

УДК 546.1.07

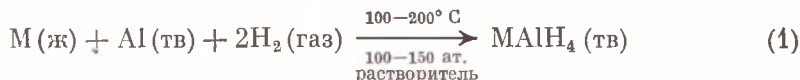
ХИМИЯ

Т. Н. ДЫМОВА, Н. Г. ЕЛИСЕЕВА, С. И. БАКУМ, Ю. М. ДЕРГАЧЕВ

ПРЯМОЙ СИНТЕЗ АЛЮМОГИДРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСПЛАВАХ

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

Реакция щелочных металлов с алюминием и водородом



осуществлена в органической среде (¹, ²), где торможение процесса, вследствие блокирования частиц алюминия твердыми продуктами, $MAIH_4$, M_3AlH_6 , MH и пленкой окиси, преодолевается введением растворителей $MAIH_4$ (ТГФ, диглим (ДГ)) или диспергирующих жидкостей (углеводороды) с активаторами (AlR_3), которые образуют растворимые промежуточные продукты $AlR_3 \cdot MH$, $AlR_{3-n}H_n \cdot MH$ (², ³), а также путем предварительного активирования алюминия. Развитые на этой основе способы синтеза $MAIH_4$ (¹⁻⁵) — длительные многоступенчатые процессы с невысоким

Таблица 1

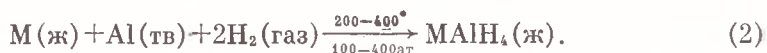
Взаимодействие щелочных металлов с алюминием и водородом (объем автоклава 2 л)

Взято, г		Условия опыта						Продукт			Примечания
M *	Al	M : Al (ат.)	P_{H_2} , кг/см ²			т-ра падения давления, °C		газифи- ци- %, %	конвер- сия M, %	содержа- ние MAlH ₄ , %	
			исх.	макс.	ΔP	t_1	t_2				
Л и т и й											
15 60 **	81	1 : 1,2 1 : 1	280 140	530 200	25 10	200 180	— —	5,29 1,56	0 0	0 0	Серый порошок, пиро- форен, ТГФ, ДГ не извлекают LiAlH ₄
Н а т р и й											
23 47	40 81	1 : 1,3 1 : 1,3	135 130	230 230	20 30	200 180	— —	3,11 3,17	28 29	0 0	Твердая металлопо- добная масса. ТГФ экстракт не активен
23 46 70 70	33 80 100 90	1 : 1,4 1 : 1,3 1 : 1,4 Избыток Al 5%	200 200 230 260	300 280 330 420	25 55 75 80	180 170 180 200	225 205 230 240	5,98 6,22 6,47 7,2	86,4 100 95 92	77,0 83,5 85,6 90,0	Стекловидный плав. NaAlH ₄ экстрагир. ТГФ
К а л и й											
45 80	55 60	1 : 1,5 Избыток Al 5%	110 170	140 285	30 55	70 100	280 280	4,26 5,25	94 96	73,0 92,0	Плав, ДГ-экстракт активен
Ц е з и й											
23	5	Избыток Al 5%	200	330	65	45	280	2,30	100	90	Автоклав 0,12 л

* M — металлы Li → Cs.
** $LiAl$.

выходом (40–80%) и воспроизводимостью; в них затруднено разделение фаз и извлечение чистого MAlH_4 и могут протекать нежелательные, а выше 180–200° опасные реакции расщепления растворителя.

Нами обнаружено весьма интенсивное взаимодействие в системах $\text{M}-\text{Al}-\text{H}_2$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) выше температуры плавления щелочного металла, в области равновесного существования расплавленного алюмогидрида:



Реакция (2) является первым примером прямого получения комплексного гидрида чисто неорганическим путем; здесь барьер гетерогенности

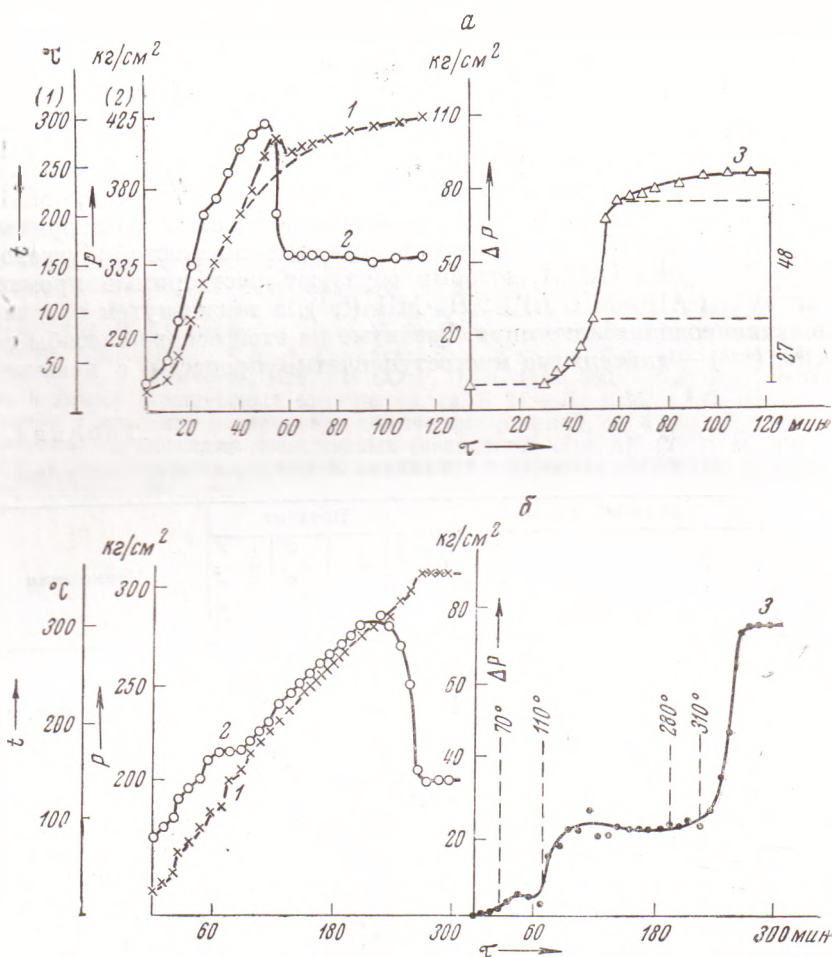


Рис. 1. Режим нагрева (1), P_{H_2} (2) и ΔP_{H_2} (3) при взаимодействии Al и H₂ с 3 мол. Na (а) и 2 мол. К (б) ($\text{M}:\text{Al}=1:1$)

легко преодолевается за счет плавления MAlH_4 , что приводит к быстрому сдвигу равновесия и завершению процесса. При обычном давлении плавятся с частичным разложением $\text{NaAlH}_4 \sim 187^\circ$ (^{6, 7}), CsAlH_4 при 315–320° (⁸); KAlH_4 плавится при 280–290° и P_{H_2} 7 атм. (⁸), $\text{RbAlH}_4 \sim 310-330^\circ$ под давлением водорода. Для работы служила установка, включающая вращающийся автоклав и водородный компрессор. Температуру в зоне реакции поддерживали в пределах $\pm 2^\circ$, давление измеряли с точностью ± 2 атм.

Для улучшения контакта реагентов в автоклав вводили стальные шары. Металлы и водород использовали электролитические, порошок алюминия — с диаметром частиц до 3 мм.

Нагревание Li и Al (а также LiAl, LiH и Al) до 500° под давлением водорода до 530 атм. дает только LiH. При нагревании с Al Na выше 200 атм. а K, Rb, Cs выше 100 атм. обнаруживается ступенчатое изменение давления, различающееся для M:Al=1:1 и 3:1 только расходом водорода (рис. 1, 2). Начало поглощения газа приближается к температуре плавления щелочного металла, затем следует замедление; к концу 1-й стадии суммарный расход водорода $\Sigma \Delta P \approx \frac{1}{3}$ при M:Al=1:1 и $\sim \frac{2}{3}$ при M:Al=3:1. Наиболее интенсивное поглощение водорода ($\Delta P \approx \frac{2}{3}$ и $\frac{1}{3}$, соответственно) скачком — происходит на 2-й стадии: для Na при 210–260°, K при 280–350°, Rb и Cs 300–350°, в области, когда образующийся MAIH₄ жидко-текуч. Превращение заметно экзотермично. Конечные продукты при M:Al=1:1, принимающие форму автоклава, хрупкие слитки 80–90% MAIH₄ (табл. 1); при M:Al=3:1 — порошки 85–95% M₃AlH₆. Конверсия M в MAIH₄ определена как отношение разностей между найденным на опыте содержанием гидридного водорода в продукте и рассчитанным для случая гидрирования реакционной смеси до MH и расчетным содержанием гидридного водорода до крайних степеней гидрирования, MAIH₄ и MH. Контролем служила экстракция MAIH₄. В отличие от синтеза в органической среде (1), где используется 30–100% избыток активированного Al (помол и нагрев с AlR₃ и H₂, введение балластных абразивов и др.), в процессе (2) алюминий не нуждается в подготовке, его избыток может быть ограничен 3–10% и вводится он для исключения образования примесей весьма пирофорных M₃AlH₆. Плавленные алюмогидриды, в отличие от пламов, получаемых по уравнению (1), практически не пирофорны и пригодны к непосредственному использованию в любых реакциях. Так, плавленный NaAlH₄ реагирует с LiCl в Et₂O и CaCl₂ в ТГФ с образованием LiAlH₄ и Ca(AlH₄)₂ (6).

Фиксирование процесса на медленной стадии при M:Al=1:1 (рис. 1, 2) показало неполную конверсию смеси в MAIH₄ и только примеси MH и M₃AlH₆ в продукте.

Нагревание 2 мол. или более Na и Al (1:1) не выше 270–280° и P_{H₂} не ниже 175 атм. при быстром прохождении интервала 100–200° за 2–3 часа приводит к практически полному переводу Na в NaAlH₄. Снижение давления влечет за собой лишь вялое взаимодействие с поглощением водорода не более половины от расчетного и образованием продукта, из которого ТГФ не извлекает NaAlH₄. Вычисленная по содержанию гидридного водорода формальная конверсия Na в NaAlH₄ приближается в этом случае к 35%, что как раз соответствует превращению в Na₃AlH₆. Д. т. и рентгенофазовый анализы подтверждают образование смесей $\frac{1}{3}$ Na₃AlH₆ и $\frac{2}{3}$ Al. Давление водорода около 175 атм. является, таким образом, пороговым: при более низком давлении вместо NaAlH₄ образуется Na₃AlH₆ (рис. 3). Превышение 270–280° при P_{H₂} около 200 атм. снижает выход NaAlH₄ и в итоге

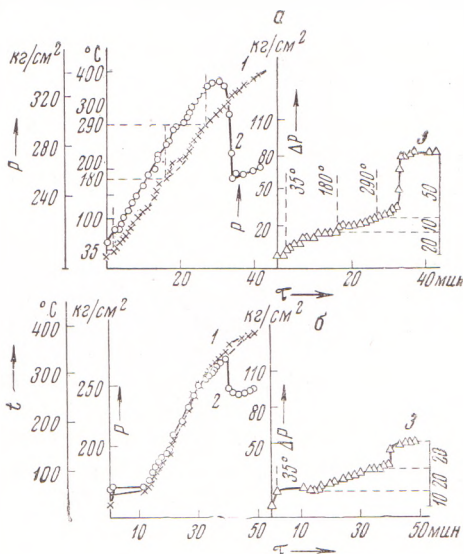


Рис. 2. Режим нагрева (1), P_{H_2} (2) и ΔP_{H_2} (3) при взаимодействии Al и H₂ с 0,17 мол. Cs (a) (Cs:Al=1:1) и 0,18 мол. Cs (b) (Cs:Al=3:1)

может привести к образованию твердой металлоподобной массы, которая по составу также близка к смеси Na_3AlH_6 и $2/3 \text{ Al}$.

По кривым конверсии водорода в NaAlH_4 , снятым в близких к изотермическим условиях при 196, 215, 240 и 263° и начальном $P_{\text{H}_2} \sim 400$ атм., определено время превращения Δt от 30 до 50 и от 50 до 80% и рассчитаны константы скорости $k' = 1/\Delta t$ мин⁻¹ процесса образования NaAlH_4 в расплаве (2). Зависимость констант от температуры подчиняется уравнению

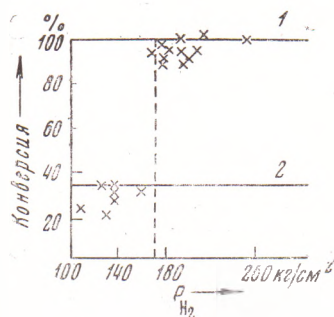


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость конверсии Na в NaAlH_4 (1) и Na_3AlH_6 (2) от давления водорода

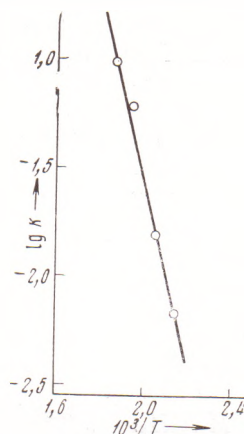


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости взаимодействия Na с Al и H_2 от температуры

$\lg k = (-18,7 \cdot 10^3 / 4,575 T) + 6,62$ (рис. 4); активационный барьер суммарного процесса $A' = 18,7$ ккал/мол; отношение $k_{263} : k_{240} : k_{215} : k_{196} = 15 : 9 : 2 : 1$; скорость процесса при 263° превышает рассчитанную для обычной температуры в $k_{263} : k_{20} = 4 \cdot 10^7$ раз.

В условиях, оптимальных для реакции (2), NaH и Na_3AlH_6 очень медленно реагируют с Al и H_2 , так, что за 4–6 час. образуется лишь примесь NaAlH_4 . Напротив, K_3AlH_6 выше 350°

быстро превращается в KAlH_4 , что, по-видимому, обусловлено плавкостью K_3AlH_6 (8).

Исследование прямого взаимодействия щелочных металлов с алюминием и водородом с исключением органического растворителя и расширением известного диапазона параметров составило основу способа прямого синтеза алюмогидридов $\text{Na} \rightarrow \text{Cs}$ в расплавах $\text{M} - \text{MAlH}_4$ (10, 11) и гексагидридоалюминатов K и Na (12). Способ имеет ряд преимуществ перед известными и особенно перспективен для получения NaAlH_4 — одного из ключевых веществ химии гидридов.

Авторы выражают глубокую благодарность А. Б. Ценципер за обсуждение кинетической части работы.

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

Поступило
11 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Clasen, Angew. Chem., v. 73, 322 (1961). ² E. C. Ashby, C. J. Brendel, U. E. Redman, Inorg. Chem., v. 2, 499 (1963). ³ Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, ДАН, т. 145, 793 (1962). ⁴ H. Clasen, D.D.R. Pat. 63767, 1968. ⁵ J. C. Snyder, U.S. Pat. 3387933, 1968. ⁶ Т. Н. Дымова, Н. Г. Елисеева, М. С. Селивожина, ДАН, т. 148, 589 (1963); т. 153, 1330 (1963). ⁷ Т. Н. Дымова, С. И. Бакум, ЖНХ, т. 14, 3190 (1969). ⁸ Т. Н. Дымова, С. И. Бакум, У. Мирсаидов, ДАН, т. 216, № 7 (1974). ⁹ Т. Н. Дымова, М. Мухиудинов, Н. Г. Елисеева, ЖНХ, т. 15, 2318 (1970). ¹⁰ Т. Н. Дымова, М. С. Рощина и др., Авт. свид. СССР 259060, 1963; Патенты: Франц. 69.31295; Англ. 1284118; США 3755555. ¹¹ Т. Н. Дымова, Авт. свид. СССР 265868, 1968. ¹² Т. Н. Дымова, С. И. Бакум, В. М. Бакулина, Авт. свид. СССР 223788, 1967.