

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ДЕСОЛЬВАТАЦИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНАТОВ БОРОГИДРИДОВ ЛАНТАНИДОВ

Гафуров Б.А.⁽¹⁾, Мирсаидов И.У.⁽²⁾, Бадалов А.Б.^{(2)*}, Курбонбеков А.⁽¹⁾

¹ Институт химии АН Республики Таджикистан, ул. Айни-299/2, г. Душанбе

² Таджикский технический университет,
пр. акад. Раджабовых -10, г. Душанбе

* Факс: (992 372) 21 55 48 E-mail: ilhom@ac.tajik.net

При существующих способах синтеза борогидриды лантанидов образуются в сольватированном виде в среде тетрагидрофураната (ТГФ). Выявленные возможности, условия десольватации и получение несольватированных борогидридов лантанидов имеют определённый научно-практический интерес.

В данной работе приведены результаты исследования процесса десольватации тристетрагидрофуранатов борогидридов лантанидов – $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TGF}$, где Ln – La, Nd, Sm, Er, Gd, Yb и Lu. Исследование проведено методом тензиметрии с мембранным нульманометром. Процесс протекает медленно во времени. Время достижения равновесного значения давления в изотермических условиях составляет 150-160 часов.

Кривая зависимости давления газа от температуры (барограмма), приведённая в виде $\lg p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ состоит из двух пересекающихся прямых линий, соответствующих отдельным ступеням процесса десольватации. Уравнений барограмм и интервал температур протекания ступней процесса приведены в табл. 1.

По результатам количественных тензиметрических измерений установлено, что на первой стадии десольватируется один моль ТГФ, а остальные две моли – при второй стадии.

На основании уравнений барограмм рассчитаны термодинамические характеристики обеих ступеней процесса десольватации $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TGF}$ (табл.2). Эти данные позволили полуэмпирическим методом [1,2], учитывающий влияние числа f-электронов, вклад спиновых (S) и орбитальных (L) моментов движения ионов лантанидов рассчитать термодинамические характеристики ступеней процесса десольватации всего ряда сольватированных борогидридов лантанидов (табл. 2).

Таблица 1

Значения коэффициентов уравнения
процесса десольватации $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{TGF}$

Соединения	$\lg P_{\text{TGF}} = B - \frac{A}{T} \cdot 10^3$					
	первая ступень			вторая ступень		
	A	B	ΔT	A	B	ΔT
La(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	0.8 1	4.4 3	300- 380	3.30	10. 66	380- 395
Nd(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	0.9 8	4.2 8	300- 370	4.58	14. 03	370- 390
Sm(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	0.7 4	4.3 1	300- 373	2.66	9.4 3	373- 390
Gd(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	0.8 1	4.5 7	300- 369	2.13	8.1 2	369- 385
Er(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	0.9 4	4.5 2	300- 360	3.37	11. 30	360- 380
Yb(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	1.1 9	5.6 1	300- 363	3.49	11. 64	363- 380
Lu(BH ₄) ₃ · 3ТГФ	1.3 7	5.8 3	300- 340	1.88	7.3 3	340- 375

Литература

1. Полуэктов Н.С., Мешкова С.Б., Коровин Ю.В., Оксина И.И. // Докл. АН СССР, 1982, т.266, №5, с.1157.
2. Мешкова С.Б., Полуэктов Н.С., Топилова З.М., Донилович М.М. // Коорд. химия, 1986, т.12, №4, с.481.

Таблица 2

Термодинамические характеристики
ступеней процесса десольватации Ln (BH₄)₃ТГФ

соединение	первая ступень				вторая ступень			
	$\Delta H^0_{T, \text{кДЖ}} \cdot \text{моль}^{-1}$		$\Delta S^0_{T, \text{Дж}} \cdot \text{моль}^{-1}$		$\Delta H^0_{T, \text{кДЖ}} \cdot \text{моль}^{-1}$		$\Delta S^0_{T, \text{Дж}} \cdot \text{моль}^{-1}$	
	Эксперимент	расчёт	Эксперимент	расчёт	Эксперимент	расчёт	Эксперимент	расчёт
La(BH ₄) ₃ ТГФ	15.1	15.1	28.9	28.9	124.3	124.3	293.3	293.3
Ce(BH ₄) ₃ ТГФ	-	17.1	-	31.5	-	117.8	-	285.7
Pr(BH ₄) ₃ ТГФ	-	18.1	-	32.3	-	113.0	-	277.8
Nd(BH ₄) ₃ ТГФ	18.8	18.5	26.8	32.8	108.4	108.4	267.4	267.4
Pm(BH ₄) ₃ ТГФ	-	18.5	-	33.1	-	103.9	-	254.6
Sm(BH ₄) ₃ ТГФ	17.6	17.8	38.1	33.2	75.7	99.6	185.8	239.4
Eu(BH ₄) ₃ ТГФ	-	15.6	-	30.8	-	88.9	-	206.6
Gd(BH ₄) ₃ ТГФ	14.6	14.6	31.0	-	92.9	92.9	203.8	203.8
Tb(BH ₄) ₃ ТГФ	-	15.6	-	30.8	-	102.2	-	235.9
Dy(BH ₄) ₃ ТГФ	-	16.3	-	30.5	-	109.9	-	261.7
Ho(BH ₄) ₃ ТГФ	-	17.1	-	31.7	-	114.5	-	278.6
Er(BH ₄) ₃ ТГФ	1.0	18.0	31.4	34.5	129.3	116.0	32.2	286.9
Tm(BH ₄) ₃ ТГФ	-	19.0	-	38.7	-	114.5	-	286.6
Yb(BH ₄) ₃ ТГФ	20.5	19.5	46.0	43.2	103.3	106.8	259.8	269.7
Lu(BH ₄) ₃ ТГФ	20.9	20.9	50.2	50.2	103.7	103.7	261.9	261.9