

УДК 541.124:541.44

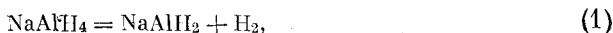
ХИМИЯ

В. А. КУЗНЕЦОВ, Н. Д. ГОЛУБЕВА, К. Н. СЕМЕНЕНКО

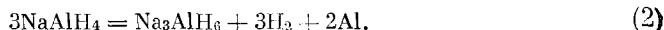
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ NaAlH_4

(Представлено академиком И. В. Тананаявым 7 I 1972)

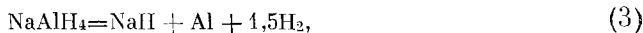
Термическое разложение алюмогидрида натрия исследовалось неоднократно (¹⁻⁴), но результаты, полученные различными исследователями, носили противоречивый характер. Так, в работе (¹) была предложена схема распада



замененная впоследствии (²) уравнением



Считается (^{3, 4}), что на первой стадии алюмогидрид натрия распадается до гидрида натрия



который легко вступает в реакцию образования гексагидридоалюмината (^{3, 4})



Протеканию процесса пиролиза в соответствии с уравнениями (1) и (2) отвечает выделение половины содержащегося водорода, что подтверждено в (¹). В противоречии с этим находятся результаты сообщения (⁵), где указывается на 75% газовыделение. На термограммах NaAlH_4 отмечен экзотермический эффект около 220°С (^{3, 5}), интерпретируемый как доказательство взаимодействия алюмогидрида с гидридом натрия (уравнение (4)), образующимся за счет распада NaAlH_4 . В работе (⁴), однако, отмечено, что на долю процесса по уравнению (3) приходится не более 5%, а образования гидрида натрия как фазы на начальной стадии пиролиза рентгенофазовым анализом не обнаружено. Добавим, что остается неясной природа небольшого эндотермического эффекта в интервале 258—270°, относимого (³) к плавлению или полиморфному превращению Na_3AlH_6 .

Целью настоящей работы было исследование процесса термического разложения алюмогидрида натрия в поли- и изотермическом режимах в интервалах 20—450° и 190—260° соответственно. В работе использовались препараты алюмогидрида натрия с содержанием основного вещества свыше 99,0%. Содержание алюминия в образцах определено трилонометрически, водорода — гидролитически. Термограммы записывались на потенциометре ЭППО9М2 со скоростью 4—5 град/мин. Изучение кинетики разложения NaAlH_4 проводилось манометрическим методом в вакууме.

Навеска вещества (50—70 мг) помещалась в атмосфере испаренного азота в металлический контейнер и вносилась в предварительно нагретую до необходимой температуры измерительную ячейку. Момент внесения принимался за начало отсчета времени. Период неизотермичности 3—5 мин. Изменение давления во времени регистрировалось через 30—60 сек. Результаты исследования представлены на рис. 1. В табл. 1 приводятся результаты рентгенофазового анализа продуктов разложения алюмогидрида

натрия при $\alpha \approx 0,50$, проводившегося на отфильтрованном Си-излучении в камере РКД.

Как видно из полученных данных (рис. 1), разложение NaAlH_4 в интервале $190\text{--}260^\circ$ описывается сигмоидными кривыми обычного вида. Математической обработке подвергались кинетические кривые на стадии ускорения распада, т. е. в области $\alpha = 0,05\text{--}0,40$.

Следует отметить, что полученные нами результаты (степень распада NaAlH_4 во времени) значительно отличаются от сообщенных ранее ⁽⁴⁾.

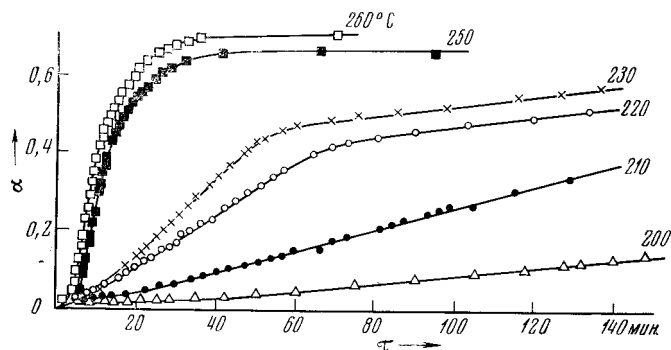


Рис. 1. Зависимость степени разложения NaAlH_4 во времени при различных температурах

Так, при 200° образец NaAlH_4 за 4 часа распадается на 25%; для этих же условий в работе ⁽⁴⁾ приводится величина 75%. Расхождение, очевидно, объясняется большей стабильностью и большей чистотой продукта, используемого в нашей работе.

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа частично разложенного NaAlH_4

Al (°)		Na ₃ AlH ₆ (°)		NaAlH ₄				NaH (°)		
				α = 0,45		исходный				
I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	
100 47	2,34 2,02	Сл.	3,83							
		Ср. сл.	3,44	1	3,47					
		Ср. сл.	3,03	2	3,02	10	3,02			
						7	2,85	100	2,83	
		О. с.	2,72	10	2,75					
		Сл.	2,58	1	2,62					
						8	2,52			
		Ср. ср. сл.	2,42					80	2,44	
		О. о. сл.	2,32	8	2,34					
		Ср. сл.	2,13	1	2,16					
				6	2,03					
		С.	1,93	6	1,94					
		Ср. сл.	1,865	2	1,88	9	1,88			
						7	1,78			
22	1,43	Ср. сл.	1,72	1	1,71			70	1,73	
		Ср. сл.	1,68	1	1,67	8	1,67			
		Ср. ср. с.	1,58	6	1,59					
		Ср. ср. с.	1,555	6	1,57					
						9	1,53			
						7	1,51			
		О. сл.	1,46					70	1,47	
		О. сл.	1,435	5	1,43	4	1,42	40	1,41	
		Ср.	1,362	3	1,37	1	1,35			
		Сл.	1,34			2	1,31			
24	1,22	Ср.	1,22	7	1,22	4	1,26	20	1,22	
						7	1,22			

Периоду ускорения на кинетических кривых распада NaAlH_4 отвечает практически прямолинейный участок σ -образной кривой. Достижение максимальной скорости процесса при одной и той же глубине разложения $\alpha = 0,20-0,25$ независимо от температуры указывает на наличие единственного процесса, требующего активации ⁽⁸⁾, и описывается предложенным ранее уравнением (2) ⁽²⁾.

Период ускорения распада NaAlH_4 удовлетворительно описывается обобщенным тонокинетическим уравнением ⁽⁹⁾

$$1 - \alpha = e^{-k\tau^n}, \quad (5)$$

где α — степень разложения NaAlH_4 , τ — время, n и k — постоянные, связанные с константой скорости отношением $K = nk^{1/n}$ и уравнением

$$1 - \sqrt[n]{1 - \alpha} = k\tau, \quad (6)$$

где k — константа скорости. На основе уравнений (5) и (6) в координатах уравнения Аррениуса $\lg k - 1/T$ графически определена кажущаяся энергия активации распада NaAlH_4 , равная 40 ± 3 ккал/моль.

Из анализа табл. 1 и 2 следует, что при термическом распаде NaAlH_4 вплоть до глубин разложения, близких к 0,5, образование гидрида натрия как устойчивой фазы не имеет места. В некоторой степени это подтверждается и результатами рентгенофазового анализа высокого разрешения ⁽⁴⁾, не обнаружившими фазы NaH на начальной стадии распада NaAlH_4 .

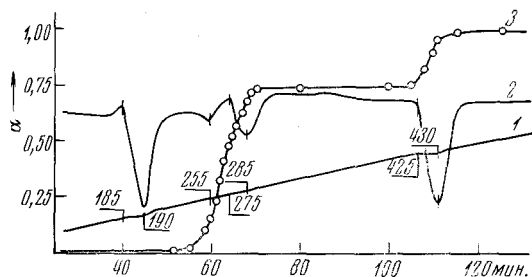


Рис. 2. Термограмма алюмогидрида натрия: 1 — показания простой термопары, 2 — показания дифференциальной, 3 — выделение водорода

Таблица 2

Т-ра, °С	Кинетические параметры разложения						
	190	200	210	220	230	250	260
а) Расчет по уравнению (5)							
$k \cdot 10^{-3}, \text{ мин}^{-1}$	0,24	1,7	4,9	12,6	21,0	151	258
$-\lg k$	3,62	2,76	2,31	1,90	1,67	0,82	0,59
$10^3/T$	2,16	2,11	2,07	2,03	1,99	1,91	1,88
б) Расчет по уравнению (6)							
$k \cdot 10^{-3}, \text{ мин}^{-1}$	0,16	0,4	1,0	2,7	4,2	20,4	25,8
$-\lg k$	3,79	3,40	3,01	2,56	2,38	1,69	1,59

Отметим, что на термограмме NaAlH_4 (рис. 2) отсутствует экзотермический эффект около 220° , интерпретируемый ⁽³⁾ как доказательство образования NaH в качестве промежуточного продукта пиролиза. В связи с этим рассчитанное выше значение энергии активации 40 ± 3 ккал/моль следует отнести к процессу распада NaAlH_4 по схеме



На термограмме NaAlH_4 отсутствует и эффект при $258-270^\circ$, принимаемый ⁽³⁾ за плавление или полиморфное превращение NaAlH_4 . Термограмма интерпретируется нами следующим образом: плавление NaAlH_4 $185-190^\circ$, распад NaAlH_4 $250-255^\circ$, распад возникшего Na_3AlH_6 $275-285^\circ$, распад NaH $425-430^\circ$. Изменение глубины разложения α в услови-

ях политермического режима показывает, что стадии распада NaAlH_4 в Na_3AlH_6 близки по температуре и воспринимаются как единая стадия процесса, заканчивающаяся при $\alpha = 0,75$.

Институт новых химических проблем
Академии наук СССР
Черноголовка Моск. обл.

Поступило
3 I 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. Н. Дымова, Н. Г. Елисеева, М. С. Селивохина, ДАН, 148, 589 (1963). ² E. Ashby, P. Kobetz, Inorg. Chem., 5, 1615 (1966). ³ Т. Н. Дымова, С. И. Бакум, ЖНХ, 14, 3190 (1969). ⁴ Г. А. Осипов, М. С. Беляева и др., Кинетика и катализ, 11, 901 (1970). ⁵ В. В. Гавриленко, Г. А. Егоренко и др., ЖНХ, 12, 60 (1967). ⁶ Таблица ASTM (4-0787). ⁷ Таблица ASTM (2-0809). ⁸ Д. Янг, Кинетика разложения твердых веществ, М., 1969, стр. 11. ⁹ В. В. Болдырев, Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ, Томск, 1958, стр. 54. ¹⁰ Я. Пысяк, В сборн. Гетерогенные химические реакции, Минск, 1970, стр. 73.