

Т. Н. ДЫМОВА, С. И. БАКУМ, У. МИРСАИДОВ

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ АЛЮМОГИДРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком И. В. Тананаевым 8 VIII 1973)

Для управления процессом прямого синтеза комплексных гидридов щелочных металлов и алюминия (MAlH_4 , M_3AlH_6 ($\text{M}=\text{Na}\rightarrow\text{Cs}$) в расплавах (¹⁻⁴) необходимо знание параметров плавления и реакций, которые протекают на отдельных ступенях их синтеза и термоллиза (^{1, 5-8}).

Мы изучили изменение фазового состояния и превращений алюмогидридов $\text{Na}\rightarrow\text{Cs}$, при нагревании под давлением водорода $\sim 1-50$ ат. путем д.т.а. с использованием рентгенофазового анализа. Измерено давление разложения NaAlH_4 при $190-225^\circ\text{C}$, установлено значительное влияние давления на плавкость и характер термического распада KAlH_4 и построена дифференциально-термическая ($\lg P - 1/T$) диаграмма, приближенно отражающая

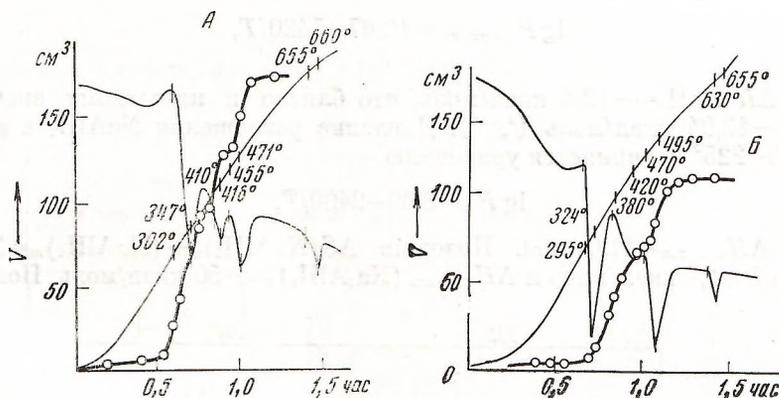


Рис. 1. Термограммы RbAlH_4 (А) и CsAlH_4 (Б)

изменение границ существования фаз в системе $\text{K}-\text{Al}-\text{H}_2$. Сделана оценка значений энтальпии образования Na_3AlH_6 и K_3AlH_6 .

Д.т.а. при $P_{\text{H}_2} > 1$ ат. выполняли в изо- и полибарических условиях, на установке, включающей соединенную с манометром нагреваемую ячейку для блока с образцом и эталоном, а также ресивер и клапан, позволяющие достигать постоянства давления.

Термическая устойчивость алюмогидридов при обычном давлении в ряду $\text{NaAlH}_4 \rightarrow \text{CsAlH}_4$ возрастает от 230 до 350° (табл. 1). Подтверждено, что NaAlH_4 плавится с началом разложения (в среднем при 187°). Быстрый трехступенчатый распад NaAlH_4 происходит с образованием при $238-270^\circ$ Na_3AlH_6 , при $260-298^\circ$ Na_3AlH_6 превращается в NaN , при $414-440^\circ$ NaN разлагается на элементы. Первая ступень в большинстве лишь намечается на термических кривых; излом на кривой выделения газа отсутствует. Для KAlH_4 отмечен четкий распад до K_3AlH_6 при $270-317^\circ$, K_3AlH_6 до KH $324-360^\circ$, KH до K $418-438^\circ$. RbAlH_4 (рис. 1А) разлагается аналогично до Rb_3AlH_6 при $317-334^\circ$, Rb_3AlH_6 до RbH $390-417^\circ$, RbH до Rb $430-$

439°. В отличие от данных (8) CsAlH_4 в испытуемых условиях проявляет обратимый эффект плавления с началом разложения в области 315–327° (рис. 1Б), что подтверждается рентгенографически по сохранению линий отражения после затвердевания. Эффект распада до Cs_3AlH_6 , как и у NaAlH_4 , размыт и проявляется при ~320–400°; 2-я и 3-я ступени не разграничены и сливаются в одну при 423–470°, что, по-видимому, связано с более высокой устойчивостью в этом интервале Cs_3AlH_6 по сравнению с CsH , который разлагается уже около 380° (9). Термограммы Na_3AlH_6 и K_3AlH_6 повторяют термограммы MAlH_4 за вычетом 1-го эффекта распада: дополнительные эффекты у Na_3AlH_6 при 240–257°, у K_3AlH_6 при 286–311° отнесены к полиморфному превращению.

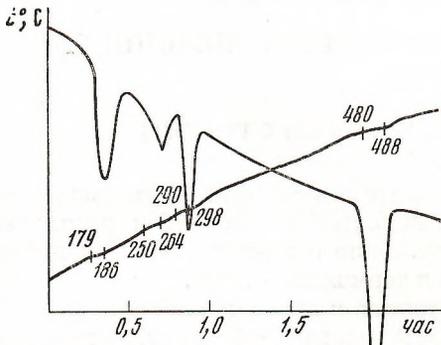


Рис. 2. Термограмма NaAlH_4 при $P_{\text{H}_2} = 5$ ат.

Особенностью термоллиза NaAlH_4 при $P_{\text{H}_2} > 1$ ат. является четкое проявление эффекта превращения в Na_3AlH_6 (рис. 2) и заметный сдвиг этого эффекта с ростом давления (до 56 ат.) в сторону более высоких температур. Эффекты плавления NaAlH_4 , полиморфного превращения и распада

Na_3AlH_6 не проявили заметных изменений в испытанном интервале давлений. Для распада пиролитического NaN найдена зависимость

$$\lg P_{\text{мм рт. ст.}} = 10,67 - 5420/T, \quad (1)$$

откуда $\Delta H_{\text{NaN}} = -12,4$ ккал/моль, что близко к известному значению $\Delta H_{298^\circ} = -13,94$ ккал/моль (9, 10). Давление разложения NaAlH_4 в интервале 190–225° подчиняется уравнению

$$\lg P_{\text{ат}} = 6,69 - 2400/T, \quad (2)$$

откуда $\Delta H_{190-225} = 11,0$ кал. Положив $\Delta S(\text{NaAlH}_4)_{\text{T}} \rightarrow (\text{NaAlH}_4)_{\text{ж}} = 3$ э.е., находим $\lambda = 1,4$ ккал/моль и $\Delta H_{190-225}(\text{Na}_3\text{AlH}_6)_{\text{T}} \approx -50$ ккал/моль. Получен-

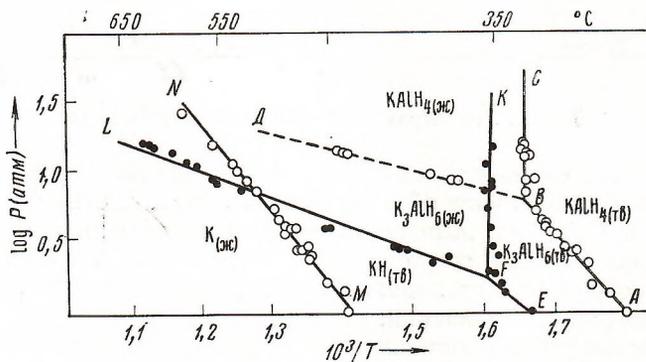


Рис. 3. Изменение положения термических эффектов KAlH_4 с давлением водорода

ная величина определяет эндотермичность рассматриваемого превращения 10 ккал/моль и распада Na_3AlH_6 до NaN 8 ккал/моль. Рассчитанное по уравнению (2) давление разложения NaAlH_4 при плавлении составляет около 30 ат., при температуре 240–280° значительно возрастает, что следует учитывать при выборе параметров прямого синтеза.

Под давлением KAlH_4 плавится; характер его распада зависит от давления водорода (рис. 3). До плавления давление разложения KAlH_4 до K_3AlH_6 (ветвь AB) отвечает уравнению

$$\lg P_{\text{ат}} = 9,77 - 5410/T, \quad (3)$$

после плавления (ветвь BD)

$$\lg P_{\text{ат}} = 2,77 - 1162/T. \quad (4)$$

До плавления давление разложения K_3AlH_6 до KH (ветвь EF) подчиняется уравнению

$$\lg P_{\text{ат}} = 7,03 - 4211/T, \quad (5)$$

после плавления (ветвь FL)

$$\lg P_{\text{ат}} = 3,47 - 2038/T. \quad (6)$$

Давление разложения KH (ветвь MN) связано зависимостью:

$$\lg P_{\text{ат}} = 9,59 - 6820/T. \quad (7)$$

Ветви BC и FK отвечают плавлению KAlH_4 ($320-330^\circ$) и K_2AlH_6 ($\sim 350^\circ\text{C}$) при P_{H_2} выше 7 и 2 ат. Соответственные эффекты обратимы, образцы оплавлены.

Из уравнения (5) следует $\Delta H_{330} = 9,6$ и $\Delta H_{330} (\text{K}_3\text{AlH}_6)_T \approx 66$ ккал/моль. Аналогично, из уравнения (7) можно получить $\Delta H_{450} (\text{KH})_T =$

Таблица 1

Эффекты на термограммах тетра- и гексагидridoалюминатов щелочных металлов.
 $P = 1$ ат.

Соединение	Характеристика и чистота, %	Температура эффектов, °C					
		плавление*	поли-морфн. превращен.*	Разложение с выделением H_2		плавление пироли-тического Al^*	
NaAlH_4	Кристаллич., 99	178—184	—	—	290—298	422—432	660—664
	»	177—193	—	258—270	287—295	421—424	652—666
	»	176—192	—	258—270	284—298	421—426	654—660
NaAlH_4	Технич., 90	172—184	—	238—248	260—292	414—422	648—658
Na_3AlH_6	Синтетич., 97	—	245—253	—	264—280	424—440	667—671
	»	—	251—257	—	264—293	421—439	622—671
Na_3AlH_6	Пиролитич. пиролитич.**	—	244—252	—	265—286	425—440	660—664
KAlH_4	Кристаллич., 99	173—177	240—242	—	262—295	428—438	648—654
	»	—	—	276—294	324—336	418—432	656—662
	»	—	—	276—296	324—334	420—428	666—669
KAlH_4	Технич., 87	—	—	270—308	332—343	420—438	658—665
	Технич., 92	—	—	281—317	334—360	420—432	660—667
K_2AlH_6	Синтетич., 97	—	294—311	—	316—352	413—435	656—662
K_2AlH_6	Пиролитич.	—	286—309	—	320—340	396—410	640—650
	»	—	295—302	—	320—354	420—433	666—672
RbAlH_4	Кристаллич., 99	—	—	317—334	390—417	430—439	660—670
CsAlH_4	» 93	315—327	—	356—380	—	442—452	658—660
	» 99	310—314	—	—	—	450—458	664—670
CsAlH_4	Технич., 85	318	—	—	—	434—470	640
C_2AlH_6	Синтетич.***	—	298—326	—	386—460	510—562	726

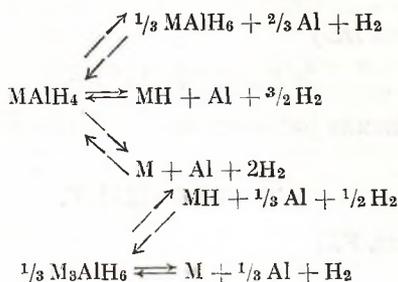
* Без выделения водорода.

** Возможна примесь NaAlH_4 .

*** Возможна примесь CsAlH_4 .

$= -15,6$ ккал/моль, что близко к известному значению $\Delta H_{25} (\text{KH})_T = -14,11$ ккал/моль^(8, 9). Разложение KAlH_4 до K_3AlH_6 требует, следовательно, затраты около 18 ккал/моль. Интересно, что K_3AlH_6 термически более устойчив, чем KH при давлении выше 7 ат.; распад KH на термограммах при этом не фиксируется. Пересечение экстраполированных в высоко-

температурную область ветвей FL и BD означает, что при $P_{H_2} > 70$ ат. $KAiH_4$ по устойчивости должен превосходить K_3AlH_6 и KH и разлагаться непосредственно на элементы. Этот результат, наряду с осуществлением прямого синтеза $MAiH_4$, M_3AlH_6 в расплаве (¹), указывает на обратимость реакций:



и, очевидно, определяется различиями в изменении энтропии системы под воздействием давления. Рис. 3 показывает плавкость $KAiH_4$ и обнаруживает область существования жидкого K_3AlH_6 . Достижение плавкости K_3AlH_6 обуславливает легкость образования $KAiH_4$ из K_3AlH_6 , Al и H_2 (¹).

Начинающееся с плавлением при 1 ат. непрерывное разложение $NaAlH_4$ и $CsAlH_4$ без четких эффектов на термической и газовой кривых может быть связано с образованием фаз переменного состава, источником которых, скорее всего, является гетеролиз (⁷) —



В жидких $NaAlH_4$ и $CsAlH_4$ атомы (ионы) жестко не закреплены, что должно обеспечить тесный контакт продуктов распада с еще не превращенными частицами и привести к образованию соединений изменяющегося состава, например, $M_{(1+x)}AlH_{(4+x)}$; $MAI_{(1+x)}H_{(4+3x)}$. Это представление подтверждается отчетливостью эффекта 1-й ступени распада $NaAlH_4$ под давлением (рис. 2), когда побочный процесс гетеролиза, очевидно, подавляется.

Установлено, что исследование фазового состояния и превращений алюмогидридов под давлением водорода дает информацию о природе и границах существования конденсированных гидридных фаз и облегчает выбор условий прямого синтеза алюмогидридов.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
11 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Т. Н. Дымова, Н. Г. Елисеева и др., ДАН, т. 215, № 6 (1974). ² Т. Н. Дымова, М. С. Роцина и др., Авт. свид. СССР 259060, 1963; Пат. Франц. 69.31295; Пат. Англ. 1284118; Пат. США по заявке 858498. ³ Т. Н. Дымова, Авт. свид. СССР 265868, 1968. ⁴ Т. Н. Дымова, С. И. Бакум, В. М. Бакулина, Авт. свид. СССР 223788, 1967. ⁵ Т. Н. Дымова, Н. Г. Елисеева, М. С. Селивохина, ДАН, т. 148, № 3, 589 (1963). ⁶ Т. Н. Дымова, М. С. Селивохина, Н. Г. Елисеева, ДАН, т. 153, 1330 (1963). ⁷ Т. Н. Дымова, С. И. Бакум, ЖНХ, т. 14, 3190 (1969). ⁸ Г. А. Осипов, М. С. Беляева и др., Кинетика и катализ, т. 4, 901 (1970). ⁹ A. Herold, Ann. Chim. v. 6, 537 (1951). ¹⁰ C. C. Addison, R. J. Pulham, R. J. Roy, J. Chem. Soc., 1964, 4895.