

Защита 22.5.81
в 10 ч.

Академия наук СССР

Ордена Ленина Институт общей и неорганической химии
имени Н. С. Курнакова

На правах рукописи
Для служебного пользования

Экз. № _____

000038

ГОЛОВАНОВА АНТОНИНА ИВАНОВНА

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АЛЮМОГИДРИДОВ НЕКОТОРЫХ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

(02.00.01 — Неорганическая химия)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1981

Работа выполнена в лаборатории актинидов и энергоемких веществ Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор **В. И. Михеева**; кандидат химических наук, старший научный сотрудник **М. Е. Кост**.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Г. Б. Равич**; кандидат химических наук, старший научный сотрудник **В. В. Гавриленко**.

Ведущая организация — Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементорганических соединений Министерства химической промышленности СССР.

Защита состоится 22 мая 1981 г.
в 10 час. на заседании Специализированного совета К 002.37.02 по химии и технологии неорганических веществ при Ордена Ленина институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР.

Отзывы в двух экземплярах, заверенные печатью, просим направлять по адресу: 117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 31 ИОНХ, Ученому секретарю Совета.

Автореферат разослан 20 апреля 1981 г.

Ученый секретарь Совета,
кандидат химических наук

В. П. ДАНИЛОВ

ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ. Интенсивное развитие химии простых и комплексных гидридов связано с возможностью практического использования этих соединений, например, в качестве селективных восстановителей и катализаторов во многих химических процессах, для изготовления покрытий и пленок, компактных источников водорода, материалов биологической защиты и т.д.

В пятидесятых годах появились первые работы по получению алкомогидридов переходных металлов, показавшие их исключительно малую термическую устойчивость и высокую химическую активность. По этой причине сведения о возможном составе этих соединений и их термическом разложении и до настоящего времени ограничены лишь несколькими краткими сообщениями.

Исследование обменной реакции алкомогидрида лития с галогенидами переходных металлов интересно с точки зрения определения условий синтеза, возможности получения устойчивых алкомогидридов, исследования свойств и характера связи новых, мало изученных соединений, являющихся, по-видимому, основным действующим началом, ответственным за катализ в системах типа Циглера-Натта. Кроме того исследуемые реакции в ряде случаев можно рассматривать как методы получения соответствующих высших бинарных гидридов, тонкодисперсных металлических порошков, интерметаллидов состава MAl_n и т.д. Термическая неустойчивость исследуемых соединений может быть использована в низкотемпературных каталитических процессах и источниках водорода.

Как известно, в исходных продуктах получения технически важного алкомогидрида лития могут присутствовать примеси соединений переходных металлов, которые в дальнейшем влияют на свойства алкомогидрида лития и продуктов на его основе. С этой точки зрения упомянутые реакции могут иметь и иное специальное значение.

ЦЕЛЬ РАБОТЫ заключалась в исследовании реакции алкомогидрида лития с галогенидами некоторых переходных металлов, выяснении оптимальных условий синтеза алкомогидридов переходных металлов, получении устойчивых алкомогидридов, изучении их физико-химических свойств и, в первую очередь, характеристики термического разложения.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА. Разработаны низкотемпературный метод синтеза и низкотемпературная методика исследования термического разложения аллюмогидридов переходных металлов с применением насоса Теплера и вакуум-аргонной техники. Получено 10 новых соединений. В отличие от известных ранее аллюмогидридов переходных металлов, полученные аллюмогидриды редкоземельных элементов (РЗЭ) устойчивы при комнатной температуре. Установлены схемы термического разложения образующихся аллюмогидридов. Предложен новый метод получения безводных бромидов редкоземельных металлов.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ. Получены соединения с большим содержанием водорода, которые могут быть низкотемпературными источниками его. Восстановительная способность образующихся аллюмогидридов использована для получения эффективных катализаторов на основе платины при замене платины на переходный металл.

Показана роль примесей галогенидов переходного металла, понижающих термическую стабильность аллюмогидрида лития.

Предложена и внедрена в лабораторную практику (лаборатория гидридов и бора ИОНХ АН СССР и лаборатория гидридов Института химии АН Таджикской ССР) новая модель насоса Теплера для распределения водорода и исследования термической стабильности гидридных соединений, содержащих летучий растворитель.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Результаты настоящей работы были представлены на II Всесоюзной конференции по синтезу неорганических соединений в неводных средах (Москва, 1971 год), XI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Алма-Ата, 1975 год), III Всесоюзной конференции "Синтез и исследование неорганических соединений в неводных средах" (Ростов на Дону, 1976 год), III Всесоюзном совещании "Синтез и физико-химические свойства гидридов переходных металлов" (Москва, 1978 год), семинаре "Методы получения, свойства и области применения гидридов переходных металлов" (Киев, 1974 год), Научной конференции ученых Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР (1975 год).

ПУБЛИКАЦИИ. По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ.
СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, четырех глав, обсуждения результатов, выводов и списка литературы.

В литературном обзоре рассмотрены строение, свойства и методы получения аллюмо- и борогидридов переходных металлов и некоторых

компонентов изучаемой обменной реакции. В остальных главах приводятся результаты собственных исследований и их обсуждение.

Диссертация изложена на 112 страницах машинописного текста, иллюстрирована 27 рисунками, содержит 25 таблиц, библиография - 203 работы отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Экспериментальная методика.

Состав и активность продуктов реакции алкомогидрида лития с галогенидами переходных металлов в большой степени зависят от чистоты исходных компонентов, поэтому вопросам очистки, и в первую очередь, обезвреживанию исходных продуктов было уделено особое внимание.

Ввиду чрезвычайной чувствительности исходных и конечных продуктов к кислороду и следам влаги все операции по синтезу, очистке и приготовлению образцов для исследований проводили в атмосфере инертного газа методом вакуум-аргонной техники или в камере, специально осушенной и охлажденной жидким азотом.

Органические растворители абсолютировали перегонкой над металлическим натрием или алкомогидридом лития в атмосфере аргона.

Безводные хлориды металлов (Nb , Fe , Ta , Ti) очищали сублимацией технических продуктов в вакууме или атмосфере аргона. Безводные бромиды титана и тантала $TiBr_4$ и $TaBr_5$ получали бромированием металла.

Для синтеза безводных бромидов редкоземельных металлов был предложен новый метод, заключающийся во взаимодействии гидридов соответствующих металлов с бромом (табл. I).

Таблица I.

Условия бромирования гидридов редкоземельных металлов

| Исходный гидрид | Температура °С | Бромид | Выход % | Чистота % |
|-----------------|-------------------|----------|---------|-----------|
| $YH_{2-2,8}$ | 450 | YBr_3 | 94 | 95 |
| $YbH_{1,8-2,5}$ | 450-520 | $YbBr_3$ | 95 | 97 |
| $EuH_{1,8}$ | 250-300 | $EuBr_2$ | 80 | 90 |
| $ScH_{1,7}$ | 700 | $ScBr_3$ | 97 | 98 |

Ввиду крайнего отсутствия литературных данных была определена растворимость используемых в работе галогенидов переходных металлов и бромида лития в диэтиловом эфире (табл. 2).

Таблица 2.

Растворимость галогенидов переходных металлов в диэтиловом эфире (масс %)

| Гало- генид t, °C | TaCl ₅ | TaBr ₅ | NbCl ₅ | FeCl ₃ | TiBr ₄ | ScBr ₃ | YBr ₃ | YbBr ₃ | EuBr ₂ | LiBr |
|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|------|
| 25 | 24,6 | 27,0 | 24,9 | 7,4 | 4,3 | 0,75 | 1,3 | 3,6 | 0,15 | 11,7 |
| 0 | - | 11,5 | - | - | 2,0 | - | - | - | - | 11,1 |
| -70 | - | 9,9 | - | 1,9 | 0,7 | - | - | - | - | 3,7 |

Методика синтеза: обменную реакцию проводили при низкой температуре в вакууме с последовательным намораживанием эфирных растворов $LiAlH_4$ и галогенидов переходных металлов с разделением их слоем чистого эфира.

Замороженную реакционную смесь откачивали до вакуума порядка 10^{-2} мм рт.ст. затем постепенно нагревали (оттаивали), следя за выделением газа по изменению давления в системе, соединенной с насосом Теллера.

Преимущества такой низкотемпературной методики основываются на том, что температура плавления замороженных эфирных растворов ниже, чем чистого эфира (-116°C). Два жидких раствора смешиваются не мгновенно, а постепенно проникают через образующиеся каналы при плавлении "эфирной пробки", тем самым происходит притормаживание реакции и создаются благоприятные условия для ее протекания.

При размораживании наблюдали изменение окраски реакционной смеси и выпадение осадка, который отделяли на стеклянном фильтре, охлажденном сухой углекислотой, промывали эфиром и сушили в вакууме при температуре опыта. В случае образования мелкодисперсного осадка, когда фильтрование затруднено, реакционную смесь центрифугировали в теплоизоляционных чехлах из пенопласта, охлаждаемых жидким азотом. Примеси нерастворимого в эфире хлористого лития и гидроксида алюминия, образующегося при разложении алкилгидридов, не удаётся отмыть ни диэтиловым эфиром, ни тетрагидрофураном. Лишь только длительное перемешивание осадков с диглимом приводит к

получению чистых алкогидридов.

Выделенные продукты содержали 40-60% органического растворителя.

Методы анализа: в практике современного неорганического синтеза с использованием неводных растворителей часто возникает необходимость определения объема газа, выделяющегося при той или другой реакции в присутствии летучего растворителя. Наиболее удобным и точным методом в данном случае является откачка газа с помощью насоса Теплера с вымораживанием паров растворителя. Нами была предложена упрощенная модель такого насоса. Относительная ошибка данного метода 1-3%. Применение насоса Теплера, по сравнению с другими методами, позволяет не только определять водород в продуктах, но также измерять количество водорода, выделившегося на разных стадиях реакции и, кроме того, исследовать термическое разложение образцов.

Определение остальных элементов проводили по описанным в литературе методикам. Ниобий, тантал, титан - весовым методом; алюминий, железо, редкоземельные металлы - трилометрически; литий - методом пламенной фотометрии, галлоид по Фольгарду.

Ввиду термической и гидролитической неустойчивости исследуемых алкогидридов взятие навески затруднено, поэтому образец в большинстве случаев подвергали гидролизу прямо на охлажденном фильтре, а состав устанавливали по соотношению элементов, определяемому анализом.

Термическое разложение изучали как во времени выдерживанием реакционной смеси или образцов при определенной температуре с измерением количества выделившегося водорода с помощью насоса Теплера, так и методом дифференциально-термического анализа на пирометре НТР-71 с регистрацией объема выделяющегося газа (табл. 3, 4, рис. 1).

Рентгенографическое исследование образцов проводили на аппарате УРС-55 на медном излучении с никелевым фильтром в камере диаметром 86 мм. Ввиду высокой чувствительности алкогидридов к влаге, кислороду воздуха и термической неустойчивости заполнение капилляров проводили в охлажденной сухой камере, а стамку - при температуре жидкого азота.

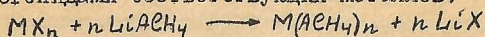
ИК-спектры полученных алкогидридов снимали в оптической лаборатории ИОНХ на двухлучевом спектрометре УР - 10 в области 400 - 4000 см⁻¹. Образцы готовили растиранием в ступке с вазелиновым маслом, осушенным металлическим натрием. Спектры термически

неустойчивых образцов снимали в криостате, охлаждаемом жидким азотом.

Измерения магнитной восприимчивости образцов проводили в лаборатории строения неорганических веществ ИОНХ относительным методом Фарадея в магнитном поле, напряженностью 7 к.э. Образцы помещали в полиэтиленовые ампулы при комнатной или низкой температурах в зависимости от термической стабильности.

2. Синтез и свойства алкомогидридов переходных металлов

Алкомогидриды получали обменной реакцией алкомогидрида лития с галогенидами соответствующих металлов:



в среде диэтилового эфира при температуре от -110°C до $+20^\circ\text{C}$ и различных соотношениях исходных продуктов (табл.3). В отличие от достаточно хорошо изученной реакции алкомогидрида лития с галогенидами щелочных и щелочноземельных металлов, взаимодействие галогенидов d - и f -элементов осложняется восстановлением переходного металла.

Для определения степени восстановления металла мы измеряли количество водорода, выделяющегося при реакции, а для выяснения области существования промежуточных соединений строили кривые зависимости количества выделившегося водорода от температуры в интервале от -120 до 20°C .

$\text{LiAlEt}_4 + \text{TaX}_5$ В качестве исходных галогенидов использовали пятихлористый и пятибромистый тантал. При нагревании реакционной смеси наблюдали изменение окраски раствора от голубой при -100°C , до зеленой (-60°) и желтой (-50°). Около -40° начинает выпадать ярко-желтый осадок, окраска которого становилась яркокрасной при комнатной температуре.

Кривая зависимости количества выделившегося во время реакции водорода от температуры показала активное газовыделение в интервале $(40 - 30)^\circ\text{C}$, которое составило $\sim 1.2 \text{ ат H} / 2 \text{ ат Ta}$.

На основании этих данных мы предполагаем, что вначале идет восстановление пентагалогенида тантала до Ta^{IV} , затем образуется осадок алкомогидрида.

В интервале от -30° до $+20^\circ\text{C}$ выделения водорода практически не наблюдаются, поэтому синтез проводили при -30°C и комнатной температуре.

Как видно из таблицы, независимо от галогенида и соотношения исходных компонентов, при низкой температуре было выделено сое-

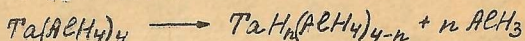
Взаимодействие галогенидов переходных металлов
с алумогидридом лития в диэтиловом эфире.

| № опыт. та. | Исход- ный га- логенид | Тем-ра опыта °С | LiAlH ₄ МХ ₂ | Н _{выд.} Миск. | Соотношение элементов в выделе- ном осадке. | | | | |
|-------------------|------------------------------|-----------------------|---------------------------------------|----------------------------|--|------------|--------------|-------------|---------------|
| | | | | | М | Al | H | Li | X |
| 1. | TaCl ₅ | -30 | 5 | 0,9 | I | 3,8 | 16,0 | 0,2 | 0,1 |
| 2. | TaBr ₅ | -30 | 20 | 1,0 | I | 4,1 | 16,4 | 0,2 | 0,2* |
| 3. | " | -30 | 5 | 0,8 | I | 3,6 | 14,0 | 0,01 | 0,01 |
| 4. | TaCl ₅ | +25 | 5 | 1,2 | I | 3,2 2,1 | 13,1 10,1 | 4,0 0,1 | 3,9* 0,1 |
| 5. | TaBr ₅ | +25 | 5 | 1,3 | I | 3,1 2,1 | 13,0 10,1 | 0,1 0,01 | 0,15* 0,01 |
| 6. | NbCl ₅ | -110 | 10 | 0,1 | I | 5,2 | 18,0 | 3,6 | 3,7* |
| 7. | " | -78 | 8 | 1,8 | I | 2,8 | 12,5 | 4,0 | 4,5* |
| 8. | " | -30 | 5 | 2,4 | I | 2,4 | 9,7 | 0,2 | 0,2 |
| 9. | " | -20 | 5 | 2,6 | I | 2,5 | 9,5 | 0,1 | 0,1 |
| 10. | " | +20 | 5 | 2,5 | I | 2,0 | 6,0 | 0,01 | 0,01 |
| 11. | TiCl ₄ | -110 | 4 | 0,3 | I | 2,6 | 8,2 | 2,8 | 3,5* |
| 12. | TiBr ₄ | " | 20 | 0,1 | I | 6,3 | 26,4 | 3,0 | 0,02* |
| 13. | " | " | 10 | 0,1 | I | 3,8 | 15,0 | 0,01 | 0,03* |
| 14. | " | " | 4 | 0,4 | I | 3,8 | 15,9 | 0,01 | 0,01 |
| 15. | FeCl ₃ | -78 | 3 | 1,2 | I | 2,0 | 7,6 | 0,1 | 0,1 |
| 16. | YBr ₃ | 25 | 3 | 0,2 | I | 3,1 | 11,0 | 0,1 | 0,1 |
| 17. | " | " | 4 | 0,3 | I | 3,0 | 11,2 | 0,01 | 0,01 |
| 18. | " | " | 3 | - | I | 2,2 | 8,1 | 0,1 | 0,1 |
| 19. | YbBr ₃ | -78 | 3 | 0,1 | I | 3,2 | 11,0 | 0,1 | 0,1 |
| 20. | " | 25 | 2,3 | 0,4 | I | 1,9 | 7,4 | 0,01 | 0,01 |
| 21. | " | " | 3 | 1,1 | I | 2,0 | 8,3 | 0,01 | 0,01 |
| 22. | ScBr ₃ | 25 | 3 | 0,2 | I | 3,0 | 11,7 | 0,01 | 0,01 |

* Без промывания диглимом

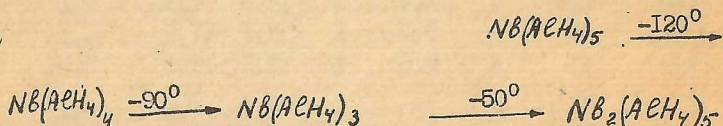
динение, близкое по составу к $Ta(AlH_4)_4$ (оп. I-3).

При нагревании до комнатной температуры осадок становится яркочерным с соотношением элементов = 1 : 3 : 13 (в оп. 4-5), однако выделения водорода не наблюдается, что предполагает разложение по уравнению:



При этом первая молекула AlH_3 отделяется и отмывается легко, образуя уксусный осадок с $Ta : Al : H = 1 : 3 : 13$, вторая - довольно прочно связана с остатком и удаляется лишь при длительной экстракции диглимом. В результате образуется чистый $TaH_2(AlH_4)_2$ (оп. 4, 5), разлагающийся при $60^\circ C$ с выделением всего, содержащегося в продукте, водорода.

$LiAlH_4 + NbCl_5$ При проведении реакции в интервале температур от -196° до комнатной почти одновременно с плавлением эфира (-116°) наблюдали выпадение осадка и последующее изменение окраски реакционной смеси от светложелтой, оранжевой до темнокрасной и почти коричневой. При этом наблюдаются три стадии разложения при -120 , -90 и $-50^\circ C$. По количеству выделившегося водорода можно предположить постепенное восстановление :



При этом отщепляющийся гидрид алюминия остается в растворе.

В присутствии большого избытка алюмогидрида лития при -100 и $-78^\circ C$ были выделены яркочелтый и оранжевый осадки, близкие по составу к $Nb(AlH_4)_5$ (оп. 6) и $Nb(AlH_4)_3$ (оп. 7), однако при длительном выдерживании в вакууме они разлагались и при -70° .

Проведение реакции при $-(30-20)^\circ C$ в течение 15-20 часов со стехиометрическим соотношением исходных компонентов приводит к образованию $Nb_2(AlH_4)_5$ (оп. 8-9).

На основании данных исследования термического разложения (табл. 4) распад такого алюмогидрида ниобия представляется схемой (оп. 10):

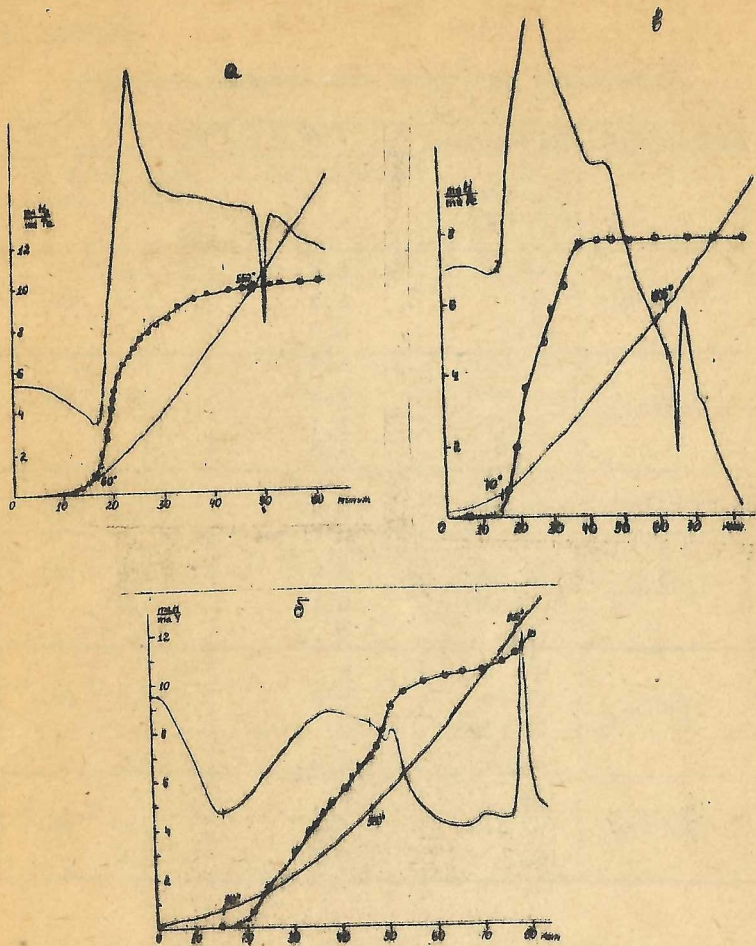


Рис. I. Термограммы разложения:

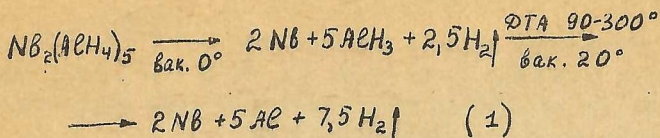
а) $TaH_2(AcH_4)_2$

б) $Y(AcH_4)_3$

в) $Fe(AcH_4)_2$ (от комнатной температуры)

Термическое разложение алюмогидридов в вакууме.

| Алюмогидрид | Температура: °С + гидролиз остатка. | г-ат Н / г-ат М | |
|---------------------|--|-----------------|---------------------------------|
| | | выделилось | рассчитано по схемам (номер) |
| $Nb_2(AlH_4)_5$ | -30 -0 | 2,2 | 2,5 |
| | 25 | 6,4 | 7,5 (1) |
| | (H ₂ O) | 6,9 | 7,5 |
| $Ti(AlH_4)_4$ | -100-40 | 1,7 | 2 |
| | -40 +25 | 9,3 | - (2) |
| | 25-100 | 3,4 | 12 |
| | H ₂ O | 1,3 | 2 |
| $Fe(AlH_4)_2$ | -78-(+25) | 1,9 | 2,0 |
| | 25-200 | 5,9 | 6,0 (3) |
| $\gamma(AlH_4)_3$ | 25 | 0 | - |
| | 50 -60 | 8,6 | 9,0 (4) |
| | 200-250 | 2,4 | 3,0 |
| | 600 | 0 | - |
| $\gamma(AlH_4)_2$ | 25 | 0 | - |
| | 50-60 | 5,6 | 6,0 (5) |
| | 200-250 | 0 | - |
| | 600 | 1,2 | 2,0 |
| $\gamma B(AlH_4)_2$ | 25 | 0 | - |
| | 70-150 | 5,8 | 6,0 (6) |
| | 600 | 0,8 | 2,0 |



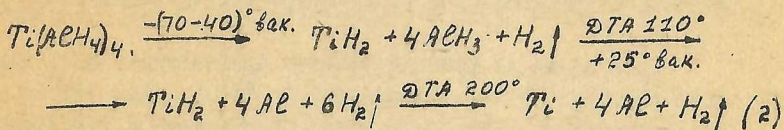
$\text{LiAlEt}_4 + \text{TiX}_4$: При постепенном размораживании реакционной смеси при -110°C выпадает красно-коричневый осадок. Кривая газовыделения показывает, что до -70° выделяется 2 г-ат Н/г-ат Ti и далее выше -40°C соединение медленно разлагается с выделением водорода. Поэтому реакцию проводили при -110°C .

Реакция LiAlEt_4 с TiCl_4 при стехиометрическом соотношении исходных компонентов не проходит до конца и образуется соединение с частичным замещением хлора на алкилгидридную группу (оп. II).

В случае TiBr_4 при большом избытке LiAlEt_4 образуется продукт, близкий по составу к $\text{Ti}(\text{AlEt}_2)_4 \cdot 3 \text{LiAlEt}_4$ (оп. I2).

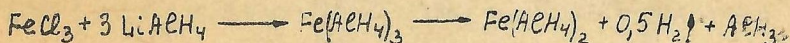
При стехиометрическом отношении исходных реагентов или небольшом избытке LiAlEt_4 образуется $\text{Ti}(\text{AlEt}_2)_4$ (оп. I3-I4).

Учитывая данные термографического исследования и разложения в вакууме можно различить три стадии распада алкилгидрида титана:

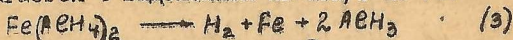


Следует отметить, что длительное выдерживание осадка даже при температуре сухого льда приводит к взаимному каталитическому разложению гидридов алюминия и титана.

$\text{LiAlEt}_4 + \text{FeCl}_3$ В интервале $-(100-90)^\circ$ выпадает темнокоричневый осадок и выделяется водород. До -70°C количество выделяемого водорода составило ~ 1 г-ат Н/г-ат Fe что дает основание предположить протекание реакции по уравнению:



Поэтому реакционную смесь в соотношением $\text{LiAlH}_4/\text{FeCl}_3 \approx 3$ выдерживали в течение 12-15 часов при -78°C и выдвигали $\text{Fe}(\text{AlH}_4)_2$. При нагревании от -70° до комнатной температуры продукт медленно разлагается с выделением $2\text{г-атН}/\text{г-ат Fe}$:



Дальнейшее нагревание до 200°C приводит к выделению

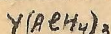
$\sim 6 \text{ г-ат Н} / \text{г-ат Fe}$, что предполагает вторую стадию - разложение гидроксида алюминия:



ДТА подтверждает такую схему разложения: экзотермический эффект при 115°C , относящийся к разложению гидроксида алюминия и второй эндотермический эффект при 625° фиксирует плавление интерметаллического соединения FeAl_2 (рис. I, в).

Как и в случае титана длительное выдерживание при комнатной температуре ведет к полному разложению продукта, связанному с каталитическим действием металлического железа.

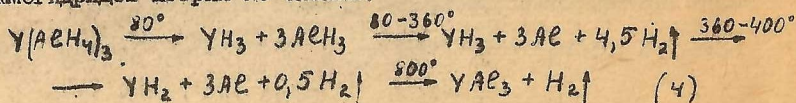
$\text{LiAlH}_4 + \text{YBr}_3$. При проведении реакции бромистого иттрия с алкомогидридом лития от -136°C в вакууме около -78°C наблюдается выпадение белого осадка. Нагревание реакционной смеси вплоть до комнатной температуры не приводит к выделению водорода. При соотношении $\text{LiAlH}_4/\text{YBr}_3 \approx 3-4$ (оп. 16, 17) и длительном перемешивании при комнатной температуре (12-18 часов) образуется



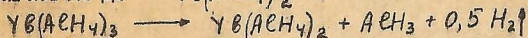
Проведение же реакции обычным прибавлением по каплям эфирного раствора YBr_3 к раствору LiAlH_4 при -78° с дальнейшим перемешиванием реакционной смеси при комнатной температуре - приводит к образованию $\text{Y}(\text{AlH}_4)_2$ (оп. 18). По-видимому, в этом случае реакция идет с первоначальным восстановлением YBr_3 до YBr_2 и дальнейшим обменом брома на алкомогидридную группу.

ДТА и ИК-спектры не показали существенного различия $\text{Y}(\text{AlH}_4)_3$ и $\text{Y}(\text{AlH}_4)_2$. Исследование магнитной восприимчивости подтвердило образование алкомогидридов двух- и трехвалентного иттрия соответственно.

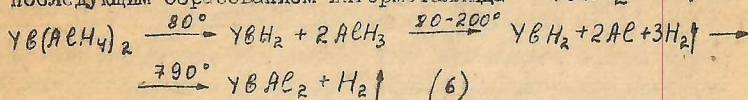
Изучение термического разложения показало распад полученных алкомогидридов иттрия по схемам:



LiAlEt₄ + YbBr₂. При исследовании реакции в интервале -190°C до комнатной температуры при -(90 - 100)°C наблюдается выпадение прижелтого осадка, около -(70 - 80)°C начинается постепенное газо-выделение, до комнатной температуры оставившее I г-ат H/г-ат Yb т.е. первоначально образуется Yb(AlEt₄)₃, который далее разлагается до Yb(AlEt₄)₂:



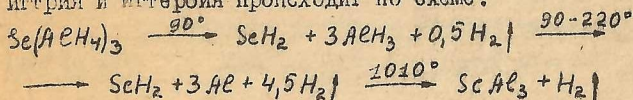
При -78° и LiAlEt₄/YbBr₂ = 3 был выделен термически не стабильный Yb(AlEt₄)₃ (оп. 20), а при комнатной температуре - Yb(AlEt₄)₂ (оп. 21-22), устойчивый до 70°C. ДТА последнего позволило предположить разложение Yb(AlEt₄)₂ на бинарные гидриды с последующим образованием интерметаллида YbAl₂:



LiAlEt₄ + SeBr₂. При постепенном нагревании реакционной смеси до комнатной температуры выделения водорода не наблюдались. В интервале -(100 - 110)°C появлялся белый осадок, увеличивающийся в объеме по мере повышения температуры.

В опытах со стехиометрическим соотношением исходных компонентов при комнатной температуре был выделен Se(AlEt₄)₃.

Термическое разложение Se(AlEt₄)₃ аналогично алкомогидридам иттрия и иттербия происходит по схеме:

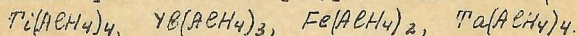


LiAlEt₄ + EuBr₂. При нагревании реакционной смеси в вакууме от -196° до комнатной температуры ни осадка, ни выделения газа не наблюдалось. Длительное перемешивание (до 4 суток), а также нагревание до 35°C также не приводило к образованию алкомогидрида. Так как растворимость EuBr₂ в диэтиловом эфире очень мала (0,15 г на 100 г Et₂O при 25°C), что тоже может быть причиной отсутствия взаимодействия с алкомогидридом лития, проводили реакцию с заменой эфирного раствора EuBr₂ на суспензию его в эфире. Однако и в этом случае взаимодействия EuBr₂ и LiAlEt₄ не наблюдалось.

Таким образом, наблюдение за ходом реакции галогенидов переходного металла с аллюмогидридом лития показало, что при размораживании реакционной смеси в большинстве случаев в определенном температурном интервале, образуется осадок, состав которого практически не зависит от соотношения исходных компонентов, т.е. происходит обменная реакция:



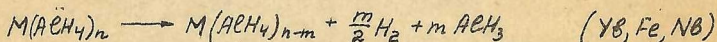
причем в случае образования термически стабильных соединений, например $Y(AlH_4)_3$, $Sc(AlH_4)_3$ они были выделены даже при комнатной температуре; в случае же нестабильных аллюмогидридов состав их был показан определением соотношения элементов в выделенных при низких температурах осадках: $Nb(AlH_4)_5$,



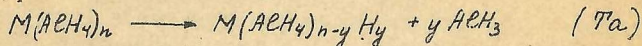
В результате разложения этих соединений при дальнейшем нагревании были выделены достаточно стабильные соединения: $Nb_2(AlH_4)_5$, $Yb(AlH_4)_2$, $TaH_2(AlH_4)_2$, $Y(AlH_4)_2$. Температуры начала разложения исследованных в работе аллюмогидридов приводятся в табл.5.

Определением количества водорода, выделяющегося при повышении температуры реакционной смеси (табл.3), или при нагревании в вакууме выделенных аллюмогидридов (табл.4), а также методом ДТА (рис.1) мы исследовали термическую стабильность полученных соединений. В результате можно отметить различные схемы термического разложения первоначально образующихся аллюмогидридов:

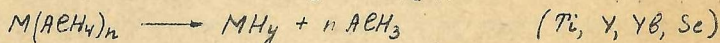
1) изменение степени окисления металла:



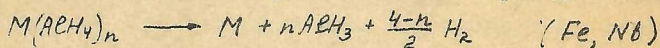
2) отщепление гидрида алюминия:



3) разложение на бинарные гидриды:



4) образование гидрида алюминия и переходного металла



При высокой температуре за счет взаимодействия промежуточных продуктов разложения могут образоваться интерметаллические соединения переходного металла и алюминия:

На термограммах разложения (наиболее типичные приведены на рис. I) I экзотермический эффект, сопровождающийся интенсивным газовыделением относится к разложению термически стабильного аллюмогидрида (Ta, Y, Yb, Sc) или к разложению сольвата гидрида алюминия в случае термически нестабильных аллюмогидридов железа, ниобия, титана.

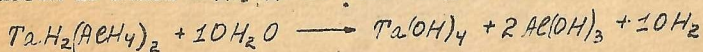
Если разложение идет по схеме 3 (стр. 14) на термограмме фиксируется эффект разложения бинарного гидрида переходного металла (Y, Yb, Sc, Ti); как правило, при более низкой температуре, за счет каталитического действия тонкодисперсного металлического алюминия.

И, наконец, на ряде термограмм присутствует эффект плавления (Fe, Ta) или образования (Y, Yb, Sc) интерметаллического соединения MAe_n .

Промежуточные продукты распада: бинарные гидриды и свободные металлы катализируют разложение аллюмогидридов, сольвата гидрида алюминия и бинарных гидридов. Результатом такого каталитического влияния является понижение температур разложения некоторых бинарных гидридов переходных металлов и сольвата гидрида алюминия (табл. 4), а также разложение самих аллюмогидридов на элементы при длительном хранении.

Не найдено ни одного растворителя для полученных аллюмогидридов, что создавало дополнительные трудности при их очистке и физико-химическом исследовании.

Полученные аллюмогидриды переходных металлов представляют собой рентгеноаморфные порошки, чрезвычайно чувствительные к влаге и кислороду воздуха. Все они бурно реагируют с водой и разбавленными кислотами даже при охлаждении. Так, например, при гидролизе аллюмогидрида тантала $TaH_2(AeH_4)_2$ выделяется 10 молей водорода на моль соединения:



На основании высокой химической активности исследованных аллюмогидридов, в частности их гидролиза, можно предположить гидридный характер водорода в этих соединениях, т.е. в основе взаимодействия аллюмогидридов с водой, как и в случае ионных гидридов возможна реакция: $H^- + H^+ \longrightarrow H_2$.

Таблица 5.

Некоторые свойства полученных алкомогидридов

| № п/п | Состав | Цвет | Температура начала разложения °С | ИК-спектры | |
|-------|---|-----------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| | | | | Частота колебаний см ⁻¹ | Частота колебаний см ⁻¹ |
| | | | | | |
| I | Ta(AlH ₄) ₄ | желтый | -30 | - | - |
| 2 | TaH(AlH ₄) ₃ | красный | 60 | - | - |
| 3 | TaH ₂ (AlH ₄) ₂ | "-" | "-" | 1600 ср | 640 сл |
| 4 | Nb(AlH ₄) ₅ | желтый | -100 | - | - |
| 5 | [Nb(AlH ₄) ₄] | "-" | - 90 | - | - |
| 6 | Nb(AlH ₄) ₃ | оранжев. | - 78 | - | - |
| 7 | Nb ₂ (AlH ₄) ₅ | красный | - 20 | 1830 ср | 530 ср |
| 8 | Ti(AlH ₄) ₄ | коричнев. | - 70 | 1610 с | 530 сл |
| 9 | Ti(AlH ₄) ₄ · 3 LiAlH ₄ | "-" | - | - | - |
| 10 | Fe(AlH ₄) ₂ | "-" | - 70 | 1715 с | 700 ср |
| 11 | Y(AlH ₄) ₃ | белый | 80 | 1840 ср | 730 с |
| 12 | Y(AlH ₄) ₂ | "-" | 80 | 1850 ср | 730 с |
| 13 | Yb(AlH ₄) ₃ | желтый | - 70 | 1820 с | 740 с |
| 14 | Yb(AlH ₄) ₂ | "-" | 80 | 1870 сп | 800 с |
| 15 | Se(AlH ₄) ₃ | белый | 90 | 1815 с | 740 ср |

Наличие одной полосы в области валентных и в области деформационных колебаний $Ac-N$ связи на ИК-спектрах полученных соединений указывает на сохранение (в некоторых случаях слабо искаженного) тетраэдра AcH_4^- -иона, т.е. на равноценность всех четырех водородов в анионе комплекса.

С другой стороны, смещение частот этих колебаний в зависимости от катиона говорит о взаимодействии катиона с AcH_4^- -анионом. Для боро- и алкомогидридов легких металлов на основании анализа экспериментальных данных (ЯМР и др.) и расчетов потенциальных поверхностей была предложена полигональная связь, т.е. нежесткая связь тетраэдрического аниона с катионом, мигрирующим по его поверхности.

Предположение такой связи в полученных алкомогидридах вполне объясняет сохранение (или незначительное искажение) тетраэдрической конфигурации AcH_4^- -иона при существенном влиянии катиона на частоту ν_{AcH} в комплексах разного состава.

Данные измерений магнитной восприимчивости подтвердили образование алкомогидридов иттрия, иттербия и скандия со степенью окисления +3 и алкомогидридов иттрия и иттербия со степенью окисления +2.

3. Получение катализаторов Pt-переходный металлы

Принимая во внимание высокую восстановительную способность полученных алкомогидридов, нами были получены эффективные катализаторы гидрирования непредельных органических соединений на основе платины путем восстановления водного раствора платинохлористоводородной кислоты алкомогидридами титана, тантала, ниобия.

Исследования каталитических свойств проводились в Казахском Государственном Университете.

Активность полученных катализаторов в 3-6 раз выше известных ранее, при этом содержание платины снижается на 40-70%.

Другой способ синтеза аналогичных катализаторов заключался в совместном восстановлении водных растворов платинохлористоводородной кислоты и соли переходного металла алкомогидридом лития. Активность катализаторов, приготовленных этим методом в 2 - 2,5 раза выше предыдущих и 4-8 раз выше ранее известных. Наиболее перспективны катализаторы с малым содержанием платины: $Pt : M (Ti, Ta) = 1 : 1 ; 1 : 6$.

4. Исследование влияния примесей галогенидов переходных металлов на устойчивость алкомогидрида лития.

Нами исследована термическая стабильность образцов алкомогидрида лития, выделенных из эфирных растворов, содержащих примеси галогенидов титана и железа как наиболее вероятных. Полученные образцы выдерживали в вакууме при различных температурах, а также подвергали дифференциально - термическому анализу. Показано, что образцы с примесью железа, как и чистый $LiAlH_4$ при хранении в течение суток не разлагаются (табл.6). Образцы же с примесью $TiBr_4$ уже при комнатной температуре обнаруживают заметное разложение. Повышение температуры до $50^\circ C$ приводит к разложению $\sim 20\%$ $LiAlH_4$ в течение суток.

В условиях ДТА примеси как титана, так и железа приводят к снижению термической устойчивости алкомогидрида лития (табл.6).

Таблица 6.

Влияние примесей галогенидов титана и железа на термическую устойчивость $LiAlH_4$.

| Исходный галогенид | -- | $FeCl_3$ | | | | | $TiBr_4$ | | |
|---|------------|----------|-----|-----|-----|------|----------|-----|--|
| | | 0,3 | 1,2 | 1,6 | 2,0 | 0,4 | 1,0 | 1,4 | |
| Примесь, % | 0 | 0,3 | 1,2 | 1,6 | 2,0 | 0,4 | 1,0 | 1,4 | |
| Суточная потеря водорода, % | 25° | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,6 | 0,4 | 0 | |
| | 50° | 0 | 0 | 0 | 0 | 18,0 | 7,8 | 1,3 | |
| Температура начала разложения, $^\circ C$ | 160 | 150 | 145 | 120 | 125 | 145 | 145 | 125 | |

ВЫВОДЫ

1. Исследовано взаимодействие алкомогидрида лития с галогенидами ряда переходных металлов: тантала, ниобия, титана, железа, иттрия, иттербия, скандия, европия. Установлено образование алкомогидридов состава: $TaH_2(AlH_4)_2$, $Nb_2(AlH_4)_5$, $Ti(AlH_4)_4$, $Fe(AlH_4)_2$, $Ta(AlH_4)_4$, $TaH(AlH_4)_3$, $Nb(AlH_4)_5$, $Nb(AlH_4)_3$, $Ti(AlH_4)_3 \cdot 3LiAlH_4$, $Y(AlH_4)_3$, $Y(AlH_4)_2$, $Yb(AlH_4)_3$, $Yb(AlH_4)_2$, $Sc(AlH_4)_3$.

Из них десять последних получено впервые. В отличие от известных алкомогидридов переходных металлов алкомогидриды лантанидов устойчивы при комнатной температуре.

2. Определены температурные интервалы устойчивости полученных соединений, изучено их термическое разложение и предложены схемы термического распада, с изменением степени окисления металла, отщеплением гидрида алюминия, разложением на бинарные гидриды, образованием гидрида алюминия и свободного металла. При дальнейшем нагревании отмечено образование интерметаллических соединений переходного металла и алюминия.

3. Изучен гидролиз полученных алкомогидридов. Высокая химическая активность свидетельствует о гидридном характере водорода в исследуемых соединениях.

4. Проведено ИК-спектроскопическое исследование. Установлено, что в полученных алкомогидридах сохраняется тетраэдр AlH_4^- -иона независимо от катиона.

5. Определение магнитного момента подтвердило образование алкомогидридов скандия, иттрия, иттербия со степенью окисления +3 и иттрия и иттербия со степенью окисления +2.

6. Разработаны методы получения эффективных катализаторов гидрирования непредельных органических соединений с частичной заменой платины на переходный металл (Ti , Ta , Nb).

7. Исследовано влияние примесей галогенидов переходных металлов на термическую устойчивость алкомогидрида лития. Показано каталитическое действие примесей бромида титана.

8. Разработана методика низкотемпературного (-110°) синтеза и физико-химического исследования неустойчивых в термическом и химическом отношении объектов с применением вакуум-аргонной техники.

9. Сконструирована и внедрена в лабораторную практику упрощенная модель насоса Тешлера для определения водорода в присутствии летучего растворителя.

10. Предложен новый метод получения безводных галогенидов редкоземельных металлов бромированием их гидридов. Определена растворимость исходных галогенидов в диэтиловом эфире при различных температурах.

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих публикациях.

1. А.И.Голованова, М.Е.Кост, В.И.Михеева.
"Взаимодействие галогенидов тантала с гидридоалюминатом лития в эфире". Изв. АН СССР, сер.хим., № 7, 1448, 1973.
2. М.Е.Кост, А.И.Голованова.
"Взаимодействие галогенидов титана и железа с гидридоалюминатом лития в диэтиловом эфире".
Изв. АН СССР, сер.хим., № 5, 991, 1975.
3. М.Е.Кост, А.И.Голованова.
"Получение гидридоалюмината иттрия". Ж.неорган.хим. т. XXII, № 3, 832, 1977.
4. М.Е.Кост, А.И.Голованова.
"Взаимодействие пентахлорида ниобия с гидридоалюминатом лития в диэтиловом эфире". Ж.неорган.хим., т. XXII, № 4, 977, 1977.
5. М.Е.Кост, А.И.Голованова.
"Взаимодействие алюмогидрида лития с галогенидами переходных металлов". Изв. АН СССР, Неорган.матер. том 14, № 9, 1732, 1978.
6. М.Е.Кост, А.И.Голованова.
"Взаимодействие галогенидов тантала с гидридоалюминатом лития". Тезисы II Всесоюзной конференции по синтезу неорганических соединений в неводных средах" том I, стр. 73, Москва, 1971г.
7. М.Е.Кост, А.И.Голованова.
"Получение гидридоалюминатов переходных металлов в среде диэтилового эфира". Тезисы III Всесоюзной конференции "Синтез и исследование неорганических соединений в неводных средах", часть I, стр.53, г.Ростов на Дону, 1976г.
8. М.Е.Кост, А.И.Голованова.
"Взаимодействие алюмогидрида лития с галогенидами переходных металлов". XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, г.Алма-Ата, Рефераты докладов и сообщений № I, стр.108, Изд-во "Наука", Москва, 1975г.

9. А.И.Голованова, М.Е.Кост:

"Синтез и некоторые свойства гидридоалюминатов переходных металлов". Тезисы III Всесоюзного совещания

"Синтез и физико-химические свойства гидридов переходных металлов", стр. 73, Москва, 1978.

10. М.Е.Кост, А.П.Горохов, В.И.Михеева, А.И.Голованова, А.Б.Фасман, А.Г.Селицкая.

"Способ приготовления катализаторов на основе платины".

Авт.свидетельство № 476779, 1975 год, март, (ДСП).

11. А.П.Горохов, А.И.Голованова, М.Е.Кост, А.Б.Фасман, В.И.Михеева, В.П.Васюк.

"Способ приготовления катализаторов для гидрирования неопределенных органических соединений".

Авт.свидетельство № 502652, 1975 год, октябрь.