованном подходе при выборе высокоселективных катализаторов и восстановителей-гидридных соединений элементов IA и IIA групп в тонком органическом синтезе и получении особо чистых веществ.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на: юбилейной научной конференции, посвященной 95-летию акад. АН РТ В.И. Никитина (Душанбе, 1997); Международной научной конференции “Физика конденсированных сред” (Душанбе, ТГНУ, 1997г.); научно-практической конф. “Проблемы гуманизма и национальное единство в Таджикистане” (Курган-тюбе, 1997г.); Международной научно-практической конференции

“Химия и проблемы экологии” (Душанбе, 1998г.); Международной конференции “Водородная обработка материалов” (Донецк, 1998); Международной конференции “Горные регионы Центральной Азии. Проблемы устойчивого развития” (Душанбе, 1999г.); межвузовской научно-практической конференции, посвященной 40-летию химического факультета ТГНУ (Душанбе, 1999г.), Международной конференции “Благородные и редкие металлы” (Донецк, 2000г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи и 13 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, посвященных обзору литературы, экспериментальной части, результатам и их обсуждению, а также выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 125 страницах машинописного текста, включая 38 таблиц, 19 рисунков и библиографических ссылок из 165 наименований.

Во введении обосновывается актуальность проблемы, цель и задачи работы, приводятся основные научные положения, выносимые на защиту, их достоверность и научная новизна.

В первой главе приведен обзор и анализ литературы по химии комплексных гидридных соединений элементов IA и IIA групп. Отмечаются уникальные способности гидрид ионов (H^-) реагировать на малейшие изменения в свойствах частиц-партнеров и проявлению их в наиболее чистом виде.

Приведены подробные данные о способах расчета энергии кристаллической решетки типично ионных соединений. Показано, что использование уравнений Борна-Ланде, Борна-Майера, Хаггинса и других, требует наличия многих трудноопределяемых величин, которые ограничивают возможности применения этих уравнений, особенно для сложных комплексных соединений. В частности, принципиально невозможно отделить процесс анионной поляризации от появления частичной доли ковалентности химической связи и неопределенности в значениях поляризуемости отдельных ионов. Отсутствует оптимальная модель для количественной оценки энергии анионной поляризации.

Учет ковалентного вклада в ионных соединениях можно качественно проводить по аномально большой величине энергии решетки не исключаящую сильное расхождение между значениями энергии, полученными на основе термодимических величин по циклу Борна-Габера и

рассчитанными по чисто ионной модели. Количественную оценку доли ковалентности в ионных соединениях можно проводить по модели Сандерсона, предполагающую координационную полимерную структуру соединения и по диаграмме ионности Музера-Пирсона, учитывающую влияние электроотрицательности исходных атомов.

Наиболее универсальное, полуэмпирическое уравнение для приближенного расчета энергии кристаллической решетки, независимо от типа структуры и формы соединений, предложено А.Ф. Капустинским:

$$U_K = 1200,5 \frac{\sum n Z_K Z_A}{r_K + r_A} \left[1 - \frac{0,345}{r_K + r_A} + 0,00435(r_K + r_A) \right]$$

При наличии достоверных термодинамических величин значение энергии кристаллической решетки может быть определено по термохимическому циклу Борна-Габера.

В настоящей работе определены термодинамические характеристики некоторых комплексных гидридных соединений и обобщены известные термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA групп с целью определения энергии кристаллической решетки. Расчет энергии решетки произведен по уравнению Капустинского и по термохимическому циклу Борна-Габера.

В экспериментальной части приводится описание методов синтеза, анализа борогидридов натрия, стронция и тетрагидроалюминатов калия и стронция. В силу высокой химической активности и гигроскопичности исследуемых объектов, особенно соединений стронция, все операции по синтезу, анализу, отбору и заправке мембраны проведены с применением азотно-вакуумной техники.

В качестве растворителя использованы: тетрагидрофуран (ТГФ), диглим (ДГ) и этиловый эфир (Et₂O). Изучаемые соединения получены взаимодействием гидридов соответствующих металлов с гидридом алюминия или хлоридов с тетрагидроалюминатом натрия в органических средах.

Определение металлов (натрия, калия и стронция) осуществляли на спектрофотометре ААС-1. Чувствительность прибора на ионы натрия и калия составляет 0,02 мг/л, а на ионы стронция - 0,05 мг/л. Содержание углерода устанавливали путем сжигания образца. Концентрацию алюминия определяли объемным комплексометрическим методом с трилоном-Б. Гидридный водород определяли методами газовой вольмометрии и тензиметрии.

Методы исследования:

- при тензиметрическом методе с мембранным нуль-манометром точность измерения давления составляет ± 2 мм.рт.ст., а температуры с точностью $\pm 0,5$ °С.

При количественных тензиметрических опытах объем мембранной камеры измеряли с точностью $\pm 0,05$ см³ и массу образца - с точностью $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ г. Результаты тензиметрических измерений обрабатывали по МНК по стандартной подпрограмме на компьютере с использованием t-распределения. Студента при доверительном уровне выше 90-95%:

- калориметрические исследования проведены в герметизированной калориметрической ячейке, помещенной в массивный медный блок. Термометрическая и тепловая чувствительность калориметра составляла соответственно 10^{-4} К и $\pm 0,08$ кДж;

- рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре "TUR-62M" с гониметрическим устройством HCG с медным K_{α} -излучением. Индуцирование дебаеграмм проводили аналитическим методом Хесса-Липсона. Ошибка в определении параметров элементарных ячеек составляет 0,1-0,3%.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Термолиз, термодинамические характеристики некоторых боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA групп

Экспериментальное определение энергии кристаллической решетки гидридных соединений по термохимическому циклу Борна-Габера возможно при наличии достоверных значений энтальпии образования этих соединений и их ионов.

Нами проведены тензиметрические исследования процесса термолиза и калориметрия растворения некоторых боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA групп с целью сопоставления полученных результатов с литературными значениями термодинамических характеристик этих соединений.

Для определения термодинамических характеристик фазовых и химических превращений тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром необходимо иметь экспериментальные данные, полученные в равновесных условиях. Для достижения равновесия в системе давление измерялось через определенный отрезок времени в изотермических условиях

до достижения постоянного его значения в течение 8-10 часов. Время достижения равновесия при термолизе исследованных веществ составляло 100-200 часов. Установление равновесия проверялось как при прямом ходе барограммы - повышении температуры, так и при обратном ходе - снижении ее.

Завершение отдельных ступеней процесса термолиза исследуемых процессов определяется по плавному переходу барограммы в область линейного газового расширения. Наличие температурного интервала между отдельными ступенями и очень замедленная скорость обратного хода процесса позволяют удалить образующиеся газообразные продукты при более низких температурах и исследовать последующую стадию в чистом виде.

Кривые барограмм процесса термолиза тетрагидроалюминатов калия и стронция носят ступенчатый характер и состоят из трех ступеней. На основании данных РФА, тензиметрии и газовой волюмометрии установлено, что первая ступень соответствует термолизу тетрагидроалюминатов с образованием гексагидроалюминатов, металлического алюминия и водорода. Вторая ступень - термолизу гексагидроалюминатов с образованием бинарного гидроксида, а третья - термолизу бинарного гидроксида.

Таблица 1

Уравнения барограмм и термодинамические свойства процесса термолиза исследованных гидридов

Соединение	$\lg P_{атм, H_2} = B - \frac{A}{T} \cdot 10^3$		Интервал температур К	ΔH^0_T кДж/моль	ΔS^0_T кДж/моль
	A	B			
KAlH ₄	3,11±0,03	5,61±0,06	473-560	59,9±3	108,0±4
K ₃ AlH ₆	4,40±0,05	6,81±0,09	570-640	126,2±4	195,3±8
KH	6,37±0,05	8,08±0,09	670-770	61,7±3	77,5±5
Sr(AlH ₄) ₂	2,38±0,05	5,02±0,08	380-540	91,3±3	192,1±5
Sr ₃ (AlH ₆) ₂	5,64±0,05	7,03±0,08	610-750	323±3	404±5
SrH ₂	6,91±0,04	8,12±0,09	860-1150	171±4	155±6
NaBH ₄	6,34±0,03	9,03±0,05	530-702	243±3	345±5
Sr(BH ₄) ₂	3,46±0,05	5,84±0,09	520-620	203±4	342±6

В результате серии опытов были получены барограммы ступеней термолиза боро- и алюмогидридов, также бинарных гидридов натрия, калия и стронция (рис. 1,а). Экспериментальные данные, приведенные в виде зависи-

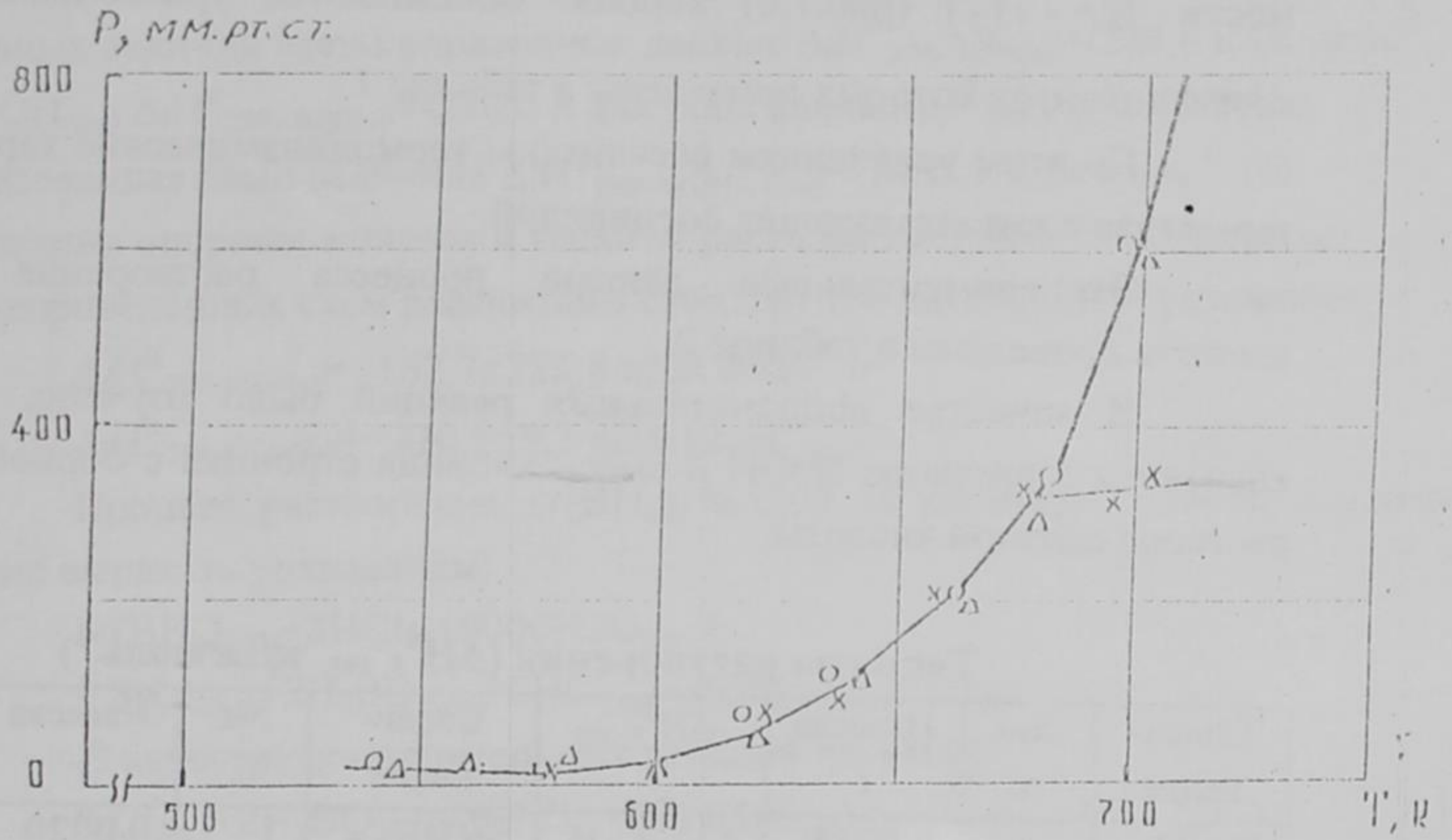


Рис. 1 (а) Барограмма процесса разложения NaBF_4

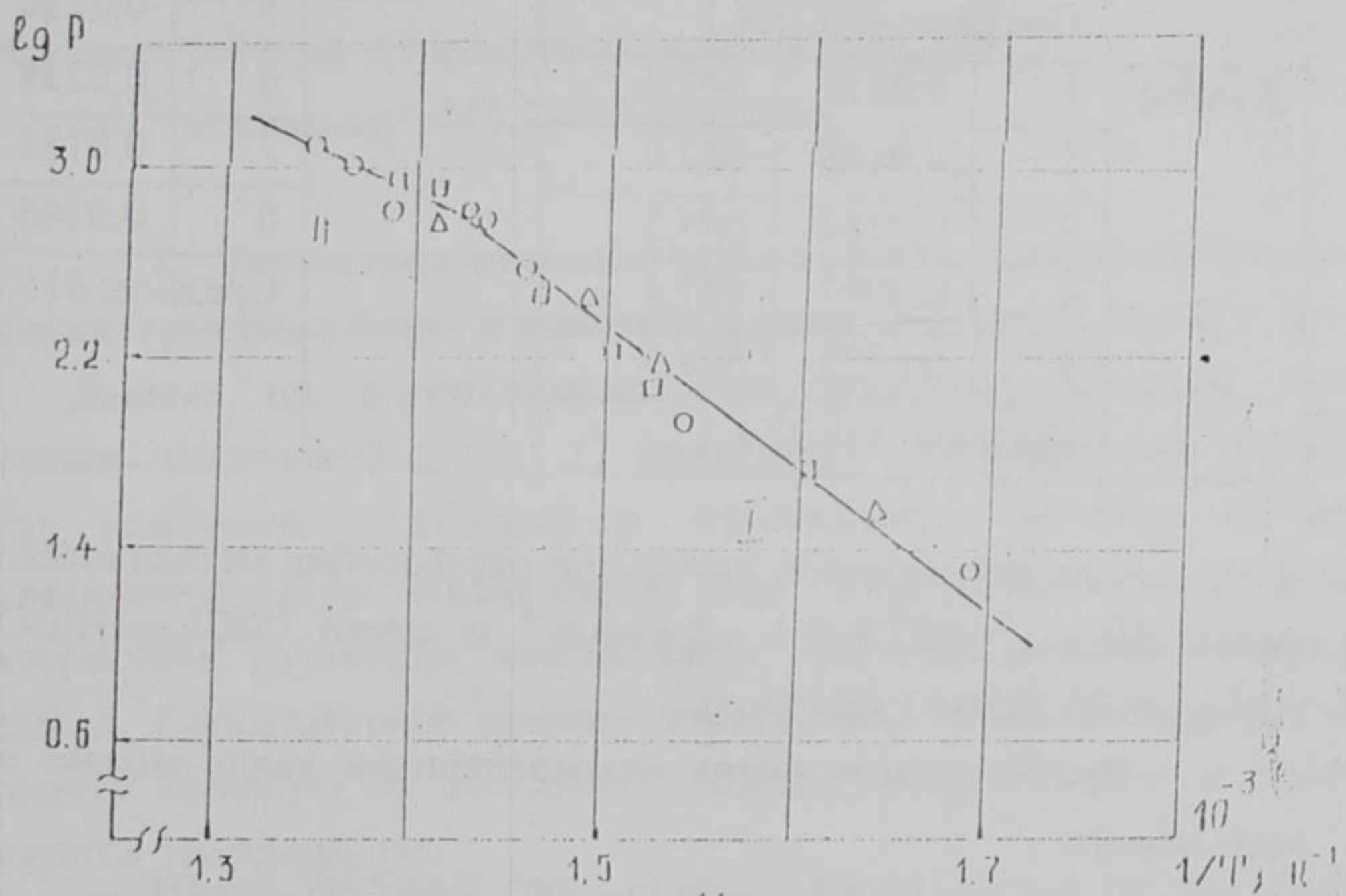


Рис. 1 (б) Зависимость $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ процесса разложения борфторида натрия.

мости $\lg P = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис.1,б) хорошо описываются уравнениями, значения коэффициентов которых приведены в таблице 1.

По этим уравнениям рассчитаны термодинамические характеристики термолиза соответствующих соединений.

Экспериментальные данные процесса растворения изученных веществ приведены в таблице 2.

В качестве дополнительных реакций было изучено, растворение алюминия в растворе NaOH и смеси хлорида стронция с борной кислотой в растворе соляной кислоты.

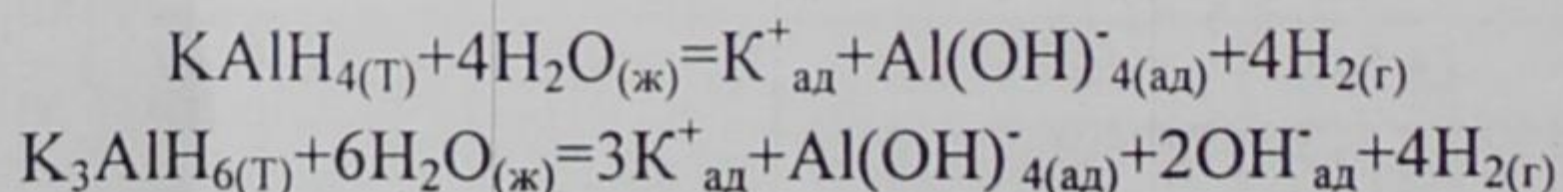
Таблица 2

Теплоты растворения ($\Delta H^0_{S, 298}$, кДж·моль⁻¹)

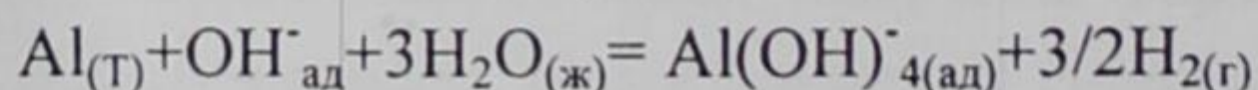
Соединение	№о п.	Навеска г	$-\Delta H^0_{S, 298}$	Соединение	№о п.	Навеска г	$-\Delta H^0_{S, 298}$
KAlH ₄	1	0,0218	437,2	Sr(BH ₄) ₂	1	0,0220	614,1
	2	0,0456	433,2		2	0,0186	612,4
	3	0,0229	440,2		3	0,0200	618,9
	4	0,0217	434,7		4	0,0212	609,0
	Среднее: 436,3±4,1				5	0,0250	616,7
K ₃ AlH ₆	1	0,0251	692,5		6	0,0238	621,7
	2	0,0168	687,0		7	0,0181	616,5
	3	0,0182	694,5		8	0,0246	617,1
	4	0,0097	687,4		Среднее: 615,8±3,3		
	5	0,0123	689,5				
	Среднее: 436,3±4,1						

Среднее значение энтальпии растворения металлического алюминия равно $\Delta H^0_{S, Al} = -397,9 \pm 7,1$ кДж·моль⁻¹ и смеси (SrCl_{3(Т)}+H₃BO_{3(Т)}) – равно $\Delta H^0_{S, 298} = -20,79 \pm 0,91$ кДж·моль⁻¹.

Процесс растворения алюмогидридов калия можно представить в виде схемы:



и для металлического алюминия следующей схемой:

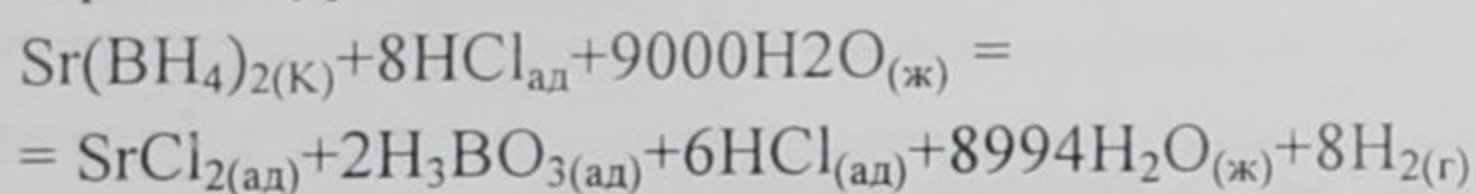


Для расчета энтальпии образования алюмогидридов калия в качестве опорных величин взяты справочные данные $\Delta_f H^0_{298, H_2O(ж)} = -285,8$ кДж·моль⁻¹, для $OH^-_{(ад)}$ $\Delta_f H^0_{298, H_2O(ж)} = -230,0$ и для иона калия $\Delta_f H^0_{298, K+(ад)} = -254,8$, а определенная нами величина $\Delta_f H^0_{298, Al(OH)_4(ад)} = -1485,7$ кДж·моль⁻¹. На основании опорных величин и теплоты растворения (табл. 2) с помощью вышеприведенных схем рассчитаны стандартные энтальпии образования:

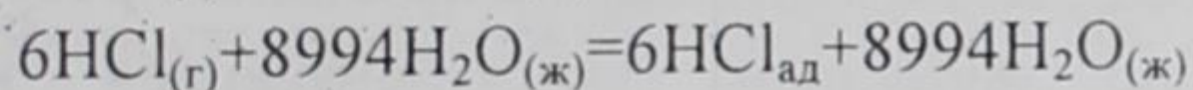
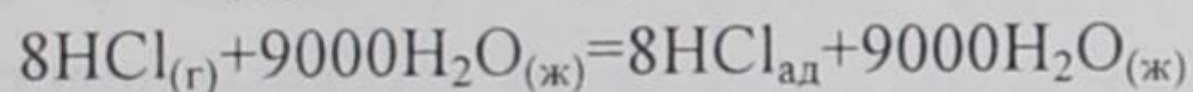
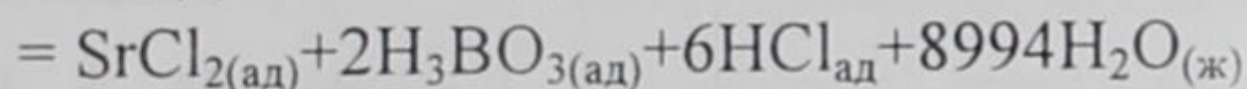
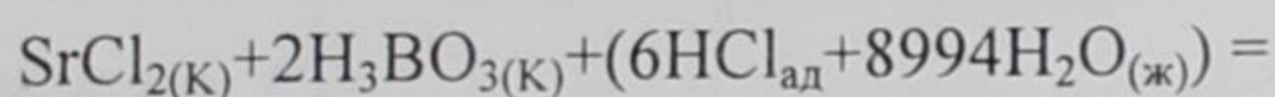
$$\Delta_f H^0_{298, KAl_6(г)} = -162,7 \pm 285,8 \text{ кДж·моль}^{-1} \text{ и}$$

$$\Delta_f H^0_{298, K_3Al_6(г)} = -310,0 \pm 9,3 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

Процесс растворения $Sr(BH_4)_2$ в 0,05 М растворе соляной кислоты можно выразить уравнением:



В качестве дополнительных реакций изучены:



Используя экспериментальные значения энтальпий растворения приведенных реакций и справочные, нами определена

$$\Delta_f H^0_{298, Sr(BH_4)_2(к)} = -380,7 \pm 2,4 \text{ кДж·моль}^{-1}.$$

2. Термодинамическая стабильность и энергетические характеристики боро- и алюмогидридов элементов IА и IIА групп

Данные по термодинамическим свойствам процесса термолитизации изученных соединений (табл. 1) приведены к стандартным условиям, с учетом изменения теплоемкости компонентов системы в пределах интегрирования. На их основе определены стандартные термодинамические характеристики изученных комплексных гидридов, которые приведены в таблице 3. Сопоставление данных тензиметрии и калориметрии (табл. 3) показывает хорошую их сходимость, свидетельствующую о достоверности результатов эксперимента.

Накопленный банк термодинамических величин гидридных соединений позволяет, путем их критического анализа, выбрать опорные величины термодинамических функций для оценки термодинамической устойчивости и энергетической прочности боро- и алюмогидридных соединений.

Стандартные термодинамические характеристики комплексных гидридных соединений

Борогидриды			Алюмогидриды		
Соединение	$-\Delta_f H^0_{298}$ кДж моль ⁻¹	S^0_{298} Дж моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Соединение	$-\Delta_f H^0_{298}$ кДж моль ⁻¹	S^0_{298} Дж моль ⁻¹ ·К ⁻¹
NaBH ₄	185,0*	98,8*	KAH ₄	163,8*	110,8*
Sr(BH ₄) ₂	374,3*	142,0*		162,7**	
	380,3**		K ₃ AlH ₆	303,6*	205,0*
				310,0**	
			Sr(AlH ₄) ₂	312,0*	307,4*
			Sr(AlH ₆) ₂	851,0*	224,0*

Примечание: * - данные тензиметрии;

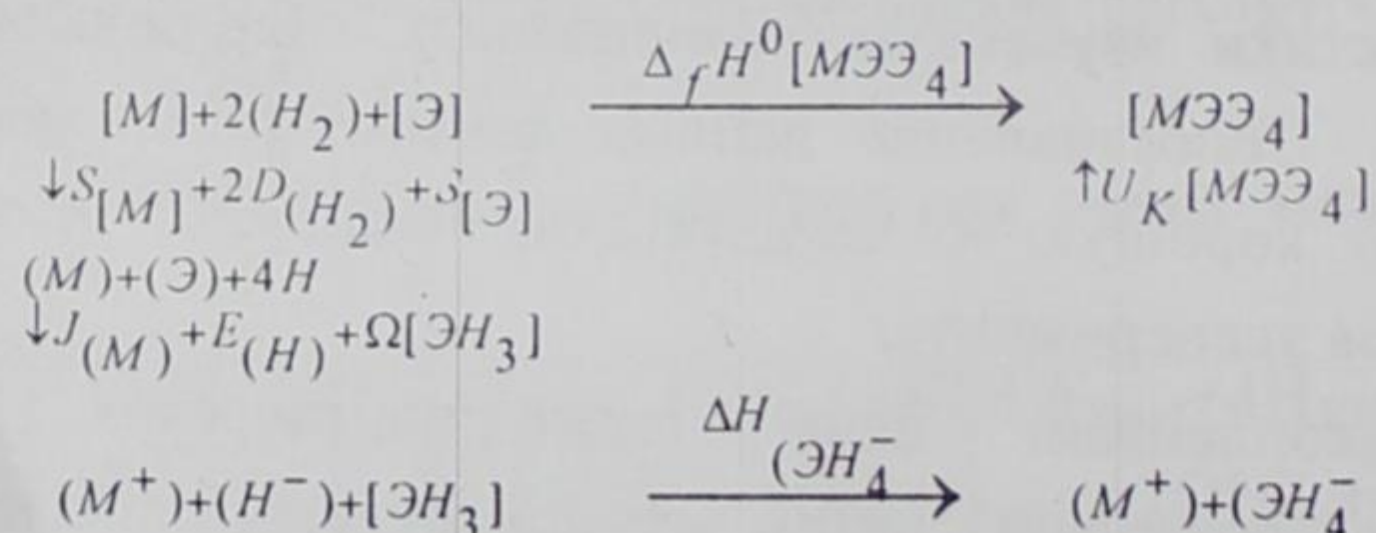
** - данные калориметрии

Термодинамические функции ($\Delta_f H^0$ и $\Delta_f G^0$) соединений являются суммарным итогом процесса получения соединения в целом, служат критерием прочности соединения к распаду на исходные простые вещества.

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 ($U_{ат}$) для атомных, гомеополлярных соединений с ковалентным характером связи.

Вся совокупность физико-химических свойств комплексных боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA групп (за исключением соединений бериллия и магния) доказывает превалирующую ионную природу связи в этих соединениях.

Энергетический баланс образования боро- и алюмогидридов элементов IA и IIA групп может быть выражен по циклу Борна-Габера:



По составленному термохимическому циклу Борна-Габера на основании экспериментальных термодинамических данных косвенным путем

определена энергия кристаллической решетки комплексных гидридных соединений.

С помощью известных величин энтальпии образования газообразного борогидрид иона $\Delta_f H^0_{298, (BH_4^-)} = -96,2 \pm 20$ кДж·моль⁻¹ и его кристаллического радиуса, также новыми значениями энтальпии образования борогидридов, нами определена энергия кристаллической решетки борогидридов элементов IA и IIA групп (табл. 4 и 5). Расчеты произведены по термохимическому циклу и по уравнению Капустинского.

В литературе отсутствуют кристаллохимические параметры для комплексных алюмогидридов. Термохимический радиус AlH_4^- находили 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

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

$$\Delta_f H^0_{298}[NaBH_4] - \Delta_f H^0_{298}[KBH_4] = 49,7 \text{ кДж·моль}^{-1}$$

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

По определенным значениям термохимического радиуса иона AlH_4^- рассчитана энергия кристаллической решетки тетрагидроалюминатов элементов IA (табл. 6) и IIA групп (табл. 7). Энтальпия образования газообразного иона (AlH_4^-) вычислена из цикла Борна-Габера по значениям U_K всего ряда тетрагидроалюминатов ЩМ (табл. 6). Ее среднее значение равно $\Delta_f H^0_{298}(AlH_4^-) = -165,0 \pm 15$ кДж·моль⁻¹.

Таблица 4.

Термодинамические и энергетические свойства борогидридов IA группы

МВН ₄	Радиус ион, [Me ⁺], Å ⁰	-Δ _f H ⁰ ₂₉₈ кДж/моль ⁻¹				Энергия кристаллической решетки, кДж/моль ⁻¹			
		[Me ⁺]	МВН ₄			По Дымовой		Наши данные	
			Литературные	Наши данные	(ВН ₄)	По циклу	По урав. Капустинского	По урав. Капустинского	По циклу
LiВН ₄	0,78	167,26	194,02	193,8	96,25	778,2	743,5	692,9	791,7
NaВН ₄	0,98	610,53	190,9	188,91		703	700,8	655,6	703,3
КВН ₄	1,33	514,51	228,86	238,61		644,3	636,8	599	656,9
RbВН ₄	1,49	491,29	236,8	243,01		648,5	608,4	576,4	638
CsВН ₄	1,65	460,07	263,6	241,06		627,6	587,4	55,3	604,9

Таблица 5

Термодинамические и энергетические свойства борогидридов IIA группы

M(ВН ₄) ₂	Радиус ион, [Me ⁺]A ⁰	-Δ _f H ⁰ ₂₉₈ кДж/моль ⁻¹				Энергия кристаллической решетки, кДж/моль ⁻¹			
		[ВН ₄]	(Me ⁺)	МВН ₄		По Дымовой		Наши данные	
				Литературные	Наши данные	По урав. Капустинского	По циклу	По урав. Капустинского	По циклу
Li(ВН ₄) ₂	0,314	96,2		100,4	107,8	2598,3	2895,3	2394,1	
Mg(ВН ₄) ₂	0,780		2329,2	211,7	229,8	2322,1	2351,4	2087,7	2366,5
Ca(ВН ₄) ₂	1,051		1919,9	351,5	335,7	2125,5	2071,1	1930,1	2056,1
Sr(ВН ₄) ₂	1,175		17884,4	364	369,4	1995,8	1945,6	1868,8	2056,2
Ba(ВН ₄) ₂	1,395		1649,3	481,9	387,3	1886,9	1937,2	1769,1	1844,2

На основании литературных данных об увеличении радиуса аниона с повышением координационного числа нами был рассчитан термодинамический радиус аниона AlH_6^{3-} , равный $3,09\text{\AA}$. Полученная величина позволила рассчитать энергию решетки, гексагидроалюминатов элементов IA (табл. 8) и IIA (табл. 9) групп по уравнению Капустинского. На их основе определено значение энтальпии образования газообразного иона (AlH_6^{3-}), равное $-808,8 \pm 15$ кДж·моль⁻¹. С помощью полученных данных возможно рассчитать энергию решетки гексагидроалюминатов элементов IA и IIA групп (табл. 8 и 9).

Таким образом, с помощью независимых методов исследования — тензиметрии и калориметрии, получены взаимосогласованные значения энтальпии образования борогидридов натрия, стронция и алюмогидридов калия и стронция. Собранные полные сведения по термодинамическим свойствам борогидридов, тетра- и гексагидроалюминатов элементов IA и IIA групп позволяют выбрать наиболее достоверные величины, в качестве опорных, для дальнейших расчетов. На их основе рассчитана энергия кристаллической решетки комплексных гидридных соединений элементов IA и IIA групп по термодинамическому циклу Борна-Габера и по уравнению Капустинского. Установлено, что на общий энергетический баланс термодинамических свойств исследованных соединений решающее влияние оказывают величины энергии кристаллической решетки и энтальпии образования газообразных гидрид анионов — BH_4^- , AlH_4^- и AlH_6^{3-} . Ход изменения термодинамической стабильности исходных гидридных соединений в пределах естественных групп зависит от соотношения этих величин и контрполяризационных способностей внешнесферных катионов. Это хорошо видно из рис.2. С возрастанием порядкового номера элементов IA и IIA групп уменьшается энергия кристаллической решетки и антибатно ей возрастают величины энтальпии образования комплексных боро- и алюмогидридных соединений.

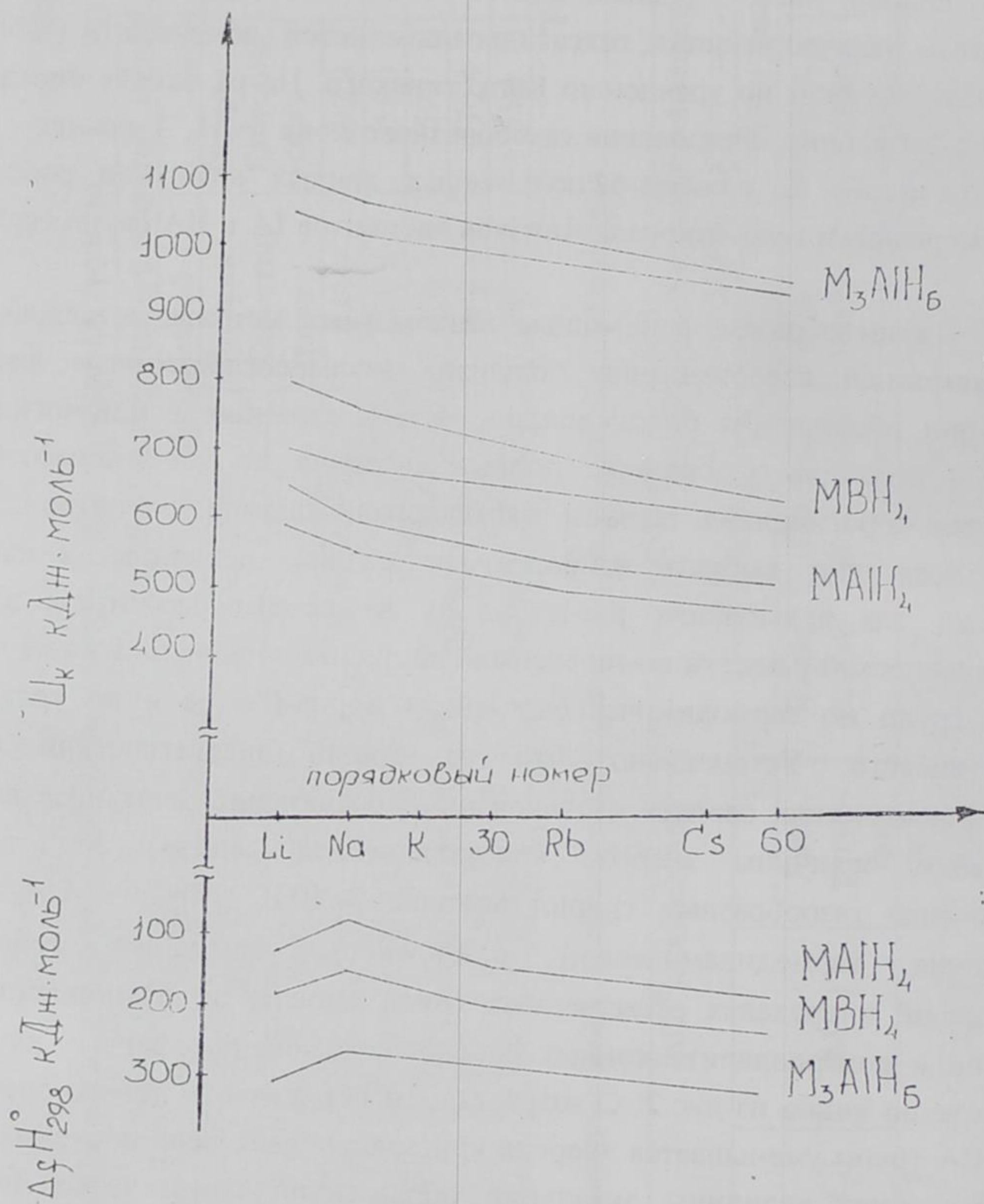


Рис. 2. Изменение $-\Delta_f H^0_{298}$ кДж/моль⁻¹ и U_K комплексных боро- и алюмогидридов щелочных металлов от порядкового номера

Таблица 6

Термодинамические и энергетические свойства тетрагидроалюминатов ПА группы

MAlH ₄	Радиус ион, [Me ⁺]Å ⁰	-Δ _f H ⁰ ₂₉₈ кДж/моль ⁻¹			Энергия кристаллической решетки, кДж/моль ⁻¹				
		[AlH ₄]	(Me ⁺)	Литературные	Наши данные	По урав. Капустинского	По циклу	По урав. 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	504,6	506,3	496,4	464,9
CsAlH ₄	1,65	155,2	-460	165,1	179,2	469,8	460,2	472,5	455,2

Ср=165,0±15

Таблица 7

Термодинамические и энергетические свойства тетрагидроалюминатов ПА группы

M(AlH ₄) ₂	Радиус ион, [Me ⁺]Å	-Δ _f H ⁰ ₂₉₈ кДж/моль ⁻¹			Энергия кристаллической решетки, кДж/моль ⁻¹			
		(Me ⁺)	Литературные	Наши данные	По Дымовой [85]	Наши данные		
M(AlH ₄) ₂					По урав. Капустинского	По циклу	По урав. 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	1664,8*	1990,2
Sr(AlH ₄) ₂	1,175	1761,9	196,6	309,8	1635,9	1648,5	1619,5	1858
Ba(AlH ₄) ₂	1,395	1649,3	313,8	315,0	1560,6	1631,7	1543,6	1799,7

Таблица 8

Термодинамические и энергетические свойства гексагидроалюминатов IA группы

M_3AlH_6	Радиус ион, $[Me^+]\text{\AA}$	$-\Delta_f H_{298}^0$ кДж/моль ⁻¹			Энергия кристаллической решетки, кДж/моль ⁻¹			
		Литературные	Наши данные	(Me^+)	$[AlH_3^{3-}]$	По урав. Капустинского	По циклу	
Li_3AlH_6	0,78	665,3 310,9	333,0	-667,3	1261,4	1133,5	1167,6	
Na_3AlH_6	0,98	146,4 260,2	301,2	-610,5	1046,4	1080,5	1318,1	
K_3AlH_6	1,33	276,1	306,2	-514,5	847,5	1002,2	1041,3	
Rb_3AlH_6	1,49	-	315,0	-491,3	814,6	970,1	975,9	
Cs_3AlH_6	1,65	-	324	-460	764,4	939,9	895,5	
Ср=808,8								

Таблица 9

Термодинамические и энергетические свойства гексагидроалюминатов IIА группы

$M_3(AlH_6)_2$	Радиус ион, $[Me^{2+}]\text{\AA}$	$-\Delta_f H_{298}^0$ кДж/моль ⁻¹			Энергия кристаллической решетки, кДж/моль ⁻¹		
		$Me_3(AlH_6)_2$	(Me^{2+})	$[AlH_6^{3-}]$	По урав. Капустинского	По циклу	
$Be_3(AlH_6)_2$	0,314	-	-	808,8	1906,4	-	
$Mg_3(AlH_6)_2$	0,780	552,3	2329,1		1696,9	5922,3	
$Ca_3(AlH_6)_2$	1,051	816	1912,9		1596,4	4937,1	
$Sr_3(AlH_6)_2$	1,176	843	1774,4		2660,6		
$Ba_3(AlH_6)_2$	1,395	868	1649,3		1553,7	4548,6	
					1483,9	4198,3	

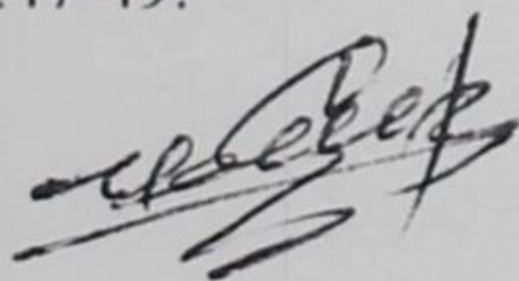
ВЫВОДЫ

1. Методами тензиметрии с мембранным нуль-манометром и калориметрии растворения определены стандартные термодинамические характеристики борогидридов натрия, стронция, тетра- и гексагидроалюминатов калия и стронция.
2. Получен банк термодинамических величин комплексных гидридных соединений элементов IA и IIA групп, позволяющий скорректировать и выбрать опорные величины энтальпий образования для определения энергии кристаллической решетки гидридных соединений.
3. С помощью опорных величин графическим методом Яцимирского рассчитаны термохимические радиусы гидрид-ионов BH_4^- , AlH_4^- и AlH_6^{3-} и определены энтальпии образования этих ионов в твердом и газообразном состояниях по термохимическому циклу.
4. По термохимическому циклу Борна-Габера и уравнению Капустинского рассчитаны энергии кристаллической решетки борогидридов, тетра- и гексагидроалюминатов элементов IA и IIA групп. Установлено, что с возрастанием порядкового номера внешнесферного катиона и увеличением его радиуса уменьшается энергия кристаллической решетки комплексных гидридных соединений. Такой ход антибатен закономерному возрастанию величины энтальпии образования и, в целом, термодинамической стабильности борогидридов, тетра- и гексагидроалюминатов элементов IA и IIA групп.

**ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ
В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Бадалов А.Б., Исломова М.С., Исоев Д.Т., Икрамов М. Табаддулоти хароратӣ ва хосиятҳои термодинамикии гидридҳои комплекси бор ва алюминий. // Международная конференция “Физика конденсированных сред”. Тезисы докл., Душанбе. 1997г. – С.27-29.
2. Бадалов А.Б., Икрамов М., Исломова М.С., Исоев Д.Т. Исследования процессов десольватации, термического разложения и термодинамические свойства алюмогидридов магния. // Доклады АН РТ. – 1997г. т.11. №11-12. – С.22-26.
3. Бадалов А.Б., Назаров К.Н., Исоев Д.Т., Табаров Д., Шарипов Д.Ш. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики бинарных гидридов щелочных металлов. // Матер. юбил. научной конференции, посвященной 95-летию акад. АН РТ В.И. Никитина, Душанбе, 1997. С.54-55.
4. Исоев Д.Т., Бадалов А.Б., Исломова М.С., Икрамов М. Кинетические особенности термического разложения тетра-, гексаалюмогидридов и гидроксида калия. // Матер. научной. конф. посвящ. 95-летию акад. АН РТ В.И. Никитина // Душанбе – 1997. С.18-19.
5. Мирсаидов У.М., Бадалов А.Б., Исоев Д.Т., Кобулиев З.В. Ҳидроген манбаи энергетикӣ ва аҳамияти экологии он. // Материалы науч. практ. конф. “Проблемы национального единства в Таджикистане”, Курган-Тюбе – 1997г. С.3-4.
6. Бадалов А.Б., Исоев Д.Т., Икрамов М., Гафуров Б.А. Манбаҳои энергетикӣ ва истифодаи онҳо дар Тоҷикистон. // Материалы научно-практ. конф. “Проблемы национального единства в Таджикистане”, Курган-Тюбе. – 1997г. С.5-6.
7. Икрамов М., Бадалов А.Б., Исломова М.С., Исоев Д.Т. Термическая устойчивость и термодинамические характеристики алюмогидридов щелочных металлов. // Вторая международная конференция ВОМ-1-98, Донецк.-1998. С.37-40.
8. Бадалов А.Б., Исоев Д.Т., Нуриддинов Ш.Н., Хакимов Ф.Х., Исломова С. Оценка теплоемкости тетра- и гексагидроалюминатов элементов IIА группы. // Международная научная конференция “Химия и проблемы экологии”. Тезисы докл., Душанбе. – 1998г. С.41-43.

9. Мирсаидов У.М., Исоев Д.Т., Икромов М., Бадалов А.Б. Термодинамические свойства тетрагидроборатов и тетрагидроалюминатов щелочных металлов. // Международная конференция "Химия и проблемы экологии". Тезисы докл., Душанбе.-1998. С.70-72.
10. Исоев Д.Т., Мирсаидов У.М., Бадалов А.Б., Кобулиев З.В. Энергия кристаллической решетки и природа химической связи тетрагидроалюминатов щелочных металлов. //Международная научная конференция "Химия и проблемы экологии". Тезисы докл., Душанбе.-1998. С.74-79.
11. Мирсаидов У.М., Бадалов А.Б., Икромов М., Исоев 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. – 1999, С.30-32.
12. Икромов М., Исломова М.С., Бадалов А.Б., Исоев Д.Т., Гафуров Б.С., Одинаев Х.С., Кобулиев З.В. Термодинамические свойства координационных боро- и алюмогидридных соединений элементов IA и IIA групп периодической системы. //Межвузовский сборник научных трудов: "Координационные соединения и аспекты их применения". – 1999. вып.3. – С.17-19.
13. Исломова М.С., Исоев Д.Т., Бадалов А.Б., Гафуров Б., Икромов М. Анализ термической устойчивости комплексных алюмогидридов IA и IIA групп. //Матер. юбил. научно-практич. конф. посвящ. 40-летию хим. фак. Душанбе. 1999. С.49,50.
14. Исоев Д.Т., Бадалов А.Б., Зоиров Х., Мирзоева Ш. Определение энергии кристаллической решетки комплексных алюмогидридов щелочных металлов. // Матер. юбил. научно-практич. конф. посвящ. 40-летию хим. фак. Душанбе. 1999. С.74-75.
15. Бадалов А.Б., Исоев Д.Т., Исломова М.С. Гафуров Б.С. Термические и термодинамические характеристики тетра- и гексагидроалюминатов и тетрагидроборатов рубидия и цезия. //Третья международная конференция "Благородные и редкие металлы" БРМ-2000, Донецк-Святогорск. 2000. С.47-49.



Подписано в печать 26.12.2000
Бумага ксероксная
Объем 1.0 п.л.

Формат 60 x 84/16
Ксерокопия

Тираж 100 экз.

**Отпечатано в Центре по изучению проблем народонаселения
Академии наук Республики Таджикистан, пр. Рудаки 33**