

перспективен для создания ресурсосберегающей технологии высококачественного гидрида алюминия.

На правах рукописи

7. Установлено – основным условием для получения крупнокристаллического несольватированного  $AlH_3$  гексагональной модификации является повышение содержания  $LiCl$  в реакционной массе, что достигается только в одностадийном синтезе, при отношении  $AlH_3 : LiCl = 1:8$ .

**Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях.**

1. Пулатов М.С., Дымова Т.Н., Холиков С.С., Гатина Р.Ф., Гайбуллоева З.Х. Изотерма растворимости  $NaAlH_4 - AlH_3$  – диметилловый эфир,  $KA1H_4 - AlH_3$  – диэтиловый эфир при  $25^{\circ}C$ . // Доклады Академии наук Республики Таджикистан – 2000, - т. XL111, - № 1-2 - С. 8 – 9.

2. Дымова Т.Н., Холиков С.С., Пулатов М.С., Гайбуллоева З.Х. Одностадийный способ получения гидрида алюминия.// Доклады Академии наук Республики Таджикистан – 2000, т. XL111, № 1-2, с10 – 13.

3. Холиков С.С., Пулатов М.С., Дымова Т.Н., Гатина Р.Ф. Получение хлороксониевого комплекса. // Доклады Академии наук Республики Таджикистан – 2001, т.44, - № 1-2, с.6-8.

4. Холиков С.С. Получение гидрида алюминия одностадийным способом.// Материалы научной конференции, посвящённой 30-летию ак. М.Осими – Душанбе, - 2000 г. – с. 20.

5. Холиков С.С., Пулатов М.С. Простой способ синтеза  $AlH_3$  // Деп. В НИПИЦентре 10.11.2000 г. № 58 (1366). – Душанбе, - 2000 г. С. 21 – 23.

6. Пулатов М.С., Холиков С.С. Получение амонгидридов металлов механохимическими методами. В сб. Радио экологический мониторинг биосреды Таджикистана. Душанбе 2010, с. 154.

**ХОЛИКОВ САФАР САЙФИДИНОВИЧ**

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ГИДРИДОВ ЩЁЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ  
С ХЛОРИСТЫМ АЛЮМИНИЕМ И ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРИДА  
АЛЮМИНИЯ В ОДНОСТАДИЙНОМ ПРОЦЕССЕ**

**(02.00.01 – неорганическая химия)**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук



Разрешено к печати 13.10.2010 года.  
Сдано в печать 15.10.2010 года.

Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.  
Гарнитура Times New Roman.  
Тираж 100.

Отпечатано в ООО «ПРОМЭКСПО»  
Республика Таджикистан, г. Душанбе, ул. Бофанда, 7  
Тел.: +(992) 918 97 70 97, www.promexpro.tj

**Душанбе – 2010**

Работа выполнена в лаборатории неорганических материалов  
Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

**Научные руководители:** доктор химических наук  
**Дымова Татьяна Николаевна**  
доктор химических наук,  
профессор  
**Пулатов Махмуд Саиджанович**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук  
**Бадалов Абдулхайр,**  
кандидат химических наук  
Бобоев Худжаназар

**Ведущая организация:** Таджикский технологический  
университет, кафедра общей  
и неорганической химии.

Защита состоится «25» ноября 2010 года в 12<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета ДМ 047.003.01 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063 г. Душанбе, ул. Айни 299/2. E-mail gulchera @ list, Ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Автореферат разослан «20» октября 2010 года.

**Учёный секретарь**  
**диссертационного совета,**  
**кандидат химических наук:**



Касымов Г.Ф.

## ВЫВОДЫ

1. Изучено фазовое равновесие в системе  $\text{NaAlH}_4 - \text{AlH}_3 - \text{Et}_2\text{O}$ , при 25<sup>0</sup>С и обнаружена область кристаллизации соединения  $\text{NaAlH}_4 \cdot 2\text{AlH}_3 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$  - полигидридоалюмината натрия, что подтверждает существование этого класса для элементов I А группы.

2. Осуществлён «алановый» способ получения водородных соединений алюминия и показана ведущая роль гидрида алюминия в процессе синтеза алюмогидрида лития и гидрида алюминия при использовании инициатора - 5-10%  $\text{AlH}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ .

3. Осуществлена прямая кристаллизации гидрида алюминия в одну стадию взаимодействием гидрида лития с хлоридом алюминия в эфирно-толуольной среде при 60-100<sup>0</sup>С. Установлено, что при выбранных условиях синтеза и кристаллизации образующийся несольватированный кристаллический гидрид алюминия не удовлетворяет техническим условиям на целевой продукт.

4. Методами ИК-, РФА-, и ДТА изучены химические и фазовые превращения при взаимодействии  $\text{AlCl}_3$  с  $\text{LiAlH}_4$  или  $\text{LiH}$ , а также модельных смесей состава (1-2)  $\text{AlH}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ -(0,1-2)  $\text{LiAlH}_4$ -(0,75-3)  $\text{LiCl}$ . ( $\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_8 - 7:3 - 3:7$ ). Установлено, что состав сольвата при нагревании от 25<sup>0</sup>С до 58<sup>0</sup>С в равновесных условиях меняется от  $\text{AlH}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  до  $\text{AlH}_3 \cdot 0.25 \text{Et}_2\text{O}$  и химическое взаимодействие сольвата гидрида алюминия и хлорида лития с образованием комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiCl} - (0.5 - 0.2) \text{Et}_2\text{O}$ , явлением загустением массы при 56-60<sup>0</sup>С.

5. Выявлены два пути кристаллизации несольватированного гидрида алюминия:

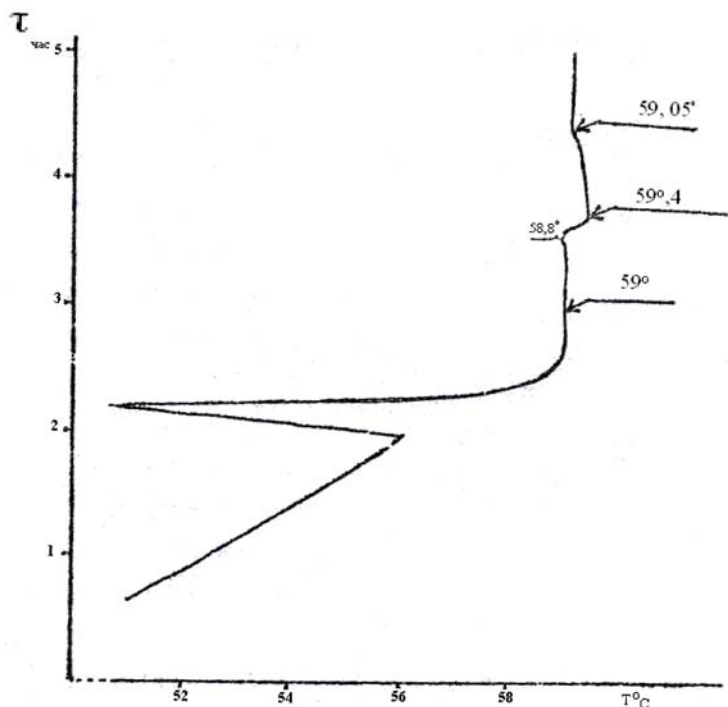
- из раствора в условиях значительных пересыщений, когда  $\text{AlH}_3$  связан в высокорастворимый комплекс  $\text{LiAlH}_4 \cdot n\text{AlH}_3$ ;

- в отсутствие пересыщений, через твёрдую фазу малорстворимого комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiCl} \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ , когда обеспечиваются условия образования малого числа зародышей и равномерного роста кристаллов несольватированного гидрида алюминия. При этом образование несольватированного гидрида алюминия. При этом образование хлоргидридного комплекса является главным критерием получения монокристаллического  $\text{AlH}_3$ .

6. Предложен эффективный одностадийный литиевый способ получения гидрида алюминия прямым взаимодействием гидрида лития и хлорида алюминия в эфирно-толуольной среде при 25-60<sup>0</sup>С с последующей ступенчатой десольватацией и кристаллизацией с выходом  $\text{AlH}_3$  75-95%, содержанием хлора 0,01-0,02%, термостабильностью  $\tau_{80}^{0.5}$  40-80 час. Способ

В присутствии же побочного LiCl в интервале 50-60<sup>0</sup>C, на стадии подготовки реакционной массы к кристаллизации, наблюдали падение содержания гидрида алюминия в растворе. При загустении, которое сопровождается на температурной кривой (рис. 9) появлением пика, весь сольват переходит в твёрдую фазу, где образуется хлоргидридный оксониевый комплекс, который и является питающим материалом для образования зародышей и роста однородных неагломерированных кристаллов несольватированного гидрада алюминия.

Таким образом, хлорид лития при дасольватации и кристаллизации гидрида алюминия играет роль десольватирующего агента и модификатора его кристаллизации в виде однородных ромбоэдрических кристаллов. Оказалось, что в присутствии LiCl количество дорогого LiAlH<sub>4</sub> в реакционной массе может быть уменьшено до 2-5%, без снижения качества продукта.



Рси 9. Температурная кривая одностадийного синтеза гидрида алюминия.

**Актуальность работы.** Стремительное развитие химии гидридов обусловлено возрастающей потребностью различных областей химии новой техники в гидридных соединениях алюминия. В настоящее время создано производство алюмогидрида и гидрида алюминия. Алюмогидрид лития в очень короткое время становится одним из универсальных реагентов органической химии. Высокая теплота сгорания водородных соединений наиболее лёгких элементов – бериллия, бора и алюминия – определяет применение этих веществ в качестве эффективных горючих компонентов высокоэнергетического твёрдого ракетного топлива.

К настоящему времени получены комплексные соединения ряда элементов с водородосодержащими лигандами. Разработан прямой синтез некоторых комплексных гидридов из элементов.

Однако в химии гидридов имеется ещё много нерешённых научных и прикладных задач. Так, до сих пор недостаточно исследованы превращения гидрида натрия, в связи с чем вопрос его использования в качестве гидридного сырья в синтезе алюмогидрида и гидрида алюминия остаётся открытым.

**Цель работы:**

1. Исследование взаимодействия в системе простой гидрид металла (Li, Na, K) – хлорид алюминия-эфирно-ароматический растворитель в широких пределах изменения параметров (T<sup>0</sup>C, C. г/л)
2. Разработка одностадийного процесса получения гидрида алюминия с использованием гидридов лития и хлорида алюминия.

**Научная новинка:**

Найден новый подход к получению алюмогидридов щёлочных металлов взаимодействием бинарных гидридов натрия и литий с гидридом алюминия в среде эфира.

Изучена изотерма растворимости в системе NaAlH<sub>4</sub>-AlH<sub>3</sub>-Et<sub>2</sub>O, 25<sup>0</sup>C. Найдена и охарактеризована твёрдая фаза состава NaAlH<sub>4</sub>-2AlH<sub>3</sub>-3Et<sub>2</sub>O, - полигидридоалюминат натрия, которая подтверждает существование полигидридоалюминатов для элементов I A группы.

Установлено существование хлоргидридного оксониевого комплекса LiCl · AlH<sub>3</sub> · nEt<sub>2</sub>O (n – 0.5-2) и хлорного оксониевого комплекса LiCl · 2AlCl<sub>3</sub> · nEt<sub>2</sub>O (n – 0.5-2) охарактеризованные физико-химическими методами анализа.

Разработаны новые эффективные способы синтеза гидроксида алюминия через бинарные гидриды натрия и лития, которые могут составить основу ресурсосберегающей технологии гидроксида алюминия.

**Практическая ценность работы.** Найдены условия взаимодействия бинарных гидридов натрия и алюминия в диэтиловом эфире с образованием алюмогидрида натрия и полигидридоалюмината натрия  $\text{NaAlH}_4 \cdot 2\text{AlH}_3 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$ . Предложены способы получения алюмогидрида натрия и гидроксида алюминия через  $\text{NaNH}_2$ . Разработан эффективный одностадийный литиевый способ получения гидроксида алюминия, обеспечивающий увеличение мощности производства при снижении ресурсозатрат и повышении качества продукта.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты исследования условий и механизма протекания реакций образования алюмогидридов и гидридов алюминия в системе  $\text{Mn-AlCl}_3$  - эфирно-ароматический растворитель (M-Na, Li). Направленный синтез этих соединений.

2. Изучение фазовых равновесий в системе  $\text{NaAlH}_4\text{-AlH}_3\text{-Et}_2\text{O}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{NaLiH}_4\text{-AlH}_3\text{-Et}_2\text{O}$ ,  $25^\circ\text{C}$ .

3. Изучение химических и фазовых превращений реакционной массы на различных ступенях синтеза сольвата гидроксида алюминия и его десольватации.

4. Разработка эффективных способов получения гидроксида алюминия взаимодействием бинарных гидридов лития и натрия с хлоридом алюминия.

**Публикации:** Основное содержание работы изложено в 6 публикациях, из них 3 работы рекомендованные ВАК РФ.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы доложены на У Всесоюзном совещании по химии гидридов (Душанбе, 1991) и на Международной конференции, посвящённой 80-летию академика М.С. Осими (Душанбе, 2000 г)

**Объём и структура работы:** Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения, выводов и списка литературы, включающего 231 наименование, и изложена на 120 страницах машинописного текста, иллюстрирована 23 рисунками и 17 таблицами.

Глава I содержит обзор литературы по химии бинарных гидридов, алюмогидридов I A группы и гидроксида алюминия.

В главе II представлены результаты синтеза алюмогидридов щёлочных металлов в эфирно-ароматической среде. Построена изотерма растворимости системы  $\text{NaAlH}_4\text{-AlH}_3\text{-Et}_2\text{O}$ ,  $25^\circ\text{C}$  и обнаружена область кристаллизации соединения  $\text{NaLiH}_4\text{-2AlH}_3\text{-3Et}_2\text{O}$  – полигидридоалюмината

Таблица 2.

Получение ГА с различным содержанием LiCl на стадии десольватации и кристаллизации

№п/п	Условия синтеза				V толуола в крист. мл	Отношение суспензия толуол	T <sup>0</sup> C	Выдержка при 80 <sup>0</sup> C мин.	Анализ выделенного продукта				
	LiCl	LiAlH <sub>4</sub>	Взято г/моль ICl <sub>3</sub>	V мл Et <sub>2</sub> O					Et <sub>2</sub> O / C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	C AlH <sub>3</sub> г/л	T <sup>0</sup> C	Время мин	Cl, %
1	7,2 0,5	1,35 0,035	0,05 0,3	400	7:3	22,5	25	20	0,015	47	80	80	Однор. Ромб. 20-30 мкм
2	9,83 0,258	9,83 0,258	10 0,075	100	7:3	22,5	25	20	0,02	45	67	80	Однор. Ромб. 20 мкм
3	9,83 0,258	9,83 0,258	10 0,075	400	7:3	22,5	25	20	0,03	36	65	80	Однор. Ромб. 5-10 мкм
4	9,83 0,258	9,83 0,258	10 0,075	400	7:3	22,5	25	20	0,03	36	65	80	итлы

## 6. Изучение влияния хлористого лития на качество гидрида алюминия.

В опытах по изучению влияния LiCl на качество гидрида алюминия изменяли только один параметр – содержание хлорида в реакционной массе.

Для регулирования отношения сольва гидрида алюминия: LiCl использовали приёмы совмещения реагентов LiH или LiAlH<sub>4</sub> с AlCl<sub>3</sub> при разбавлении с получением устойчивых растворов, имеющих концентрацию 4-5 г/л, когда гидрид алюминия целиком находится в растворе. Отдельный от раствора обратный LiCl очищали многократным промывом тем эфиром до исчезновения алюминия. Отдельный от LiCl раствор гидрида алюминия упаривали и формировали смесь с толуолом состава Э:Т-7:3, при C<sub>AlH<sub>3</sub></sub> - 22,5 г/л. полученную суспензию сольвата AlH<sub>3</sub> подвергая ступенчатой десольватации и кристаллизации в кинетическом режиме.

Особенностью процесса без LiCl является отсутствие застывания РМ, задержка на 8-10 часов появления очень размытого разорванного пика на температурной кривой, игольчатая форма кристаллов конечного продукта с выходом 50 – 60%.

В таблице 2 приведены обобщённые результаты опытов по влиянию хлорида лития на рассматриваемые процессы десольватации. Замечено, что мольное отношение гидрида алюминия и LiCl приближается к значению AlH<sub>3</sub> : LiCl – 1 : ¾, то есть достигает отношения кинетического процесса. В этой серии опытов по получению гидрида алюминия при изменении количества побочного LiCl в пределах AlH<sub>3</sub> : LiCl – 1 : 0,33 показано, что для формирования правильных ромбоэдрических малодефектных кристаллов гидрида алюминия размером около 20 мкм необходимо присутствие в реакционной массе не менее 30% LiCl от полного цикла реакции Шлезингера, то есть отношение AlH<sub>3</sub> : LiCl – 1:0,75, как в кинетическом процессе.

Очевидно, присутствие в реакционной массе именно такого количества LiCl в значительной мере предопределило успех кинетического способа.

Известно, что при десольватации и кристаллизации гидрида алюминия из раствора политермическим или изотермическим способом в отсутствие хлорида лития, имеет место образование, преимущественно, разнородных по величине, агломерированных и дефектных кристаллов гидрида алюминия.

натрия. Предложен эффективный способ получения алюмогидрида натрия и гидрида алюминия через NaN – алановый.

Глава III посвящена исследованию превращений в системе LiH- AlCl<sub>3</sub> – эфирно-ароматический растворитель в широких пределах изменения концентрации и температуры. В итоге этого исследования предложены перспективные способы получения несольватированного гидрида алюминия.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

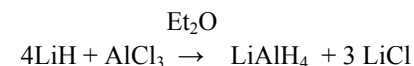
Во введении обосновывается актуальность темы, сформулирована цель и общая характеристика работы.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.

Первая глава посвящена анализу литературных данных по способам синтеза и свойствам алюмогидридов щелочных металлов и гидрида алюминия.

Показано, что алюмогидриды могут быть получены взаимодействием гидридов с галогенидами алюминия, преимущественно с AlCl<sub>3</sub> и с гидридом алюминия, в эфирной или в эфирно-ароматической среде. Имеются также прямые способы получения алюмогидридов из элементов о последующей экстракции их органическим растворителем.

В обзоре подробно обсуждаются возможные механизмы реакции Шлеингера:



Подробно приводятся физико-химические свойства алюмогидридов и гидрида алюминия, а также полигидридоалюминатов щелочных металлов.

В настоящей работе поставлена задача систематического изучения реакций и физико-химических средств алюмогидрида и гидрида алюминия, разработка перспективных способов получения этих соединений для создания на этой основе простой ресурсосберегающей технологии.

Решение этой задачи оказалось возможным в результате фундаментального исследования гидридного обмена в системе бинарный гидрид металла – хлористый алюминий – эфирно-ароматический растворитель в широком интервале концентраций и температур.

## ГЛАВА II. СИНТЕЗ АЛЮМОГИДРИДОВ ЩЁЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

### 1. Синтез алюмогидрида натрия и калия.

Из литературы известно, нереакционноспособность гидридов натрия и калия в среде эфира в отсутствие активаторов. Нами изучено взаимодействие гидрида натрия и калия с диэтилэфиратом гидрида алюминия в среде эфира и эфир толуола в широком интервале концентраций в соответствии с уравнением:



Установлено, что взаимодействие имеет место при высокой концентрации  $AlH_3 - nEt_2O$ , то есть практически при работе с суспензией диэтилэфирата  $AlH_3$ . При этом в суспензию диэтилэфирата  $AlH_3$  в эфире или эфир-толуола постепенно при перемешивании добавляют порошок или суспензию гидрида натрия в толуоле в мольном отношении.  $MH:AlH_3 - 1 : 1 - 1,0,5$  (M, Na, K). Процесс ведут в таком объёме, чтобы общее содержание эфирата в реакционной массе составляло 15-50 г/л и выше. Смесь прогревают до  $40-60^\circ C$  и перемешивают кавитатором (2-3 часа) или простой мешалкой (6-8 часов). Признаком взаимодействия является увеличение объёма твёрдой фазы реакционной массы, в 1,5 – 2 раза, которая приобретает творожистый вид. Критерием окончания взаимодействия могут служить ИК-спектры и дебаграммы твёрдой фазы: отсутствие в ИК-спектре полос, а на дебаграммах рефлексов эфирата  $AlH_3$ .

На ИК-спектре появляется полоса  $1640 \text{ см}^{-2}$ , характерная для валентных колебаний  $Al-H$  в  $AlH_4$  – группе алюмогидрида натрия. Полученный продукт в виде осадка от раствора, промывают и сушат при  $60-80^\circ C$  в вакууме 30 – 40 минут. Контроль выхода осуществляли ТГФ-экстракцией  $MAlH_4$  из осадка (где M-Na, K).

### 2. Изотерма растворимости $NaAlH_4-AlH_3$ – диэтиловый эфир $KAlH_4-AlH_3$ – диэтиловый эфир при $25^\circ C$ .

Алюмогидриды натрия и калия растворяются только в тетрагидрофуране и диглиме. В этих растворителях определена растворимость  $NaAlH_4$ ,  $KAlH_4$ , в том числе в присутствии различных гидридных соединений.

В данной работе изучена совместная растворимость алюмогидридов натрия и калия, гидрида алюминия в диэтиловом эфире при  $25^\circ C$ . алюмогидриды натрия и калия получал по реакции бинарных гидридов:

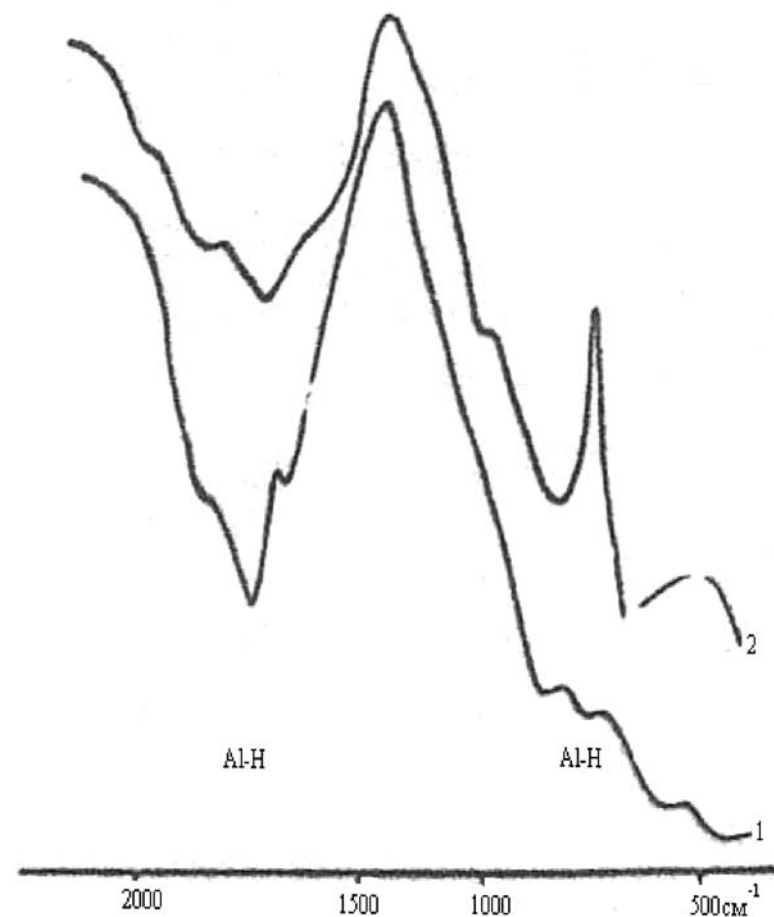


Рис 8. ИК-спектр комплекса и его составляющих

1.  $AlH_3 \cdot LiCl \cdot 0,5 Et_2O$ ,  $-1640, 1720, 1820 \text{ см}^{-1}$

2.  $AlH_3$ , н/с,  $-1680, 1830, 1950 \text{ см}^{-1}$

добавляли горячий толуол ( $t = 98^{\circ}\text{C}$ ) в отношении РМ: толуол – 1:1 до температуры смеси  $80^{\circ}\text{C}$  выдерживали смесь при  $80^{\circ}\text{C}$  в течение 20 минут, затем подняли температуру до  $98^{\circ}\text{C}$  смесь кристаллов промытую эфиром подвергали 2-х кратной СКО. При этом получали очень важную вязкую суспензию, которую отфильтровывали и промывали спиртом. Продукт представляет собой белые, мелкодисперсные кристаллы. Выход, в расчёте  $\text{AlH}_3$ , превысил теоретический. При дополнительном промывании спиртом, содержание  $\text{LiCl}$  в продукте снизилось до 1 моля на моль  $\text{AlH}_3$ . Последующая сушка кристаллов при  $80^{\circ}\text{C}$  до 0,5 моля на моль вещества.

Моделирование условий десольватации гидрида алюминия при иотермической выдержке и изменении соотношения реагентов в пределах  $\text{AlH}_3 \cdot n \text{Et}_2\text{O} : \text{LiCl} - 1:1:2$ , позволяли установить, что во время загустения реакционной массы сопровождается появлением пика на температурной кривой гидрид алюминия мигрирует в осадок только в отношении  $\text{AlH}_3 : \text{LiCl} - 1:1$ , при удержании до двух молей эфира на моль  $\text{AlH}_3$ , в случае формирования РМ одностадийного синтеза. Полученные данные подтверждают образование в процессе синтеза гидрида алюминия промежуточного малорастворимого комплекса состава  $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiCl} \cdot n \text{Et}_2\text{O}$  ( $n - 0,5-2$ ). На рис. 8 приведены ИК-спектры выделенного комплекса и индивидуальных составляющих.

Проведены также РФА и ДТА комплекса. Физико-химические свойства свидетельствуют об индивидуальности соединения  $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiCl} \cdot 0,5 \text{Et}_2\text{O}$ .

### 5. Взаимодействие $\text{LiCl}$ с $\text{AlCl}_3$ .

При взаимодействии  $\text{LiCl}$  с  $\text{AlCl}_3$  прослеживается аналогия в поведении  $\text{LiCl}$  и его превращении в синтезе  $\text{AlH}_3$ . Ранее через  $\text{AlCl}$  и  $\text{LiCl}$  в среде толуола было получено соединение  $\text{LiAlCl}_4$ , которое разлагалось эфиром с выделением  $\text{LiCl}$ .

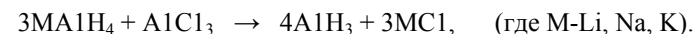
Нами получен ранее неизвестный более сложный комплекс  $\text{LiCl}$  с  $\text{AlCl}_3$  - полихлоралюминат лития  $\text{LiAl}_2\text{Cl}_7$ .

Проведены ИК-, (рис. 8) РФ и ДТ исследования твёрдого сольвата и его растворов. Высокое значение электропроводности эфирного раствора  $\text{LiAl}_2\text{Cl}_7$   $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$  по сравнению с  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{LiAlH}_4$  и  $\text{LiAl}_2\text{H}_7$   $2,1 \cdot 10^{-5} - 6,4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}^{-1}$  указывает на незначительную долю ионной связи хлорокислородного комплекса.



Полученный  $\text{MAlH}_4$  растворили в ТГФ, раствор упаривали, осадок промывали пентаном, и сушили при  $100^{\circ}\text{C}$  в вакууме в течение 2-3 часов. Препарат содержал 9,71 основного вещества.

$\text{AlH}_3$  получали по реакции:



Исследование растворимости в тройной системе проводили изотермическим способом. В жидкой и твёрдой фазах содержание алюминия определяли комплексометрически, щёлочной металл методом пламенной фотометрии.

Экспериментальные данные по растворимости в тройной системе  $\text{NaAlH}_4 - \text{AlH}_3 - \text{Et}_2\text{O}$  при  $25^{\circ}\text{C}$  представлены на рисунке 1.

Особенностью взаимодействия компонентов в этой системе является увеличение растворимости нерастворимого в диэтиловом эфире  $\text{NaAlH}_4$  до 0,5% и повышение  $\text{AlH}_3$  от 0,5 масс.% до 13,0 масс.%.

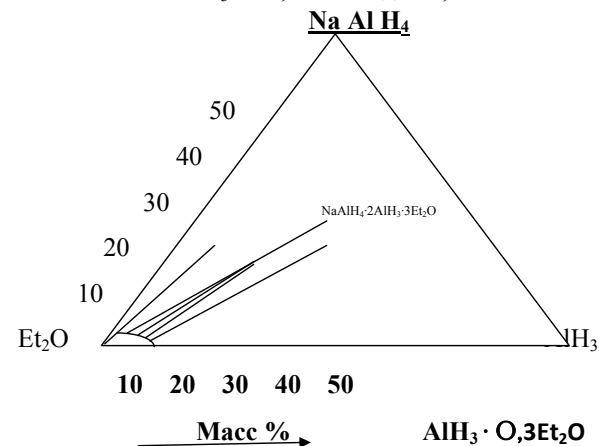


Рис. 1. Изотерма растворимости в системе  $\text{NaAlH}_4 - \text{AlH}_3 - \text{диэтиловый эфир}$  при  $25^{\circ}\text{C}$

При кристаллизации в области концентраций  $\text{AlH}_3$  от 1,92 масс.% до 4,2 масс.% осаждается твёрдая фаза состава  $\text{NaAlH}_4 \cdot 2\text{AlH}_3 \cdot 3\text{Et}_2\text{O}$  – полигидридоалюминат натрия. Эта фаза была выделена в иотермических условиях и индивидуальном состоянии путём фильтрования, промыванием кристаллов пентаном и сушкой.

Вещество представляет собой белые кристаллы, которые были идентифицированы химическими и физико-химическим методом.

В результате изучения фазовых равновесий в системе  $\text{NaAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3$  – диэтиловый эфир получены значения совместной растворимости компонентов и доказано существование полигидридоалюмината натрия. Физико-химическими методами выявлено комплексобразование и связанное с ним повышение растворимости, обуславливающее возможность использования гидрида натрия как реагента в среде диэтилового эфира.

Рентгенофазовый анализ полигидридоалюмината натрия  $\text{NaAlH}_4 \cdot 2\text{AlH}_3 - 3\text{Et}_2\text{O}$  отличается от РФА составляющих ингредиентов  $\text{NaAlH}_4$  и  $\text{AlH}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ .

В системе  $\text{KAlH}_4 - \text{AlH}_3 - \text{Et}_2\text{O}$  не наблюдается образование полигидроалюмината калия.

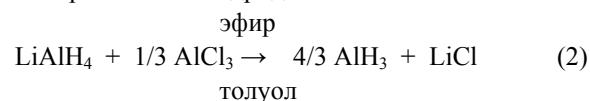
### ГЛАВА III. ХЛОРГИДРИДНЫЙ ОБМЕН В СИСТЕМЕ $\text{MH}-\text{AlCl}_3$ – РАСТВОРИТЕЛЬ (растворитель – диэтиловый эфир и толуол, $\text{M}=\text{Li, Na}$ ).

#### 1. Одностадийный (совмещённый) литиевый способ.

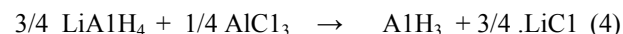
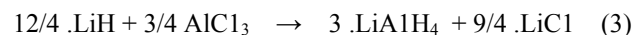
Из литературы известно, что ведущий реакцией процесса Шлеингера является взаимодействие простых гидридов лития и алюминия с образованием алюмогидрида лития:



$\text{LiAlH}_4$  переходит в раствор и легко расщепляется хлоридом алюминия с образованием гидрида алюминия:



Цикл повторяется вплоть до исчезновения реагентов  $\text{LiH}$  и  $\text{AlCl}_3$ . В этом процессе продукт реакции  $\text{AlH}_3$  одновременно является и активным реагентом. Такое представление о механизме взаимодействия  $\text{LiH}$  с  $\text{AlCl}_3$  и знание оптимальных условий проведения реакций бинарных гидридов определило возможность существенного упрощения технологии гидрида алюминия путём замены двухстадийного процесса Шлеингера получением сольвата гидрида алюминия:



Из данных по сольватации и растворимости можно вывести следующее заключение:

1.  $\text{LiAlH}_4$  уменьшает свою растворимость при повышении температуры от  $30^\circ\text{C}$  до  $60^\circ\text{C}$ , от 8,2 до 6,8%.

2. В тех же условиях и в присутствии  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiAlH}_4$  повышает свою растворимость на 30%.

3.  $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3$  лишь незначительно изменяются растворимость при повышении температуры от  $25^\circ\text{C}$  до  $50^\circ\text{C}$ .

4. Нагрев смеси  $\text{LiAlH}_4 : \text{AlH}_3 : \text{LiCl} - 1:1:3$  при  $0^\circ\text{C}$  сопровождается пиком на температурной кривой, подобно тому, как это наблюдается для реакционной массы при синтезе гидрида алюминия. Растворимость  $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3$  после температурного пика падает, а содержание хлора в растворе уменьшается на порядок. Появлению пика отсутствует выделение небольшого количества эфира.

5. Смесь эфирата  $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiCl} - 1 : 1$  тоже даёт пик при  $T-59^\circ\text{C}$  на температурной кривой при очень быстром падении растворимости  $\text{AlH}_3$  от 1,2 моль/л до 0,50 моль/л. Состав твёрдой фазы соответствует брутто-составу  $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiCl} 0,5 \text{Et}_2\text{O}$ .

6. В смеси  $\text{AlH}_3 : \text{LiCl} - 2:1$  в аналогичных условиях часть  $\text{AlH}_3$  сохраняется в растворе, а состав осадка соответствует брутто-формуле  $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiCl} \cdot 0,5 - \text{Et}_2\text{O}$ .

В ИК-спектре смесей  $\text{LiAl}_2\text{H}_7 - \text{LiCl}$  и  $\text{AlH}_3 - \text{LiCl}$  наблюдаются полосы поглощения сходные с полосами поглощения реакционной массы соответствующего состава.

#### 4. Образование хлоргидридного оксониевого комплекса $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiCl} \cdot n \text{Et}_2\text{O}$

Нами получены данные позволяющие предположить, что сольват гидрида алюминия с хлоридом лития в эфире способен образовывать комплекс состава  $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiCl} \cdot n \text{Et}_2\text{O}$ .

В опытах по подготовке реакционной массы, содержащей  $\text{LiCl}$ , и кристаллизации к моменту загустения наблюдается возрастание содержания эфира в твёрдой фазе (рис. 4), что, исключает при этом ступенчатую десольватацию гидрида алюминия. Однако, если принять существование хлоргидридного оксониевого комплекса  $\text{LiCl} \cdot \text{AlH}_3 \cdot n \text{Et}_2\text{O}$ , то именно в этом случае возможно образование данного количества эфира. Для уточнения состава хлоргидридного оксониевого комплекса нами сделана попытка его получения в процессе кристаллизации. Для этого в загустевшую реакционную массу одностадийного синтеза, не дожидаясь второго эндотермического эффекта, который указывает на распад комплекса



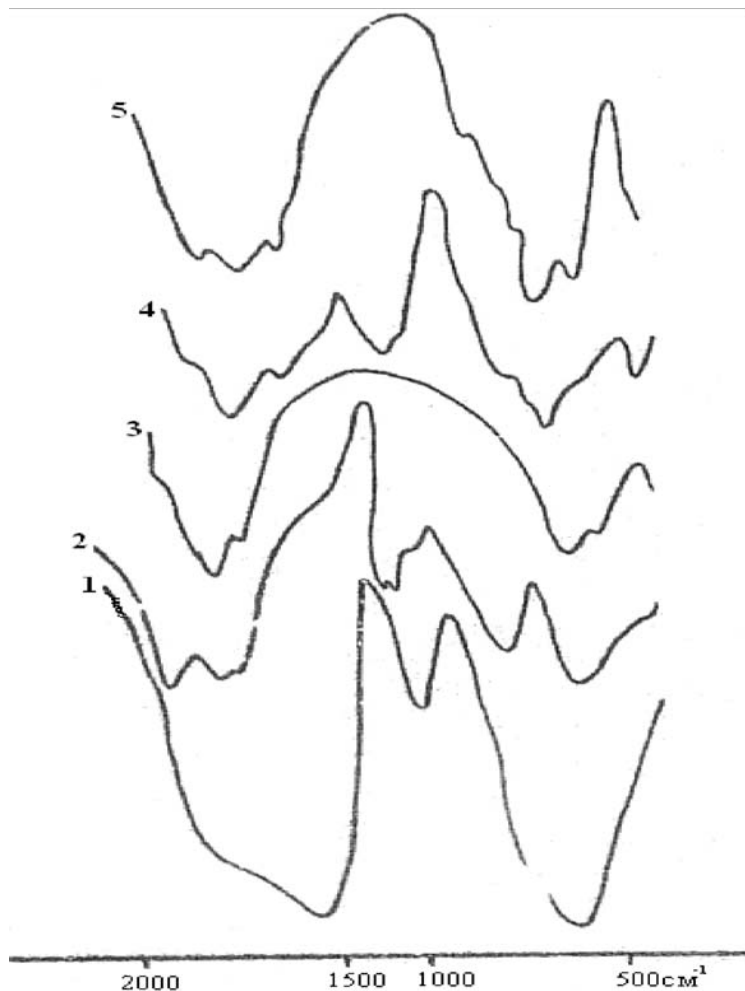
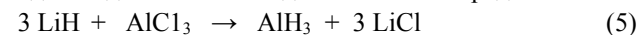


Рис 7. ИК- спектры твердых веществ

1.  $\text{AlH}_3 \cdot 0,7\text{Et}_2\text{O}$ -1580,1800  $\text{cm}^{-1}$ .
2.  $\text{LiAl}_2\text{H}_7 \cdot 0,6 \text{Et}_2\text{O}$ , - 1730,1780,1800  $\text{cm}^{-1}$ .
3.  $\text{LiAlH}_4$ - 1720,1780,1800  $\text{cm}^{-1}$ .
4. Твердая фаза РМ (58°C, загустение), 1600,1750 - 1850 $\text{cm}^{-1}$ .
5. Твёрдая фаза РМ (58°C, разжижение), 1600, 1700, 1780  $\text{cm}^{-1}$ .

одностадийным взаимодействием непосредственно  $\text{LiH}$  с  $\text{AlCl}_3$ :



Экспериментально установлено, что при иницировании процесса гидридом алюминия реакция (5) протекает с количественным выходом. Хлор в растворе отсутствует, взаимодействие ведут в присутствии 5-20%  $\text{LiAlH}_4$  который при введении  $\text{AlCl}_3$  генерирует  $\text{AlH}_3$  по уравнению (4).

Технологически удобной и выгодной оказалась возможность использования в реакции (5) “крупки”  $\text{LiH}$  с диаметром до 3 мм без предварительного помола.

На первой стадии (уравнение 3) отделяют 75%  $\text{LiCl}$ , а сольват гидрида алюминия получают в смеси сольват  $\text{GA}:\text{LiCl} = 3/4$  (уравнение 4), то есть в смеси с 25%  $\text{LiCl}$ , образующегося в двухстадийном процессе (реакции 3 – 5).

В одностадийном процессе получают в реакционной массе смесь сольвата гидрида алюминия:  $\text{LiCl} = 1:3$ , где  $\text{LiCl}$  в 4 раза больше (реакция 5).

Повышение выхода несольватированного гидрида алюминия до 80% удалось достигнуть для кинетического и одностадийного процесса при формировании реакционной массы при 50 – 60°C. в типичном опыте (таблица 1) и завеси 7,2 г  $\text{LiH}$  в эфир : толуоле (4:6 или 3:7) с добавкой 15 - 20%  $\text{LiAlH}_4$  при перемешивании в течение 4-5 часов добавляли содержащий 40 г  $\text{AlCl}_3$ . Процесс взаимодействия наблюдался по постепенному уменьшению размеров крупки  $\text{LiH}$  и образованию мелко- дисперсной молочно-белой непрозрачной смеси.

Для анализа обратным фильтром отбирали прозрачную жидкость. Отсутствие хлора в растворе и присутствие заданного количества  $\text{LiAlH}_4$  являются критерием окончания взаимодействия. Раствор выдерживают при 56-58°C до появления “пика” на температурной кривой. Визуально в колбе при этом наблюдают значительное загустение массы. Дальнейшая выдержка приводит к самопроизвольному разжижению, при этом по всей толще реакционной массы появляются “протуберанцы” эфира. Затем готовую смесь вводят в нагретый до 95°C толуол в соответствии РМ : толуол-2:1,5 (РМ-реакционная масса). Температура смеси при этом достигает 78-82°C. Для удобства и безопасности кристаллизацию несольватированного продукта осуществляют в реакционную массу нагретого до 95-98°C толуола. Для регулирования гранулометрического состава кристаллов продукта введение толуола осуществляют дозированно с различной скоростью подачи. Смесь выдерживают при 80°C 40-50 мин. и затем повышают температуру до 98°C. ступенчатая десольватация обеспечивает получение высококачественного монокристаллического продукта.

Таблица 1. Получение гидрида алюминия одностадийным способом (У толуола в процессе кристаллизации 750 мл).

z	Условия синтеза										I толуол		II толуол		САIН <sub>3</sub> после П толуола	Совмещение	Анализ выделенного продукта		
	Взято г/моль		V мл Et <sub>2</sub> O	Et <sub>2</sub> O / C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C AИH <sub>3</sub> г/л	T <sup>0</sup> C	Время мин	I толуол	II толуол	C 0,5 -80	Выход AИH <sub>3</sub> %	Микроскопия							
	LiCl	AlCl <sub>3</sub>											LiAlH <sub>4</sub>	1, %			15-20 МКМ		
1	7,2 0,9	40,05 0,3	300	30	25	7:3	120	30	252	18,1	40	43	15-20 МКМ						
2	7,2 0,9	40,05 0,3	400	22,5	25	7:3	120	-	244	18,7	42	58	20-30 МКМ						
3	7,2 0,9	40,05 0,3	400	30	25	7:3	120	-	285	23	44	63	40 МКМ						
4	7,2 0,9	40,05 0,3	350	25,7	25	5,5:4,5	150	-	223	17,2	50	61	15-20 МКМ						
5	7,2 0,9	40,05 0,3	315	28,5	50	4:6	240	-	189	18	47	72	20 МКМ						
6	7,2 0,5	40,05 0,3	315	28,5	50	4:6	240	-	189	18	58	81	15 МКМ						
7	7,2 0,9	40,05 0,3	416	21,6	60	3:7	160	-	84	18	45	80	15 МКМ						
8	7,2 0,9	40,05 0,3	416	21,6	60	3:7	360	-	84	18	60	85	20 МКМ						
9	7,2 0,9	40,05 0,3	400	22,5	25	7:3	240	-	244	18,7	38	65	15 МКМ						

при 1500, 1730, 1790 и 1920 см<sup>-1</sup>. Спектр дополнительно усложнен присутствием узкой полосы с максимумом при 1380 см<sup>-1</sup>, по-видимому при 1480 и 1380 см<sup>-1</sup>, относятся к валентным колебаниям функциональной группы в сольватирующем эфире.

### 3. Растворимость и сольватация составляющих РМ в модельных смесях.

С целью исследования взаимного влияния компонентов реакционной массы на фазовый состав продуктов реакции изучены растворимость и сольватация в виде модельных систем при 25<sup>0</sup>C и 50<sup>0</sup>C: LiCl (оборотный), LiAlH<sub>4</sub>, LiAl<sub>2</sub>H<sub>7</sub> : LiCl – 1: 0.75, LiAl<sub>2</sub>H<sub>7</sub> : LiCl – 1:3, LiAl<sub>2</sub>H<sub>7</sub> : LiCl – 1,6, AlH<sub>3</sub>; Et<sub>2</sub>O : LiCl – 1:1, AlH<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O : LiCl – 2 : 1, AlH<sub>3</sub> · Et<sub>2</sub>O : LiCl – 1:3, среда эфир : толуол – 3:7.

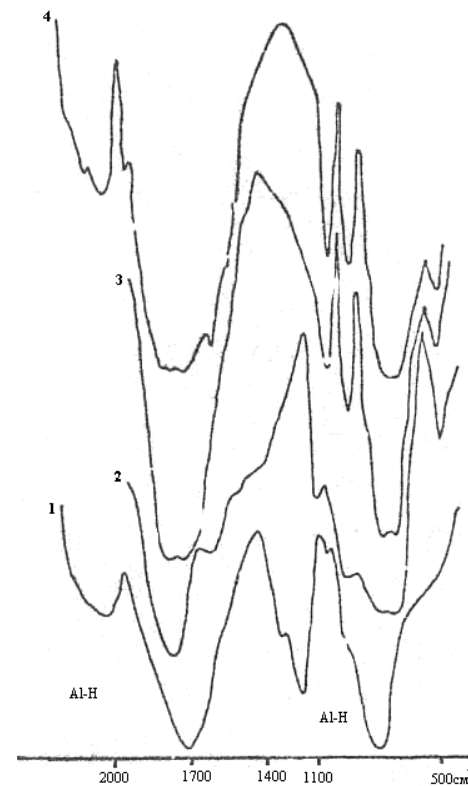
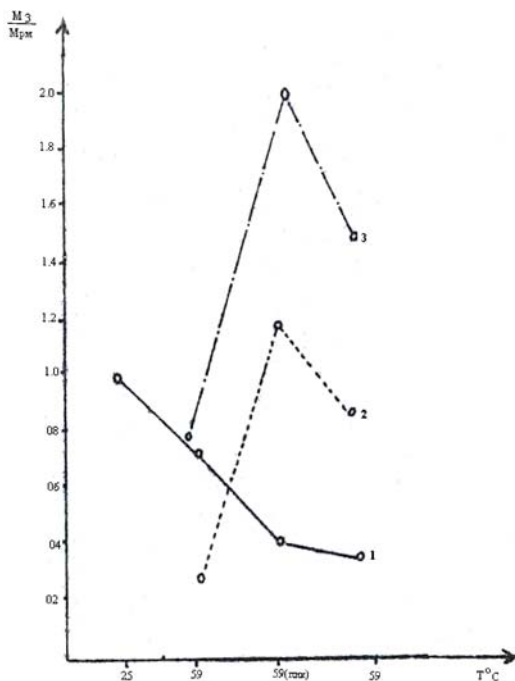


Рис 6. ИК-спектры растворов

1. LiAlH<sub>4</sub>, Et<sub>2</sub>O, p-p, V - 1720 см<sup>-1</sup>.
2. AlH<sub>3</sub>, Et<sub>2</sub>O p-p, V - 1750 см<sup>-1</sup>.
3. LiAlH<sub>4</sub> - AlH<sub>3</sub>, Et<sub>2</sub>O p-p, V-1750, 1780 см<sup>-1</sup>.
4. ИК – спектр жидкой фазы РМ (60<sup>0</sup>C, загустение), -1590, 1730, 1790, 1920 см<sup>-1</sup>.



**Рис. 5 Состав твердой фазы РМС**  
**1-с отделением LiCl**  
**2-в кинетическом**  
**3-одностадийном синтезе**

полоса при  $1500\text{ см}^{-1}$ , отвечающие валентным Al-H колебаниям (рис. 6). Эти максимумы сильно сдвинуты по сравнению со спектрами индивидуальных компонентов, что указывает на присутствие в реакционной массе новых соединений.

В спектрах соответствующих твердых фаз, кроме максимумов, относящихся к Al-H колебаниям (рис. 7) также имеется четкий максимум при  $1600\text{ см}^{-1}$ , который, и далее, с небольшим сдвигом ( $10 - 30\text{ см}^{-1}$ ) сохраняется в спектрах осадка до- и после кристаллизации.

Нами впервые также получен спектр твердого сольвата гептагидридсалицилата лития, комплексного соединения состава  $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O} - \text{LiAl}_2\text{H}_7 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$  (рис. 7) ( $n = 0,5 - 1$ ). Вещество было выделено на холоду из свободного от хлора раствора  $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3 - 1 : 1$ , полученного по реакции:



в виде хорошо образовавшихся крупных игол.

На рис.6 представлен ИК-спектр жидкой фазы реакционной массы одностадийного синтеза, отобранный при  $60^\circ\text{C}$ . спектр резко отличается от спектров индивидуальных  $\text{LiAlH}_4$  и  $\text{AlH}_3$  в  $\text{Et}_2\text{O}$ -раствора. Широкая полоса в области  $1450-2000\text{ см}^{-1}$  имеет хорошо разрешенные полосы с максимумами

## 2. Исследование химического и фазового составов реакционной массы при получении гидроксида алюминия.

В настоящей работе поставлена задача исследования химизма образования сольвата и совершенствования процесса кристаллизации несольватированного гидроксида алюминия при взаимодействии  $\text{LiH}$  и  $\text{AlCl}_3$ , а также реакции  $\text{LiAlH}_4$  с  $\text{AlCl}_3$ .

Необходимо было решить ряд вопросов возникших в процессе получения гидроксида алюминия:

1. В чём сущность действия  $\text{LiAlH}_4$  при десольватации?
2. Как объяснить загустение реакционной массы?
3. Какова роль  $\text{LiCl}$  в процессе образования и кристаллизации  $\text{AlH}_3$
4. Какие оптимальные условия (концентрация сольвата  $\text{AlH}_3$ , температура, эфирный режим) необходимы для получения высококачественного продукта?

Эти вопросы были подтверждены экспериментальными данными.

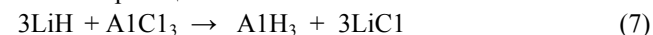
Экспериментальное исследование изменения химического и фазового состава реакционной массы РМ проводили в изотермических условиях.

Параллельно проводили ИК-спектральный анализ раствора и осадка, а также РФА отдельных фаз.

Опыты проводили как по реакции  $\text{LiAlH}_4$  с  $\text{AlCl}_3$ :



так и по реакции:



с отделением и без отделения побочного  $\text{LiCl}$  в температурной области десольватации.

Основные граничные условия опытов:  $V-400\text{ мл}$ ,  $\text{Et}_2\text{O} : \text{C}_7\text{H}_8-7:3$  при  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}:\text{C}_7\text{H}_8 - 3.7$  при  $59^\circ\text{C}$ .  $\text{C AlH}_3-22.5\text{ г/л}$ ,  $\text{C Li}-0.72\text{ г/л}$ .

Пробы для анализа РМ отбирали при  $25^\circ\text{C}$  и на изотермическом участке десольватации%

- при  $T-59^\circ\text{C}$ , до загустения реакционной массы при появлении 1-го эндотермического пика,
- во время загустения и появления экзотермического пика,
- при разжижении реакционной массы, после появления 2-го эндотермического пика на температурной кривой.

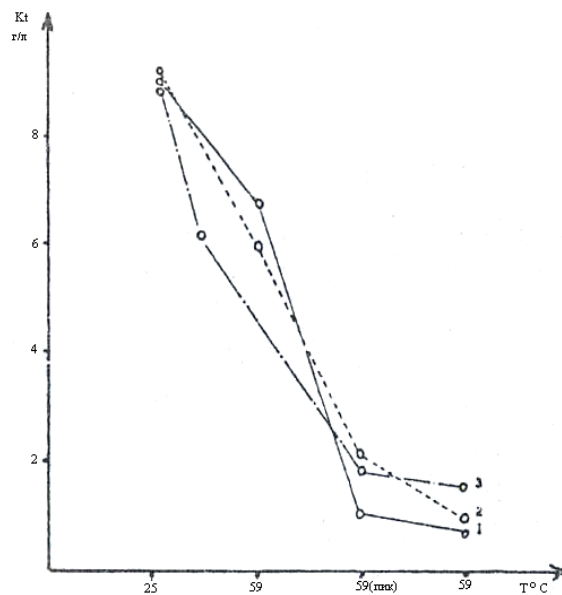
Результаты анализа были условно пересчитаны на содержание  $\text{AlH}_3$ ,  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{LiCl}$ , эфира.

На рис. 2–5, представлены графические изображения изменения состава составляющих в жидкой и твердой фазах реакционной массы.

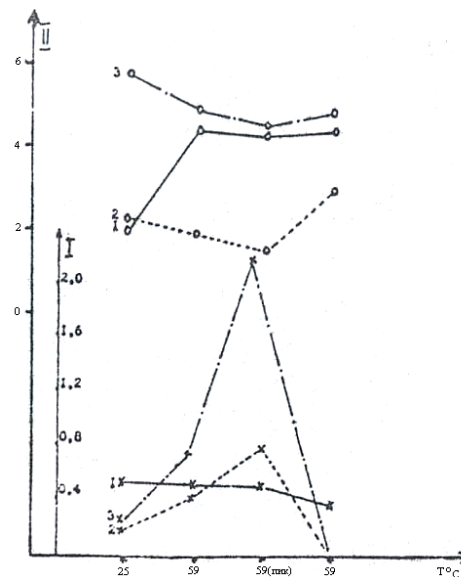
Обращает на себя внимание быстрое уменьшение концентрации гидроксида алюминия в растворе, особенно при загустении массы и появлении экзотермического пика на температурной кривой (рис. 2). Далее, количество алюмогидрида лития уменьшается в растворе, а содержание LiCl во время загустения возрастает на порядок от 0,1 г/л до 2 г/л (рис. 3). Однако, по окончании разжижения, после появления 2-го эндотермического пика хлор практически исчезает из раствора.

Характерно, что при переходе от состава растворителя Э:Т – 7:3 к составу 3:7 содержание LiAlH<sub>4</sub> изменяется слабо, с тенденцией небольшого понижения при загустении в момент экзотермического пика. Необходимо также отметить, что состав жидкой фазы реакционной массы, при переходе от 25<sup>0</sup>С к 59<sup>0</sup>С, зависит от количества введённого в процесс LiAlH<sub>4</sub>. При отделении осадка хлорида лития и соотношения составляющих AlH<sub>3</sub>:LiAlH<sub>4</sub>-1:0,2 наблюдается лишь небольшое понижение концентрации в растворе (рис. 2, кривая 1).

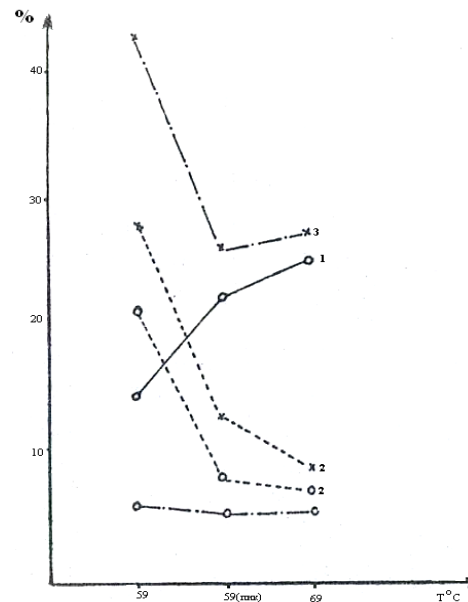
В начале загустения массы и обогащения раствора хлором, ИК-спектр раствора изменяется: вместо широкой полосы в области 1450-1950 см<sup>-1</sup> появляются полосы с максимумами при 1750 и 1920 см<sup>-1</sup> и дополнительная



**Рис.2.**Изменение Г.А в растворе:  
1-с отделением LiCl.  
2-в кинетическом.  
3-одностадийном синтезе.



**Рис.3** Изменение содержания LiCl (I) и LiAlH<sub>4</sub> в жидкой фазе РМС.  
I- LiCl, г/л.  
II- LiAlH<sub>4</sub>, г/л  
1-с отделением LiCl.  
2-в кинетическом.  
3-одностадийном синтезе  
O-кривая содержания AlH<sub>3</sub>  
x-кривая содержания LiCl



**Рис.4.** Сольватация гидроксида алюминия в РМС.  
1-с отделением LiCl.  
2-в кинетическом  
3-одностадийном синтезе  
x-кривая содержания LiCl.  
0-кривая содержания AlH<sub>3</sub>