

УДК 546.07.271.623

ХИМИЯ

К. Н. СЕМЕНЕНКО, О. В. КРАВЧЕНКО

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТРИБОРИНАЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком А. В. Новоселовой 20 IV 1976)

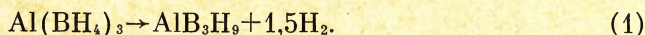
Боргидрид алюминия $Al(BH_4)_3$ — наиболее полно изученный представитель класса ковалентных боргидридов. Тем не менее, вопрос о термической диссоциации этого соединения до настоящего времени оставался открытым. Неоднократно отмечалось, что боргидрид алюминия — термически неустойчивое соединение, медленно разлагающееся уже при комнатной температуре с выделением водорода. Катализаторами разложения являются мелко раздробленные металлы — медь, алюминий, а ингибиторами — продукты, образующиеся при малых глубинах распада (¹⁻³). В работе (⁴) было сделано предположение о наличии обратимой реакции пиролиза с частичным отщеплением диборана, равновесие которой при 50–80° заметно смещено вправо. Однако существование в газовой фазе гипотетических продуктов такого пиролиза не было подтверждено при исследовании и.-к. спектров.

Пиролиз боргидрида алюминия при более высоких температурах по данным (²) приводит к образованию смеси кристаллического черного порошка и аморфного вещества, реагирующего с водой с выделением водорода. Нот и Вибберг в 1966 г. с ссылкой на неопубликованные данные оповестили (⁵) о получении соединения, которому авторы приписали формулу AlB_2H_9 . Однако об условиях проведения процесса пиролиза и свойствах такого соединения никаких последующих сообщений не было. Нами изучен пиролиз боргидрида алюминия в газовой и жидкой фазах при различных давлениях и температурах. Пиролиз в газовой фазе производился в стеклянном реакторе, подключенном к вакуумной системе и заполненном парами боргидрида алюминия, перегнанного непосредственно перед опытом и не содержащего спектроскопически определяемых количеств диборана. Пиролиз изучался при давлениях 40–100 мм рт. ст. и 70–150° в изотермическом и политермическом режимах при разных скоростях нагревания. Заметное и весьма быстрое разложение начинается при $t > 150^\circ$.

При охлаждении реактора давление газовой смеси, даже при небольших глубинах разложения и очень медленном охлаждении, не возвращается к исходному, что, очевидно, свидетельствует о необратимости процесса пиролиза. При больших глубинах разложения происходило образование аморфных твердых продуктов, окрашенных в цвета от желтоватого до коричнево-черного, состав которых был непостоянен и менялся в разных опытах. В газовой фазе при этом фиксировалось появление водорода — от 1,5 до 4 молей на моль исходного боргидрида в зависимости от температуры и времени пиролиза. Пиролиз жидкого боргидрида алюминия осуществлялся в специальном стальном автоклаве, снабженном игольчатым запорным вентилем и датчиком давления. После проведения пиролиза автоклав охлаждался, газовая фаза откачивалась через систему охлаждаемых ловушек, твердые продукты пиролиза извлекались в атмосфере сухого инертного газа.

Исследование пиролиза производилось при разных степенях заполнения α реактора жидким боргидридом алюминия, давлениях p в реакторе и температурах. На рис. 1 приводятся изотермы пиролиза, типичные для

110–140°. В этом температурном интервале процесс сопровождается выделением 1,5 молей водорода на моль боргидрида алюминия и описывается, таким образом, уравнением:



Необходимо отметить, что газовая фаза не содержит определяемых количеств диборана или полиборанов. Твердый продукт пиролиза — трибориналюминий — однородное неокрашенное стеклообразное рентгеноаморфное

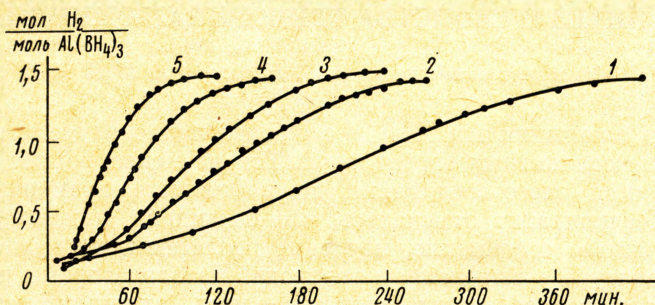


Рис. 1. Кривые газовой выработки при пиролизе жидкого боргидрида алюминия: 1 — 118° ($\alpha=0,32$); 2 — 126° ($\alpha=0,24$); 3 — 130° ($\alpha=0,33$); 4 — 140° ($\alpha=0,32$); 5 — 140° ($\alpha=0,16$)

вещество, не летучее и не самовоспламеняющееся, в отличие от исходного боргидрида алюминия, при контакте с кислородом и влагой воздуха.

Результаты химического анализа продукта соответствуют составу AlB_3H_9 :

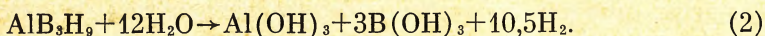
Найдено %: Al 38,9; B 46,5; H 13,1
Вычислено %: Al 39,39; B 47,34; H 13,14

Если пиролиз проводится при $\alpha < 0,1$ и 150° и выше, то количество выделившегося водорода оказывалось большим — до 1,8–2 молей, и чистота

трибориналюминия за счет примесей металлического алюминия и окрашенных продуктов резко снижалась. На рис. 2 сопоставляются и.к. спектры трибориналюминия и боргидрида алюминия. Основные различия связаны с появлением в спектре трибориналюминия новых полос поглощения с высокой интенсивностью в областях 400–800 и 2200–2400 см^{-1} и являются отражением глубоких структурных изменений, происходящих при пиролизе боргидрида алюминия по реакции (1).

Трибориналюминий не растворяется в диэтиловом эфире, предельных и ароматических углеводородах;

водяными парами при 20–30° С медленно гидролизует, с водой и разбавленными кислотами взаимодействует бурно, но без самовоспламенения



Теплота образования трибориналюминия, определенная методом калориметрического растворения в децинормальной соляной кислоте, равна — 14,2±1,5 ккал/моль. Плотность трибориналюминия равна 0,9 г/см³, что



Рис. 2. И.к. спектры боргидрида алюминия (а) и трибориналюминия (б): 1 — ν_{AlB} , 2 — δ_{BH_2} , 3 — γ_{AlH} , 4 — νH , 5 — ν_{BH}

существенно превышает плотность жидкого боргидрида алюминия $0,56 \text{ г/см}^3$ при 0° . Трибориналюминий термически устойчив. Медленное разложение в вакууме наблюдается лишь начиная с $115\text{--}120^\circ \text{C}$, т. е. на $40\text{--}50^\circ$ выше, чем у боргидрида алюминия, и сопровождается выделением в газовую фазу водорода. Процесс ускоряется при повышении температуры до 150°C и сопровождается незначительным экзоэффектом на кривых дифференциально-термического анализа.

Институт новых химических проблем
Академии наук СССР
Черноголовка Московской обл.

Поступило
20 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ *H. I. Schlesinger, H. C. Brown, E. R. Hyde, J. Am. Chem. Soc., v. 75, 209 (1953).*
² *H. I. Schlesinger, R. T. Sanderson, A. B. Burg, J. Am. Chem. Soc., v. 62, 3421 (1940).*
³ *R. S. Brokaw, R. N. Pease, J. Am. Chem. Soc., v. 74, 1590 (1952).* ⁴ *C. P. Maylbery, J. C. Larrabee, Inorg. Chem., v. 2, 855 (1963).* ⁵ *H. Noth, E. Wiberg, Forsch. Forschung. anorg. Chemi, B. 8, H 3 (1966).*