

У. М. Мирсаидов
А. Бадалов
Т. Н. Дымова

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ

Душанбе

**АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАДЖИКИСТАН
АГЕНТСТВО ПО ЯДЕРНОЙ И РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ им.В.И.НИКИТИНА**

У.М.МИРСАИДОВ, А.БАДАЛОВ, Т.Н.ДЫМОВА

**ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ**

**Душанбе
«Дониш» - 2017**

УДК 536.75÷661.665

ББК 35.20 (т)

М 63

Мирсаидов У.М., Бадалов А., Дымова Т.Н. - Термическая
устойчивость и термодинамические характеристики гидроксида
алюминия – 45 стр.

В книге систематизированы материалы, опубликованные по свойствам гидроксида алюминия, новые исследования по термической стабильности и термодинамическим характеристикам AlH_3 .

Книга предназначена для аспирантов, научных работников в области водородной энергетики.

Ответственный редактор: д.х.н., профессор Пулатов М.С.

Рецензент: к.х.н., Хакимова Н.У.

Мирсаидов У.М., Бадалов А., Дымова Т.Н. - Устувории термикӣ ва
хусусиятҳои термодинамикии гидроксида алюминий – 45 саҳ.

Дар китоб маводҳои мурааттаб оид ба хосиятҳои гидроксида алюминий, таҳқиқотҳои нав доир ба устувории термикӣ ва хусусиятҳои термодинамикии AlH_3 оварда шудааст.

Китоб барои аспирантон ва кормандони илмӣ соҳаи гидроэнергетика тавсия карда мешавад.

Муъаррири масъул: д.и.х., профессор Пулатов М.С.

Таъризгар: н.и.х., Хакимова Н.У.

Mirsaidov U.M., Badalov A., Dymova T.N. - **Thermal stability and thermodynamic properties of aluminum hydride – 45 p.**

The book systematizes materials published on the properties of aluminum hydride, new studies on the thermal stability and thermodynamic characteristics of AlH_3 .

The book is intended for graduate students, researchers in the field of hydrogen energy.

Managing editor: Doctor of chemical sciences, professor Pulatov M.S.

Reviewer: Candidate of chemical sciences, Khakimova N.U.

Книга печатается по решению Редакционно-издательского совета АН Республики Таджикистан

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
2. Получение гидрида алюминия.....	5
3. Программированный синтез гидрида алюминия.....	7
4. Свойства гидрида алюминия.....	15
5. Изучение влияния обработки гидрида алюминия различными кислотами на его термическую стабильность.....	17
6. Термический распад гидрида алюминия, полученного через хлорпроизводные углеводородов.....	21
7. Термический распад гидрида алюминия, полученного хлоралановым методом.....	23
8. Кинетика процесса распада гидрида алюминия, полученного одностадийным методом.....	24
9. Структура гидрида алюминия.....	25
10. Термодинамические характеристики гидрида алюминия.....	27
11. Заключение.....	34
12. Литература.....	36

ВВЕДЕНИЕ

Из гидридных соединений алюминия особое значение имеет гидрид алюминия - AlH_3 .

Алюмогидриды щелочных металлов - MAlH_4 - являются главными исходными веществами для получения гидрида алюминия в лабораторных условиях и на производстве.

Гидрид алюминия весьма реакционноспособное вещество, одновременно являющееся эффективным водородоносителем. Он используется как источник водорода, активный восстановитель функциональных групп органических соединений. Значительная энергоёмкость обуславливает применение AlH_3 в качестве компонента твёрдого ракетного топлива. Будучи носителем AlH_3 -групп, гидрид алюминия применяется для получения алюмогидридов и полигидридоалюминатов металлов.

В работах [1-35] выполнены систематические исследования взаимодействия алюмогидридов металлов 1-й и 2-й А групп с электрофильными реагентами (AlCl_3 , HCl , RHal , AlH_3 , LiAlH_4 , LiBH_4). Развито представление о механизме образования гидрида алюминия как о гетероциклическом процессе расщепления молекулы алюмогидрида под влиянием акцепторного воздействия электрофила



В основной реакции получения AlH_3 через LiAlH_4 и AlCl_3 обнаружена возможность фиксирования AlH_4 -группы в растворах гидрида алюминия введением мягких электрофилов, таких как галоидные алкилы, что позволяет повысить эффективную концентрацию AlH_3 и является перспективным для повышения производительности.

Центральной задачей для гидрида алюминия является совершенствование способа получения и главное – повышение качества вещества, его термостабильности.

В настоящей монографии обсуждён модельный синтез гидрида алюминия, изучены термическая устойчивость и термодинамические характеристики AlH_3 .

2. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ

Способы получения гидрида алюминия описаны во многих монографиях, патентах и статьях [26-50].

Принципиальный метод получения гидрида алюминия был предложен в 1947 году в виде эфирного сольвата $\text{AlH}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ [1].

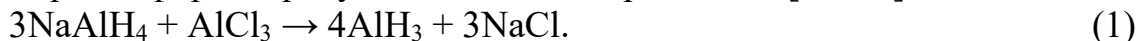
На основе предложенного в [1] метода был разработан ряд способов получения несольватированного AlH_3 :

- хлоралановый метод [45, 50, 51];
- хлорбензольный метод [20, 30, 92];
- метод с участием хлоридов металлов [60, 61];

- метод с участием кислот [57, 89];
- «прямой» метод получения гидрида алюминия [81-83].

Впервые способы получения несольватированного AlH_3 были опубликованы в открытой печати в 1974-1976 гг. [26-41].

Несольватированный гидрид алюминия также получен через NaAlH_4 с AlCl_3 в среде эфира в присутствии инициатора LiAlH_4 [42, 43]:



В Советском Союзе в работах [44-50] впервые был получен несольватированный AlH_3 . Дальнейшее развитие эти исследования получили в совместных работах Института элементоорганических соединений (ИНЭОС) АН СССР, Института общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова (ИОНХ АН СССР), Центрального научно-исследовательского института химии и механики Министерства машиностроения СССР (ЦНИИХМ ММ СССР), Института геологии и геофизики СО АН СССР, Института катализа СО АН СССР, Государственного института прикладной химии (ГИПХ), МГУ им.Ломоносова, Института химических проблем АН СССР, Института химии им.В.И.Никитина АН ТаджССР и др. [51-92].

Комплекс исследований, выполненных Институтом геологии и геофизики СО АН СССР, позволил предложить так называемые гомогенный и кинетический способы получения гидрида алюминия. В гомогенном способе в процессе непрерывной кристаллизации AlCl_3 регулируется скорость удаления эфира.

В кинетическом способе получают суспензию диэтилэфирата гидрида алюминия с хлористым литием по Шлезингеру. Затем, путём регулируемого введения этой суспензии в горячий толуол, в присутствии LiAlH_4 осуществляют десольватацию эфирата и кристаллизацию несольватированного гидрида алюминия.

Кинетическим способом получают мелкий (до 20μ), весьма однородный монокристаллический продукт с малodefектной поверхностью кристаллов AlCl_3 [93]. В этом достоинства способа.

Недостатками способа являются:

- многоступенчатость и повышенная ресурсоёмкость;
- получение продукта с кристаллами только мелких и средних фракций;
- недостаточная изученность химической сущности протекающих процессов при ступенчатой десольватации гидрида алюминия, а также ограниченность знаний по влиянию отдельных параметров на процесс.

Параметры кинетического способа подобраны эмпирически и канонизированы без чётких представлений об их физико-химическом воздействии на процесс.

Оставалась совершенно неясной природа загустения реакционной массы (РМ), не выяснена роль LiAlH_4 , побочного хлорида лития, неизвестны необходимые для десольватации допустимые пределы температуры, а также состава РМ по сольвату AlH_3 , эфиру, LiAlH_4 – для получения качественного продукта.

Как следствие, процесс получения AlH_3 всё ещё остаётся трудно управляемым. Например, не удаётся дальнейшее укрупнение граносостава, наблюдаются спады и недостаточная воспроизводимость качества продукта.

В ИОНХ АН СССР совместно с Институтом химии АН ТаджССР были выполнены исследования, детально раскрывающие химизм реакции Шлезингера. В результате предложены алановый и программированный способы получения AlH_3 , а также способ прямой кристаллизации продукта. Во всех названных способах использован принцип инициирования взаимодействия гидроксида алюминия [68-74].

3. ПРОГРАММИРОВАННЫЙ СИНТЕЗ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ

Впервые программированный синтез для гидридных соединений был разработан в работах [91, 92]. Было показано, что из-за использования большей части продуктов в качестве реагента необходим программированный процесс получения гидроксида алюминия.

В программированном способе осуществляется взаимодействие бинарных гидридов с $AlCl_3$ при разделении дозированных реагентов с аутоиницированием реакции



гидридом алюминия.

Затем эти исследования были развиты в работах [94, 95].

Количество ступеней в программированном способе может быть сокращено при накоплении в системе определенного количества активного реагента – AlH_3 , когда уже фактор пассивирования MH перестает быть довлеющим. Это зависит, прежде всего, от природы бинарного гидроксида, интенсивности перемешивания, температуры и др. Так, в случае гидридов, образующих растворимые в Et_2O формы (такие, как полигидридоалюминаты кальция) при прочих оптимальных условиях, уже после 2-3 шагов в систему можно ввести весь оставшийся MH и продолжать дозирование $AlCl_3$ обычным способом [92].

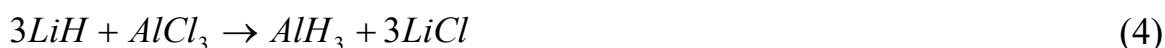
Ввиду отсутствия растворимых гидридных форм для MH необходимо осуществление не менее 4-6 шагов описанного процесса перед его завершением обычным способом. Очевидно, процесс следует моделировать для данных конкретных условий.

Программированный способ с аутоиницированием позволяет расширить сырьевую базу, обеспечивая возможность использования наиболее дешевых бинарных гидридов кальция и натрия в синтезе гидроксида алюминия [92, 95, 95].

Гидрид алюминия получают в среде диэтилового эфира:



При программированном синтезе AlH_3 можно получить непосредственно через LiH и $AlCl_3$ по реакции:



с аутоиницированием реакции гидридом алюминия.

Взятый для синтеза LiH взаимодействует с инициатором AlH_3 с образованием алюмогидрида лития, затем $AlCl_3$ расщепляется с получением AlH_3 . Такой «шагающий» процесс повторяется до накопления в реакционной массе заданного количества гидрида алюминия.

Вычисленное количество дозируемых реагентов $AlCl_3$ и AlH_3 на каждом шаге подчиняется стехиометрии процесса и закономерно связано с полиномами (таблица 1). Продукция, полученная на каждом шаге, служит инициатором в последующем шаге реакции (рисунок 1).

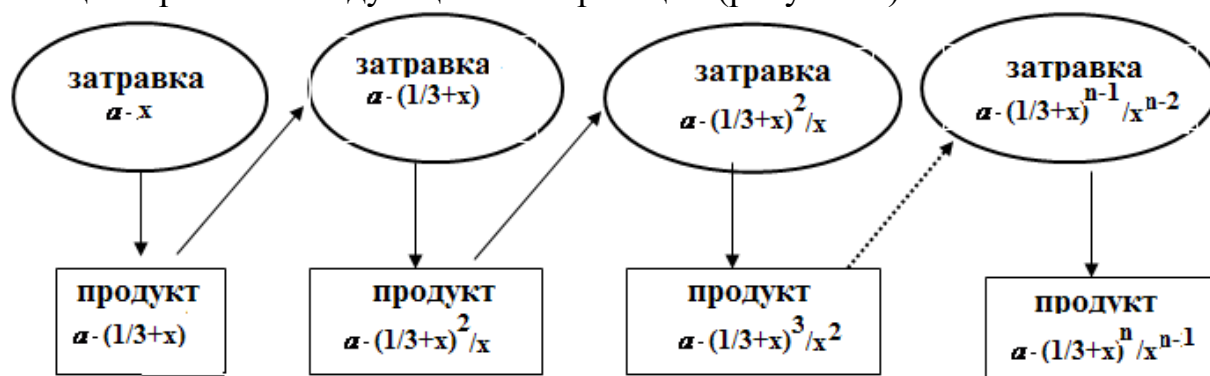


Рисунок 1 - Диаграмма получения конечной продукции методом аутоиницирования, где (a - количество начального реагента в молях, $x=1+b/100$, b - избыток иницирующего реагента по отношению к a в процентах).

Таблица 1 - Полиномы для программирования синтеза AlH_3 с аутоиницированием (обобщённая модель синтеза)

№ шага, реагенты	1	2	3	4	...	n
I реагент LiH	a	$a \cdot (1/3 + x)/x$	$a \cdot (1/3 + x)^2 / x^2$	$a \cdot (1/3 + x)^3 / x^3$...	$a \cdot (1/3 + x)^{n-1} / x^{n-1}$
II реагент $AlCl_3$	$a/3$	$a \cdot (1/3 + x)/3 \cdot x$	$a \cdot (1/3 + x)^2 / 3 \cdot x^2$	$a \cdot (1/3 + x)^3 / 3 \cdot x^3$...	$a \cdot (1/3 + x)^{n-1} / 3 \cdot x^{n-1}$
Инициатор AlH_3	$a \cdot x$	$a \cdot (1/3 + x)$	$a \cdot (1/3 + x)^2 / x$	$a \cdot (1/3 + x)^3 / x^2$...	$a \cdot (1/3 + x)^{n-1} / x^{n-2}$
Продукт AlH_3	$a \cdot (1/3 + x)$	$a \cdot (1/3 + x)^2 / x$	$a \cdot (1/3 + x)^3 / x^2$	$a \cdot (1/3 + x)^4 / x^3$...	$a \cdot (1/3 + x)^n / x^{n-1}$

Здесь: a - исходное количество LiH в молях, $x=1+b/100$, b - избыток инициатора AlH_3 над реагентом LiH , в %.

На основании опорных данных (таблица 1), составляющих обобщенную модель синтеза, составлена программа и рассчитаны количества дозируемых реагентов LiH и $AlCl_3$ для 20 шагов (таблица 2). Представлен вариант, в котором процесс начинается от $a=3$ моль бинарного гидроксида LiH при избытке AlH_3 $b=10\%$ во время инициирования.

Для подбора режима дозирования реагентов необходимо, кроме того, задать граничные условия синтеза: объем растворителя, количество и концентрацию синтезируемого AlH_3 , концентрацию и избыток AlH_3 при аутоиницировании.

Таблица 2 - Программированный обобщенный расчет количества дозируемых реагентов в синтезе AlH_3 с аутоиницированием. Для инициирования: 3.3 моль AlH_3 (12% к шагу 8; 1% к шагу 17)

№ шага	LiH на данном шаге, моль	Сумма LiH , моль	$AlCl_3$ на данном шаге, моль	Сумма $AlCl_3$, моль	Инициатор AlH_3 , моль	Продукт AlH_3 , моль	Затраты на иницирование, %
1	3.00	3.00	1.00	1.00	3.30	4.30	76.74
2	3.91	6.91	1.30	2.30	4.30	5.60	58.90
3	5.09	12.00	1.70	4.00	5.60	7.30	45.20
4	6.64	18.64	2.21	6.21	7.30	9.51	34.69
5	8.65	27.29	2.88	9.10	9.51	12.40	26.62
6	11.27	38.56	3.76	12.85	12.40	16.15	20.43
7	14.68	53.24	4.89	17.75	16.15	21.05	15.68
8	19.13	72.38	6.38	24.13	21.05	27.43	12.03
9	24.93	97.31	8.31	32.44	27.43	35.74	9.23
10	32.49	129.9	10.83	43.26	35.74	46.56	7.09
11	42.33	172.3	14.11	57.38	46.56	60.68	5.44
12	55.16	227.9	18.39	75.76	60.68	79.06	4.17
13	71.87	299.16	23.96	99.72	79.06	103.02	3.20
14	93.65	392.82	31.22	130.94	103.02	134.24	2.46
15	122.04	514.85	40.68	171.62	134.24	174.92	1.89
16	159.02	673.87	53.01	224.62	174.92	227.92	1.45
17	207.20	881.07	69.07	293.69	227.92	296.99	1.11
18	269.99	1151.06	90.00	383.69	296.99	386.99	0.85
19	351.81	1502.86	117.27	500.95	386.99	504.25	0.65
20	458.41	1961.28	152.80	653.76	504.25	657.06	0.50

На первом шаге (стадия инициирования) для каждой 3 моля LiH необходимо использовать 3.3 моля AlH_3 (10% избыток). Достижение каждого очередного шага ограничено временем и возможностями аппаратуры. Так, например, на 17 шаге запрограммировано получение около 300 моля продукта. В этом случае количество AlH_3 , взятое для инициирования, составляет всего чуть больше 1% полученной продукции на этом шаге (см. на 8-ой столбец таблицы 2), однако реализация такого процесса будет продолжительной. На втором шаге выход продукции составляет 5,6 моля, что превышает затраты на инициирование всего на 2,3 моля (или 70%) и поэтому неэкономично. Более подходящими являются средние шаги. Так, на 5-м шаге возврат продукта превышает первоначальное инициирование 3,76 раз (или первоначальное инициирование составляет 26% полученной продукции). На 8-м шаге запрограммировано получение 27,43 молей продукта, и первоначальная затрата на инициирование составляет всего 12%.

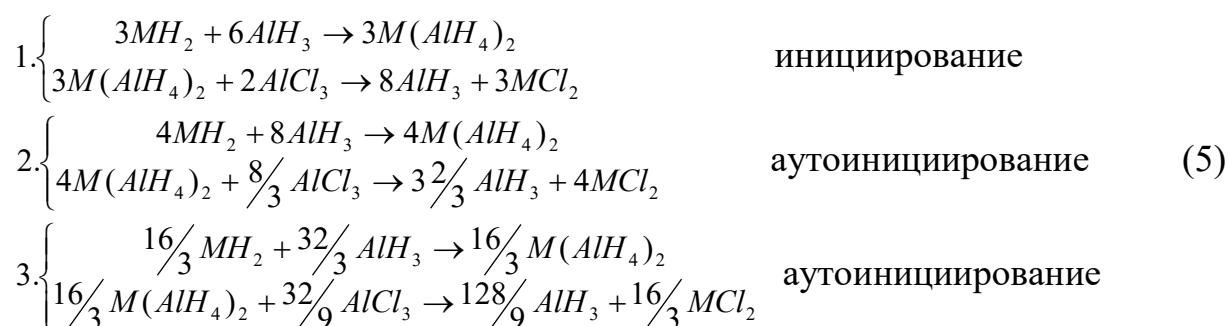
В зависимости от объема реактора и заданной концентрации AlH_3 может быть использовано больше или меньше реагентов, но обязательно кратное данным, приведенным в таблице 2.

На основе составленного модельного синтеза разработана принципиальная технологическая схема синтеза AlH_3 через LiH и $AlCl_3$ (рисунок 2).

В работах [96, 97] изучен программированный синтез AlH_3 взаимодействием бинарных гидридов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) с хлористым алюминием с аутоиницированием.

Принцип программированного способа синтеза водородных соединений алюминия через MH_2 (где M – Ca, Sr, Ba) и $AlCl_3$ также состоит в инициировании процесса взаимодействия AlH_3 с частью гидрида металла и последующем раздельном постадийном дозировании реагентов $AlCl_3$ и MH_2 .

Шаги:



и т.д., вплоть до полного расходования MH_2 и AlH_3 и получения заданного количества $M(AlH_4)_2$ или AlH_3 .

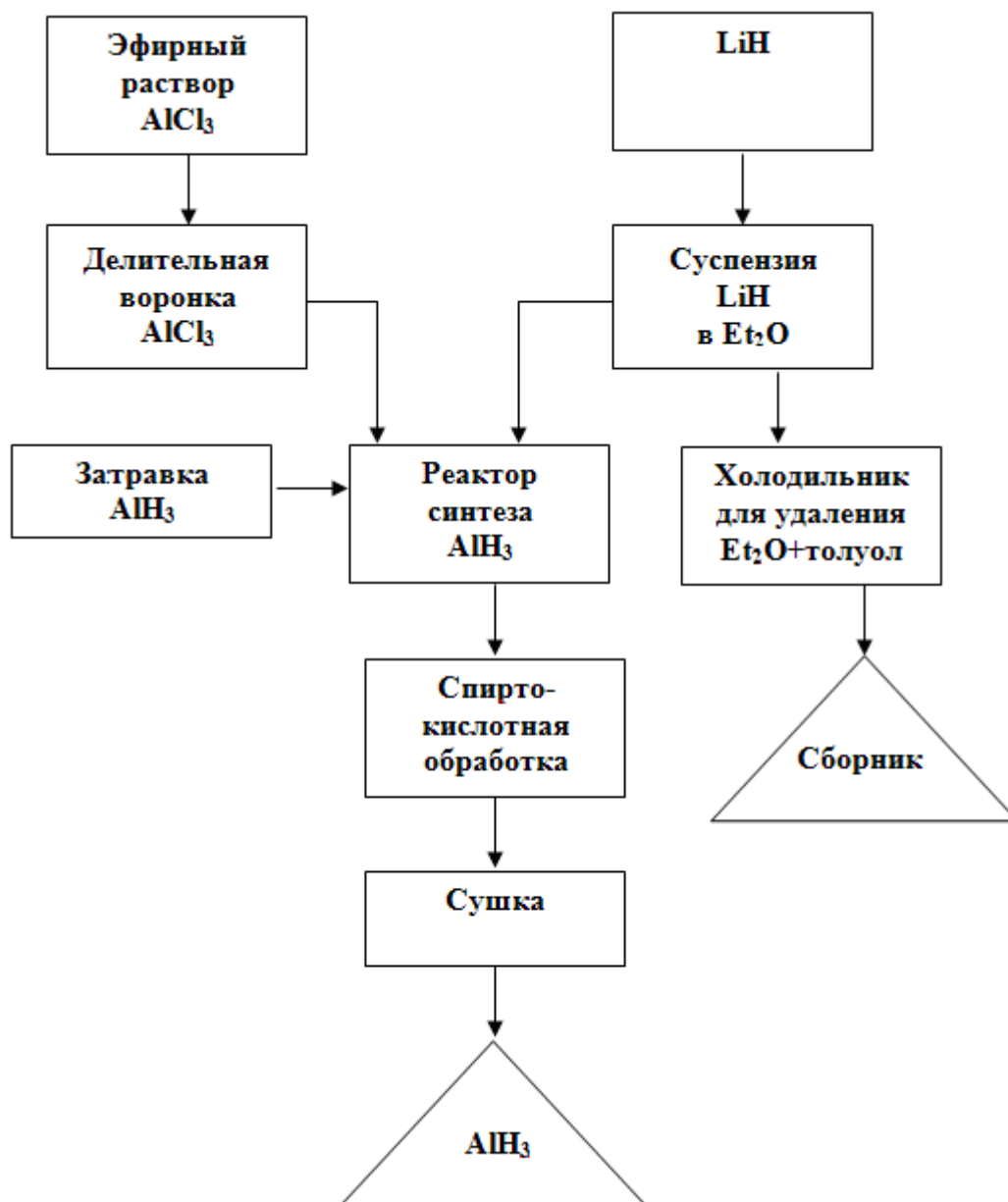


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема модельного синтеза гидрида алюминия.

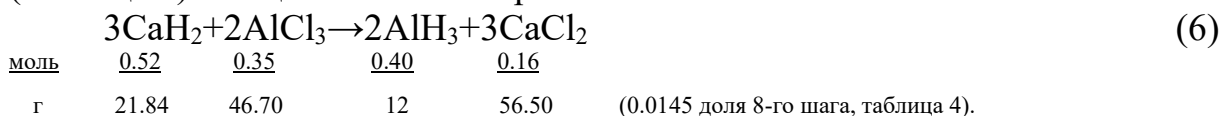
Процесс ведут с обеспечением на каждой стадии повышенной концентрации AlH_3 (15-60 г/л) и его избытка ($\text{MnH}_2 : \text{AlH}_3 = 1 : 1.05 \div 1.3$). Количество дозируемых реагентов подчиняется при этом обобщённой модели, включающей степенные полиномы. На основе этой модели на языке «Fortran» (2003 г.) создана общая математическая программа, вычислены количества используемого в синтезе гидрида металла и AlCl_3 для 16-18 стадий (шагов) процесса (таблица 3). Ниже приведены примеры составления рабочей программы синтеза алюмогидридов кальция, стронция и бария и гидрида алюминия через MnH_2 и AlCl_3 на основании машинной программы (таблица 3).

Таблица 3 - Машинная программа синтеза AlH_3 и алюмогидридов металлов через простые гидриды этих металлов (МН – эквивалент гидрида металла)

Номер шага	Процент превышения инициатора в % к МН	Первый реагент МН	Второй реагент $AlCl_3$	Суммарное количество 1-го реагента	Суммарное количество 1-го реагента	Готовый продукт за n шагов AlH_3
1	5	3.00	1.00	3.00	1.00	4.15
2	5	3.96	1.32	6.95	2.32	5.47
3	5	5.21	1.74	12.16	4.05	7.20
4	5	6.86	2.29	19.02	6.34	9.49
5	5	9.04	3.01	28.06	9.35	12.50
6	5	11.91	3.97	39.96	13.32	16.47
7	5	15.69	5.23	55.65	18.55	21.70
8	5	20.67	6.89	76.32	25.44	28.59
9	5	27.23	9.08	103.55	34.52	37.67
10	5	35.87	11.96	139.42	46.47	49.62
11	5	47.26	15.75	186.68	62.23	65.30
12	5	62.26	20.75	248.94	82.98	86.13
13	5	82.03	27.34	330.97	110.32	113.47
14	5	108.07	36.02	439.04	146.35	149.50
15	5	142.38	47.46	581.42	193.81	196.96
16	5	187.58	62.53	769.00	256.33	259.48
1	10	3.00	1.00	3.00	1.00	4.30
2	10	3.91	1.30	6.91	2.30	5.60
3	10	5.09	1.70	12.00	4.00	7.30
4	10	6.64	2.21	18.64	6.21	9.51
5	10	8.65	2.88	27.29	9.10	12.40
6	10	11.27	3.76	38.56	12.85	16.15
7	10	14.68	4.89	53.24	17.75	21.05
8	10	19.13	6.38	72.38	24.13	27.43
9	10	24.93	8.31	97.31	32.44	35.74
10	10	32.49	10.83	129.79	43.26	46.56
11	10	42.33	14.11	172.13	57.38	60.68
12	10	55.16	18.39	227.29	75.76	79.06
13	10	71.87	23.96	299.16	99.72	103.02
14	10	93.65	31.22	392.81	130.94	134.24
15	10	122.03	40.68	514.85	171.62	174.92
16	10	159.01	53.00	673.86	224.62	227.92

*Рабочая программа получения алюмогидридов ЦЗМ и гидроксида алюминия
через MH_2 ($M=Ca, Sr$ и Ba).*

В таблице 4 запрограммированы количества дозируемых CaH_2 и $AlCl_3$ на 8-ми шагах, 0.0145 доли от количества обобщённой машинной программы (таблица 2). Общее количество реагентов составляет:



При объёме реакционной массы 300 мл заданная концентрация AlH_3 $12/0.3=40$ г/л. В таблице 4 приведены также объёмы эфирата $AlCl_3$, реакционного раствора при иницировании процесса, реакционного раствора после дозирования $AlCl_3$, а также концентрации AlH_3 при иницировании – и после введения $AlCl_3$.

Последовательность операций при синтезе

Приготовление эфирата $AlCl_3$. Растворяют $46.7+1.57=48.27$ г в 280 мл Et_2O . $C_{AlCl_3} = \frac{48.27}{280} = 0.1723$ г/мл.

Получение инициатора. В колбу вносят 1.49 (0.039 моль) $LiAlH_4$ (изб. 10%) в 20 мл Et_2O и дозируют 9.1 мл (1.57 г, 0.012 моль) $AlCl_3$, что составляет $\frac{1.416 \cdot 100}{12} = 11.8\%$ AlH_3 от синтезируемого.

1-й шаг. К полученному инициатору вносят 0.9 (0.022 моль) CaH_2 и смесь интенсивно перемешивают (иницирование процесса). Дозируют 11.3 мл (1.94 г, 0.015 моль) эфирата $AlCl_3$. Смесь перемешивают.

2-й шаг. В реакционную массу вносят 1.17 г (0.028 моль) CaH_2 . Смесь интенсивно перемешивают (аутоиницирование процесса). Дозируют 14.6 мл (2.52 г, 0.019 моль) эфирата $AlCl_3$ при перемешивании.

3-й шаг. В реакционную массу вносят 1.53 г (0.037 моль) CaH_2 . Смесь перемешивают. Дозируют 19.1 мл (3.3 г, 0.025 моль) эфирата $AlCl_3$ при перемешивании.

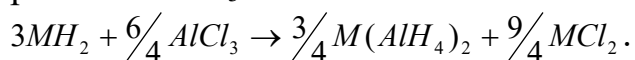
4-8-й шаги. В реакционную смесь поочерёдно добавляют CaH_2 и $AlCl_3$ в количествах, приведённых в таблице 5. Осуществляют энергичное перемешивание. Критерием взаимодействия на каждом шаге является отсутствие хлора в растворе. Из полученной на 8-м шаге суспензии сольвата $AlH_3 \cdot nEt_2O$ кристаллизуют несольватированный AlH_3 кинетическим способом. В другом варианте на 8-м шаге одновременно с $AlCl_3$ в реакционную массу дозируют Et_2O с достижением разбавления 4-8 г/л по AlH_3 . Из полученного раствора кристаллизуют AlH_3 в изотермическом или кинетическом режиме.

Особое внимание необходимо уделять отдельному введению и точности дозирования реагентов CaH_2 и $AlCl_3$ (из бюретки) в соответствии с рабочей программой таблицы 5, а также сохранении в процессе синтеза высокой концентрации и избытка AlH_3 на каждом шаге. Процесс ведётся в суспензии с повышенной концентрацией 40 г/л по AlH_3 и около 220 г/л по сумме продуктов.

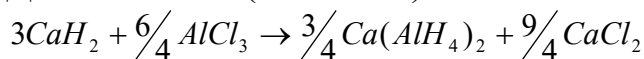
Таблица 4 - Рабочая программа синтеза AlH_3 и $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ через CaH_2 в=10% (0.0145 доля маш. таблицы)

№ шага	CaH_2 , моль/г	V мл раствора при взаимо- действии CaH_2 и AlH_3	C_{AlH_3} при иници- ровании, (г/л)	AlCl_3 , г/моль	V эфирата AlCl_3 , мл	C_{AlH_3} после введения AlCl_3 , (г/л)	$\sum \text{CaH}_2$, г/моль	$\sum \text{AlCl}_3$, г/моль	V раствора после введения AlCl_3 , мл	Продукт за n шагов, г/моль	Δ г
Получе- ние иници- атора	ЛАГ (10% лаб) $\frac{0.039}{1.49}$	-	-	$\frac{0.0118}{1.57}$	9.1+20 мл Et_2O	49,00	-	$\frac{0.0118}{1.57}$	29.10	$\frac{0.0475}{1.42}$	
1	$\frac{0.0216}{0.90}$	29.10	490	$\frac{0.0145}{1.94}$	11.30	44.90	$\frac{0.0216}{0.90}$	$\frac{0.0145}{1.93}$	40.10	$\frac{0.0600}{1.80}$	0.38
2	$\frac{0.0280}{1.17}$	40.10	44.90	$\frac{0.0189}{2.52}$	14.60	43.90	$\frac{0.0497}{2.08}$	$\frac{0.0333}{4.44}$	54.70	$\frac{0.0800}{2.40}$	0.60
3	$\frac{0.0366}{1.53}$	54.70	43.90	$\frac{0.0247}{5.30}$	19.10	44.70	$\frac{0.0864}{3.61}$	$\frac{0.0580}{7.74}$	73.80	$\frac{0.1100}{3.17}$	0.90
4	$\frac{0.0478}{2.00}$	73.80	44.70	$\frac{0.0322}{4.30}$	24.96	42.50	$\frac{0.1342}{5.46}$	$\frac{0.0900}{12.01}$	98.80	$\frac{0.1400}{4.20}$	0.90
5	$\frac{0.0622}{2.61}$	98.80	42.50	$\frac{0.0419}{5.6}$	32.50	41.10	$\frac{0.1964}{8.27}$	$\frac{0.1319}{17.60}$	131.30	$\frac{0.1800}{5.40}$	1.20
6	$\frac{0.0811}{5.40}$	131.30	41.10	$\frac{0.0548}{7.30}$	42.40	39.70	$\frac{0.2800}{11.76}$	$\frac{0.1863}{24.87}$	173.70	$\frac{0.2300}{6.90}$	1.50
7	$\frac{0.1056}{4.45}$	175.30	39.70	$\frac{0.0712}{9.50}$	55.10	39.30	$\frac{0.3833}{15.96}$	$\frac{0.0257}{34.38}$	228.80	$\frac{0.3000}{9.00}$	2.10
8	$\frac{0.1379}{5.79}$	228.80	39.30	$\frac{0.0930}{9.50}$	72.00	39.90	$\frac{0.5211}{21.84}$	$\frac{0.3498}{46.70}$	300.80	$\frac{0.4000}{12.00}$	3.00
Σ	V	V	-	V	301.1	-	V	V	V	V	V

Из вышеизложенного ясно, что в ступенчатом процессе каждый шаг может быть прерван после введения бинарного гидрида металла (аутоиницирование), т.е. на ступени образования алюмогидрида. Тогда, сравнительно с получением AlH_3 (см. уравнение (6)) мы не додаём в процесс суммарно 25% $AlCl_3$:



Для 8-и шагов (таблица 5) это составит:



<u>0.52</u>	<u>0.026</u>	<u>0.13</u>	<u>0.39</u>
21.84	34.7	53.04	173.1.

Таким образом, показана перспективность программированного (одностадийного) метода получения AlH_3 для упрощения и совершенствования его технологии.

4. СВОЙСТВА ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ

В работах и монографиях [19, 20, 99, 106] описаны физико-химические характеристики сольватированного AlH_3 , строение комплексов гидрида алюминия, некоторые термодинамические константы производных гидрида алюминия. К.Н.Семененко, Б.М. Булычев и другие подробно изучили системы с участием гидрида алюминия, синтезировали ряд координационных соединений гидрида алюминия, изучили их свойства и протонные спектры [99, 100].

На термограмме сольватированного гидрида алюминия (рисунок 3) при температуре 100-130°C фиксируется экзотермический эффект, соответствующий разложению эфира. При небольшом содержании эфира в образце вслед за экзотермическим эффектом в том же интервале температур фиксируется эндотермический эффект, соответствующий разложению гидрида алюминия на элементы [100,106].

Физико-химические свойства несольватированного гидрида алюминия сильно отличаются от свойств сольвата. В настоящее время установлено существование многих кристаллических форм несольватированного гидрида алюминия, из которых наиболее изучены гексагональная и ромбическая. Идентифицированы также кубическая форма и две модификации низших сингоний [19, 20, 103]. Рентгеновский анализ кристаллов гексагональной модификации дает следующие параметры элементарной ячейки: $a=4,45\div 4,46\text{\AA}$ и $c=11,83\div 11,84\text{\AA}$. Рассчитанная рентгеновская плотность образцов гексагональной модификации лежит в пределах 1,47-1,48 г/см³ [101, 102].

В таблице 5 приведены кристаллографические параметры основных модификаций гидрида алюминия.

На термограмме гексагональной модификации несольватированного гидрида алюминия фиксируется эндотермический эффект в области 170-190°C, отвечающий разложению продукта [19, 103]. На некоторых

термограммах эндотермическому эффекту предшествует небольшой экзотермический эффект, наличие которого объясняется присутствием сорбированного на поверхности образцов небольшого количества кислорода. Переход ромбической модификации в гексагональную протекает при кратковременном нагревании образца и фиксируется на термограмме экзотермическим эффектом в интервале 110-120°C. Наличие перехода подтверждено рентгеновским анализом.

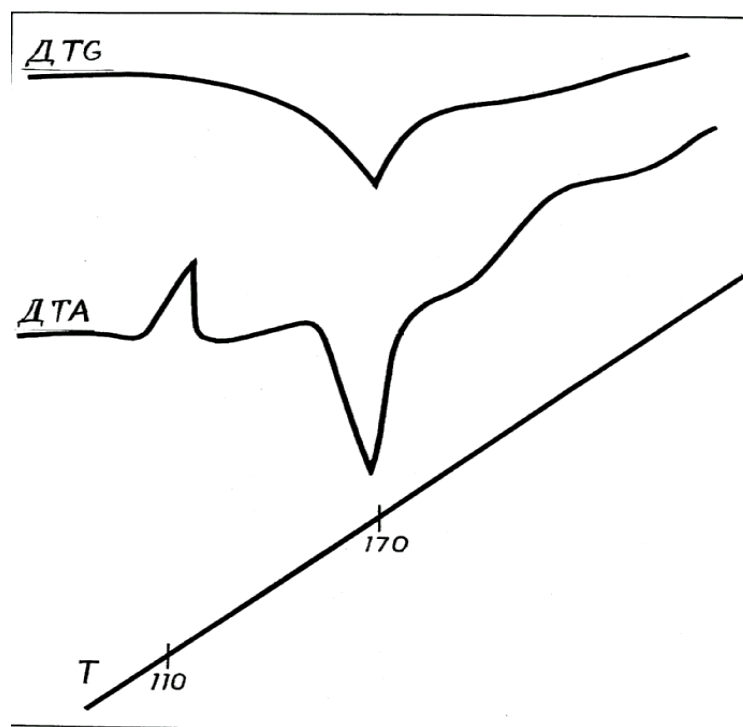


Рисунок 3 - Термограмма AlH_3 .

На ИК-спектрах гидрида алюминия проявляются мостиковые и деформационные колебания Al-H. Для гексагональной модификации мостиковые колебания фиксируются в области частот 1819 и 1640 см^{-1} , деформационные колебания при 864, 741 и 667 см^{-1} [98, 103].

ИК-спектр ромбической модификации гидрида алюминия отличается от спектра гексагональной кристаллической формы наличием интенсивных полос при 1376 и 1208 см^{-1} ; несколько ниже лежит частота мостиковых колебаний 1775 и 1620 см^{-1} ; частоты деформационных мостиковых колебаний отмечены при 960 и 748 см^{-1} .

Стандартная свободная энергия Гиббса образования гидрида алюминия имеет положительное значение $\Delta G^\circ = 11,11 \pm 0,23$ ккал/моль; энтальпия образования $\Delta H^\circ = -2,73 \pm 0,2$ ккал/моль [104].

В работе [105] микрокалориметрическим способом измерена теплота термического разложения гидрида алюминия при температуре 102°C. На основании полученной величины по теплоемкости алюминия рассчитана

стандартная теплота образования гидрида алюминия гексагональной модификации $\Delta H = -2,73 \pm 0,05$ ккал/моль.

Таблица 5 - Кристаллические модификации AlH_3

	Параметры элементарной ячейки			Z	D, рас.г/см ³	Литература
	a	b	c			
Кубическая (γ)	9,04			16	1,22	[5, 102]
Кубическая	8,38				1,52	[5, 98, 102]
Гексагональная (α)	4,45		11,81	6	1,47	[5, 102]
Гексагональная	2,9		4,55			[5, 106]
Гексагональная (II)	8,04		12,58			[103]
Гексагональная (III)	6,56		10,61			[103]
Ромбическая	3,18		1,56			[102]
Ромбическая	5,32	7,31	5,82	6	1,31	[102]
Ромбическая	6,91	5,02	6,73	6	1,26	[19]
Ромбическая	6,62	6,48	5,62	6	1,24	[19, 20]

В таблице 6 даны некоторые термодинамические характеристики α - и β -модификаций гидрида алюминия.

Таблица 6 - Термодинамические характеристики α - и β -форм гидрида алюминия, ккал/моль

Кристаллическая модификация	ΔG°_f	$-\Delta H^\circ_f$	$\Delta H_{\text{разл.}}$	E акт.разл.
Гексагональная (α)	11 [14, 104]	27,3 [104,105] 2,03 [107] 2,44 2,70	2,96 3,22 0,68	24-27
Ромбическая (β)	12 [107]	0,59		

5. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ РАЗЛИЧНЫМИ КИСЛОТАМИ НА ЕГО ТЕРМИЧЕСКУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ

В процессе кристаллизации гидрида алюминия, наряду с основными продуктами из раствора выделяются $LiAlH_4$, $LiBH_4$ и примеси гидролизного характера.

Промывание продукта эфиром позволяет освободиться от основной массы побочных веществ, однако, оставшаяся нерастворимая часть $LiBH_4$, гидрооксиды, кислородсодержащие примеси, $LiAlH_4$ – в порах и сродках

кристаллов резко снижают устойчивость вещества к нагреву за счет инициирования термолитиза.

Опыт показал [44-46], что повышение термической стабильности гидрида алюминия достигается в результате его водно-кислотной обработки.

Основой водно-кислотной обработки является устойчивость несольватированного гидрида алюминия к действию воды и кислот на холоде. В то же время содержащиеся в продукте примеси переходят в раствор. Растворение гидрида алюминия при $0+5^{\circ}\text{C}$ практически не наблюдается, хотя в кислотных растворах с повышенной температурой ($>50^{\circ}\text{C}$) гидрид алюминия гидролизуются с заметной скоростью.

Можно ожидать, что, кроме растворения примесей, кислотная обработка приводит к образованию оксидной (Al_2O_3) пленки на поверхности кристаллов, тормозящей процесс самопроизвольного распада гидрида алюминия.

Практически проверенным является действие 10-20% соляной и азотной кислот на гидрид алюминия. Однако, оставалось неясным влияние изменения концентрации и природы других кислот на продукт.

В работе [108] проведена водно-кислотная обработка гидрида алюминия, полученного по методикам [20, 30, 96] и изучена термическая стабильность AlH_3 .

Для обработки были выбраны следующие кислоты: HCl , H_2CrO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF [108].

После сушки кристаллов AlH_3 изучена кинетика термического распада образцов гидрида алюминия манометрическим методом при 95°C .

Условия и результаты водно-кислотной обработки гидрида алюминия приведены в таблице 7, из данных которой видно, что в результате обработки кислотой во всех случаях повышается чистота продукта и увеличивается его стабильность [108, 109].

Таблица 7 - Результаты водно-кислотной обработки гидрида алюминия

№ п/п	Кислота	Концентрация кислоты, мас%	Содержание гидрида алюминия в % до обработки кислотой	Содержание гидрида алюминия в % после обработки кислотой	Стабильность 1 г гидрида алюминия при 95°C за 7 часов в мм рт. ст.
1	HCl	18	95.8	99.4	113
2	H_2SO_4	10	-«-	-«-	139
3	H_2SO_4	20	-«-	-«-	190
4	H_2CrO_4	20	-«-	-«-	188
5	H_2CrO_4	30	-«-	-«-	130
6	H_2CrO_4	40	-«-	98.8	112
7	H_3PO_4	20	-«-	-«-	71
8	H_3PO_4	30	-«-	-«-	92
9	H_3PO_4	40	-«-	99.2	75

На рисунках 4-6 показаны кинетические кривые распада образцов гидрида алюминия при 95°C за семь часов при различных концентрациях выбранных кислот: H_2CrO_4 , H_3PO_4 и H_2SO_4 .

На рисунках 4-6 для сравнения приводится кривая распада продукта, обработанного 18% HCl . По оси ординат приводится величина нарастания давления по капиллярному манометру.

Как видно из рисунков 4-6 и таблицы 7, наиболее эффективной оказывается обработка продукта фосфорной кислотой, для которой величина индукционного периода составляет около четырех часов.

Период индукции имеется и для образцов гидрида алюминия, обработанных концентрированной хромовой кислотой. Как видно из рисунка 4, для хромовой кислоты стабильность увеличивается с увеличением ее концентрации, что можно связать с преобладанием окислительной функции концентрированных растворов H_2CrO_4 .

В случае обработки продукта серной кислотой четкого индукционного периода не наблюдается.

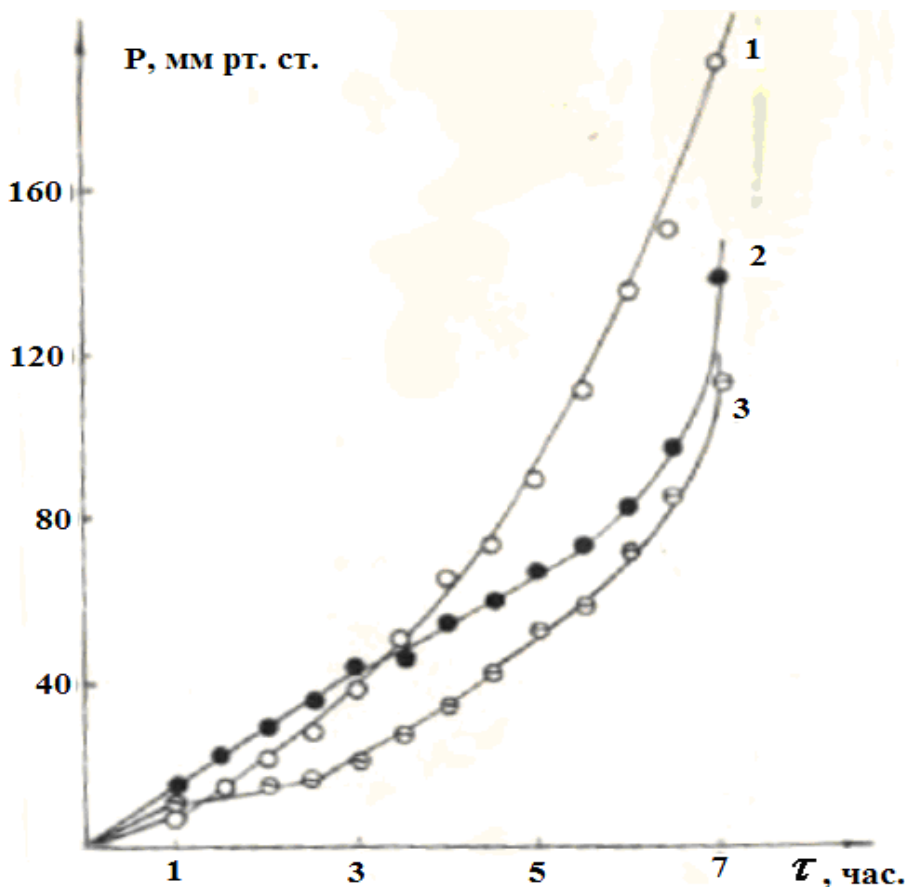


Рисунок 4 - Кинетические кривые образцов гидрида алюминия, обработанных серной и соляной кислотами при 95°C (1 – 20% H_2SO_4 , 2 – 10% H_2SO_4 , 3 – 18% HCl).

В плавиковой кислоте гидрид алюминия бурно разлагается с выделением водорода, причем интенсивность разложения при разбавлении кислоты водой возрастает [108, 109].

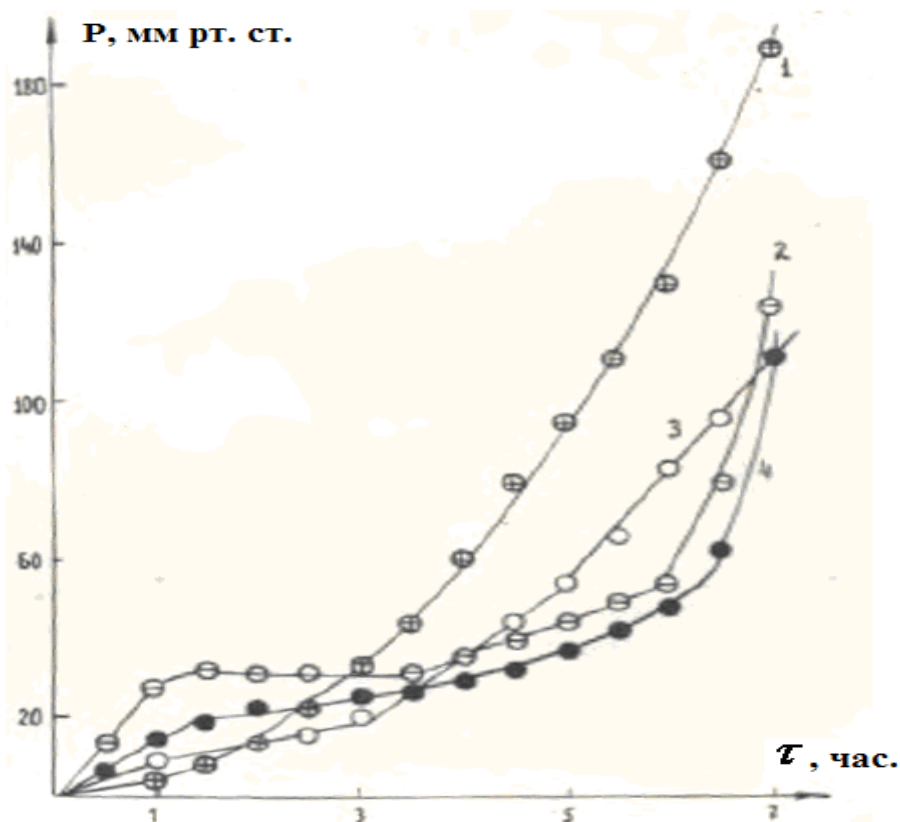


Рисунок 5 - Кинетические кривые образцов гидрида алюминия, обработанных хромовой и соляной кислотами при 95°C (1 – 20% H_2CrO_4 , 2 – 30% H_2CrO_4 , 3 – 18% HCl , 4 – 40% H_2CrO_4).

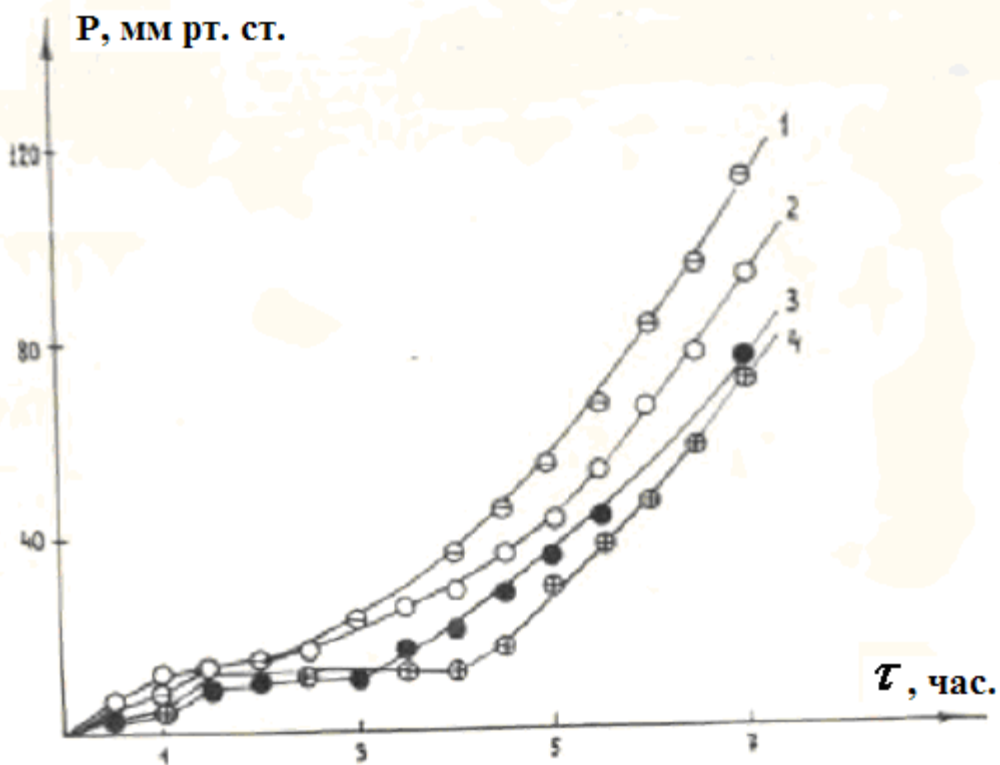


Рисунок 6 - Кинетические кривые образцов гидрида алюминия, обработанные фосфорной и соляной кислотами при 95°C (1 – 18% HCl , 2 – 30% H_3PO_4 , 3 – 40% H_3PO_4 , 4 – 10% H_3PO_4).

Электронографическое исследование образцов гидрида алюминия показало, что на поверхности кристаллов гидрида алюминия имеется тонкая пленка оксида алюминия. Показано, что оксидная пленка оказывает тормозящее действие на термический распад гидрида алюминия в случае постоянного контакта с кислородсодержащей атмосферой.

Выявленная специфичность фосфорной кислоты указывает на более сложный характер взаимодействия, чем простое освобождение поверхности гидрида алюминия от примесей.

Таким образом, можно предположить, что H_3PO_4 реагирует с покрывающими кристаллы гидрида алюминия оксидами алюминия и образует тонкую фосфорсодержащую пленку, более прочную, чем оксид алюминия и, тем самым, тормозит процесс распада основного вещества.

6. ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ЧЕРЕЗ ХЛОРПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

В [110] изучен распад гидрида алюминия - AlH_3 , полученного через хлорпроизводные углеводородов (хлористый- аллил, бутил, бензил- RCl) по методикам по реакции:



По методикам работ были получены 35 образцов через хлорпроизводные углеводородов, одностадийным способом [96-98] и хлораленовым способом [50].

Результаты распада образцов AlH_3 получены через RCl . Были использованы образцы AlH_3 , полученные через хлористый аллил (образцы 22, 26 и 28), хлористый бутил (образцы 23, 29, 30, 33), хлористый бензил (образцы 24, 25, 27, 31, 32).

Результаты распада AlH_3 представлены на рисунках 7-8. Как видно из рисунков, образцы, полученные через хлористый аллил, имеют наибольшую степень распада, для них период ускорения при 130°C начинается очень рано (30-60 мин). Ко второму типу кривых (23, 29, 30, 33) относятся кинетические кривые, полученные через хлористый бутил. Кривые термоллиза продукта относятся к промежуточному типу со слабо выраженной сигмоидальностью.

К третьему типу в основном относятся кинетические кривые термоллиза продуктов, которые получены через хлористый бензил (образцы 24, 25, 27, 31, 32), где распад образцов незначителен.

Таким образом, чтобы получить стабильные образцы AlH_3 , предпочтительно использовать хлористый бензил – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$.

Кроме того, при гидрогенолизе хлористого бензила получается толуол – среда, в которой проводится синтез гидрида алюминия [96, 97].

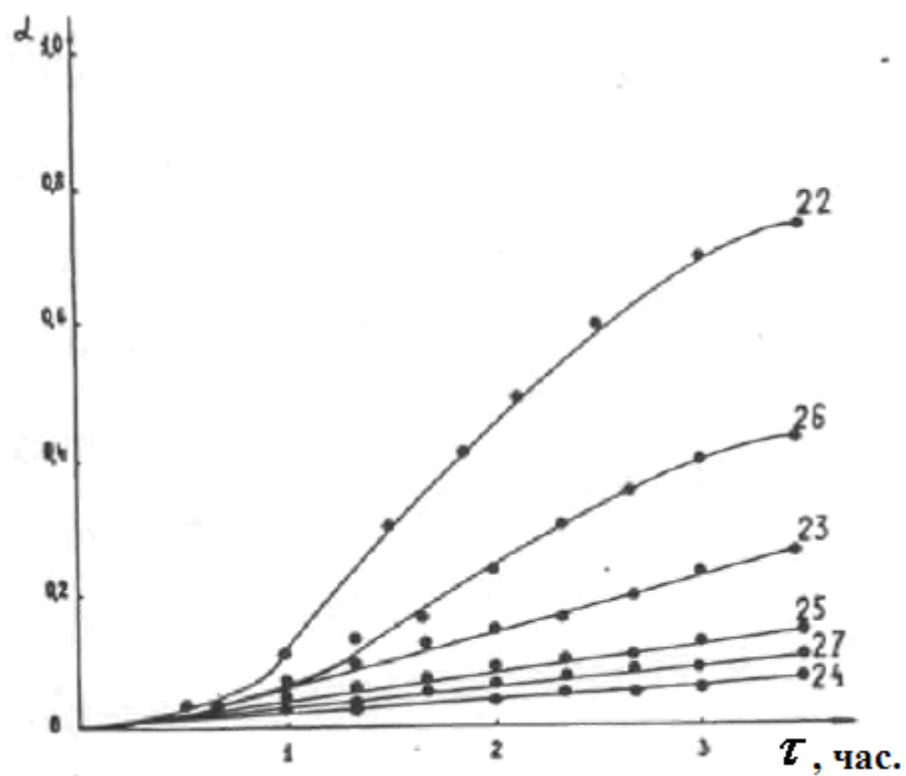


Рисунок 7 - Кинетические кривые распада образцов гидрида алюминия при 130°C, полученные через хлорпроизводные углеводородов - RCl.

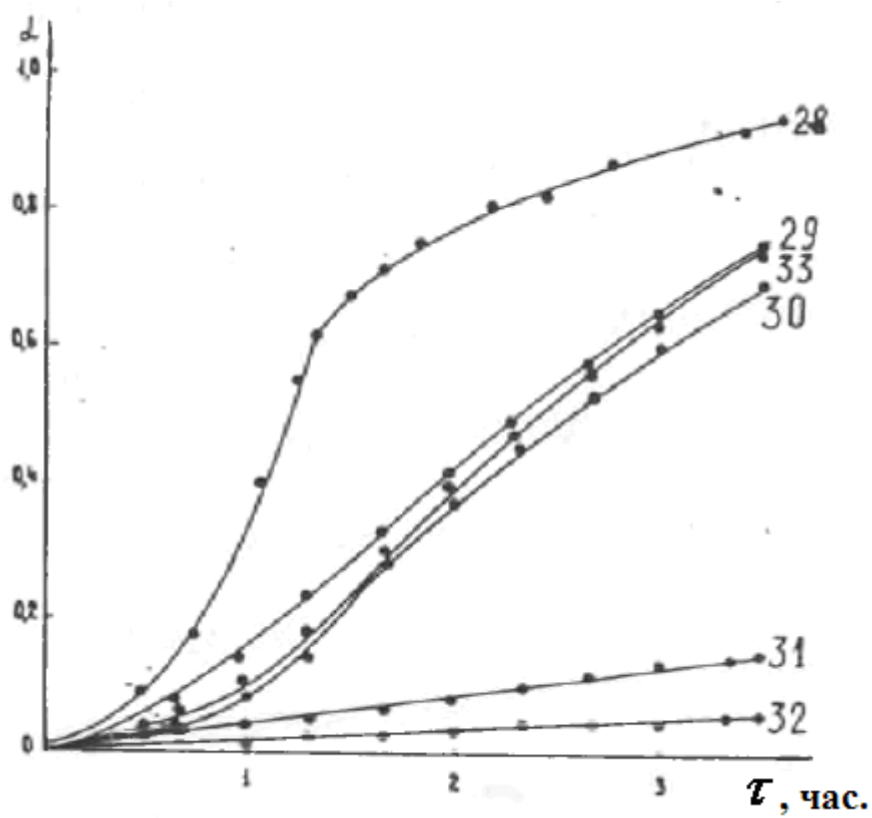


Рисунок 8 - Кинетические кривые распада образцов гидрида алюминия при 130°C, полученные через хлорпроизводные углеводородов - RCl.

7. ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ХЛОРАЛАНОВЫМ МЕТОДОМ

Для распада AlH_3 были выбраны образцы 1-11 [50].

Результаты распада AlH_3 представлены на рисунках 9-10. Как видно из рисунков, образцы, полученные хлоралановым способом, имеют наибольшую степень распада, для них период ускорения при 130°C начинается очень рано (30-60 мин).

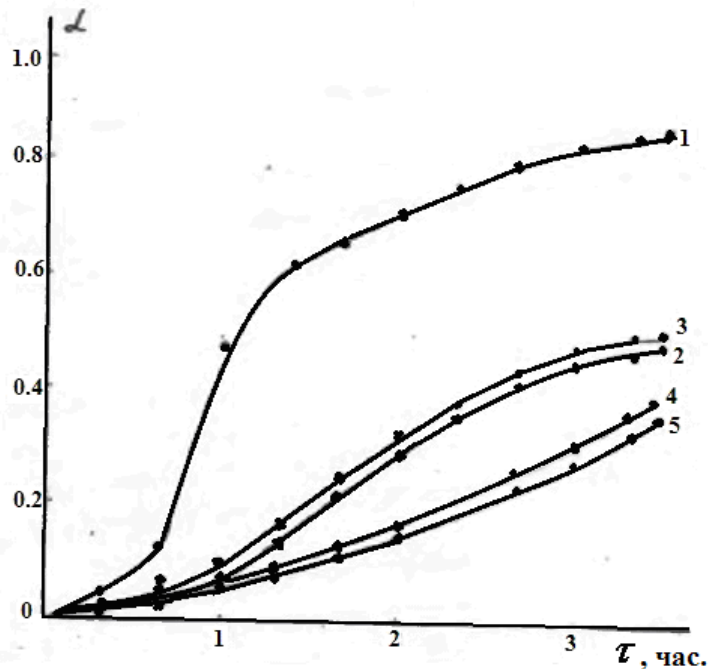


Рисунок 9 - Кинетические кривые распада образцов гидрида алюминия при 130°C , полученные хлоралановым способом.

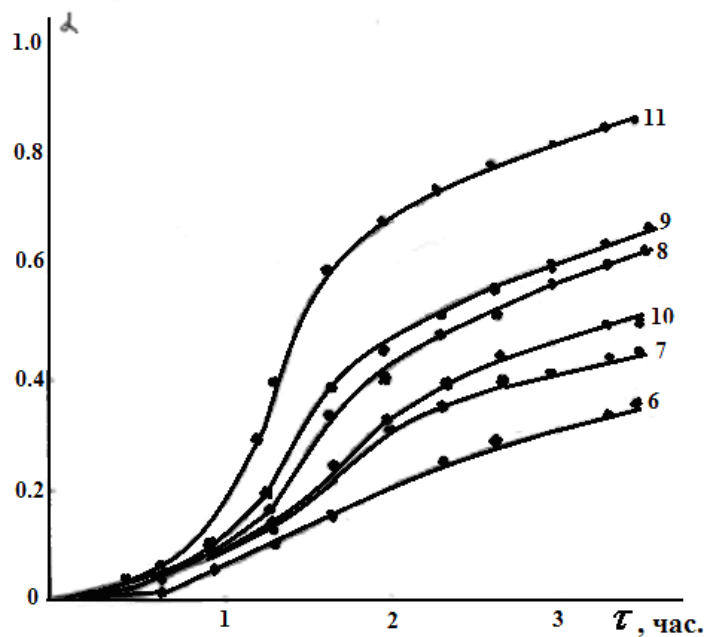
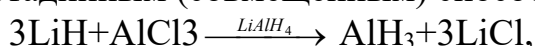


Рисунок 10 - Кинетические кривые распада образцов гидрида алюминия при 130°C , полученные хлоралановым способом.

8. КИНЕТИКА ПРОЦЕССА РАСПАДА ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ОДНОСТАДИЙНЫМ МЕТОДОМ

В работе [98] осуществлена прямая кристаллизация гидрида алюминия в одну стадию взаимодействием гидрида лития с хлоридом алюминия в эфирно-толуольной среде при 60-100°C и отгонке растворителя. Обнаружено, что выбранные условия синтеза являются жёсткими для получения несольватированного кристаллического гидрида алюминия с хорошими эксплуатационными характеристиками. Впервые установлена возможность получения несольватированного гидрида алюминия, минуя самостоятельную стадию получения алюмогидрида лития.

Кинетику изотермического распада образцов полученного AlH_3 одностадийным (совмещённым) способом [81-83] по реакции:



изучена газоваolumетрически при 130°C [111].

Кинетические кривые термического распада образцов гидрида алюминия, полученные в синтезах 12-26 при 130°C, приводятся на рисунках 11-12. Номера синтезов совпадают с номерами кривых на рисунках 11-12. Для сравнения приводим образцы 1 и 11, полученные по методике [57, 88].

При рассмотрении всех кинетических кривых по форме вырисовываются три группы кривых:

- а) термолиз по сигмоидальному типу с ранним продлением периода ускорения (образцы 1 и 11);
- б) термолиз с критически постоянной скоростью распада (квазилинейный характер) без выхода на ускорение (образцы 12-16);
- в) промежуточный тип термолиза со слабо выраженной сигмоидальностью (образцы 17-21).

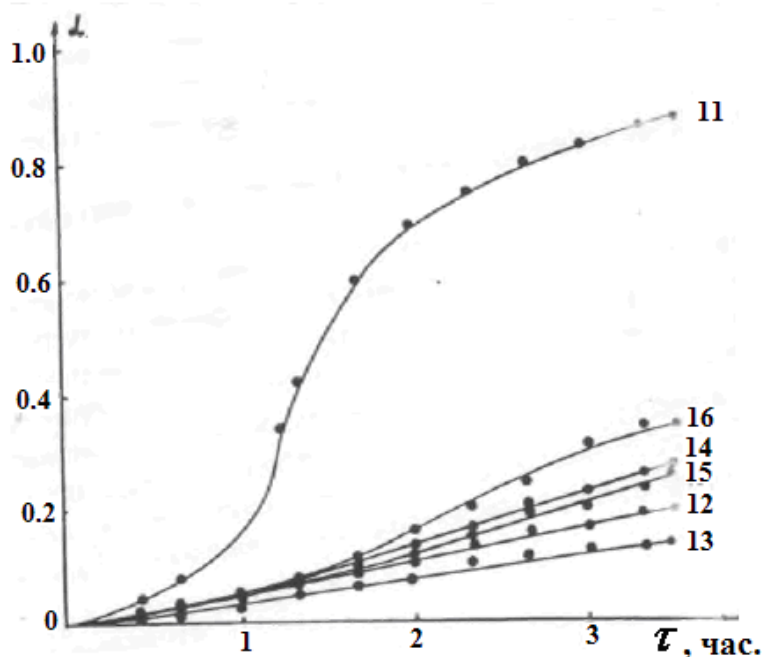


Рисунок 11 - Кинетические кривые распада образцов гидрида алюминия при 130°C, полученные одностадийным способом.

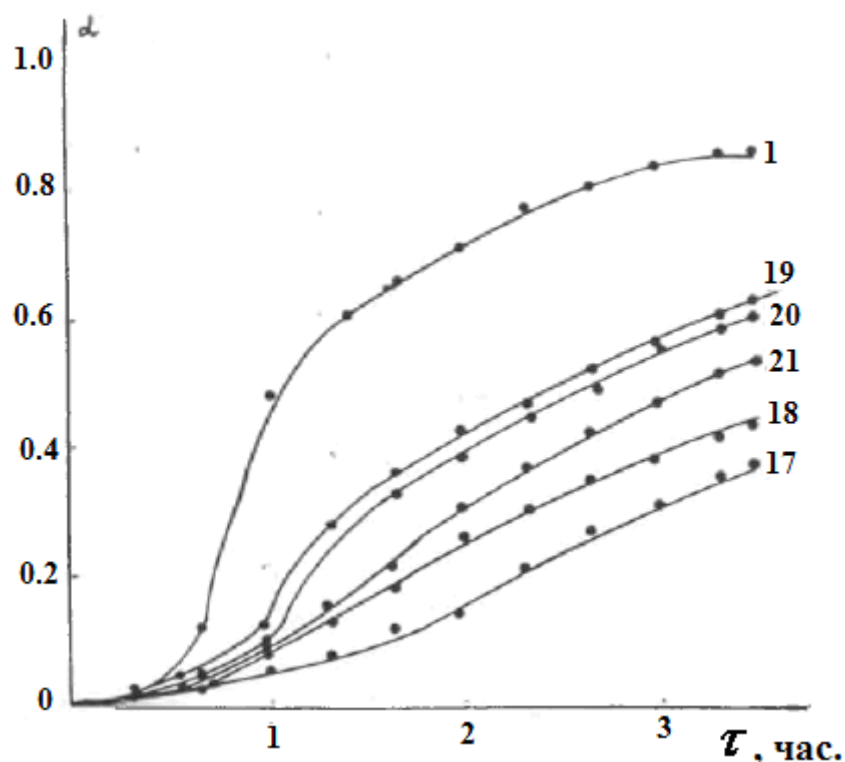


Рисунок 12 - Кинетические кривые распада образцов гидрида алюминия при 130°C, полученные одностадийным способом.

9. СТРУКТУРА ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ

Несольватированный AlH_3 – более твердое вещество, имеющее структуру $(\text{AlH}_3)_n$ (рисунок 13) [5, 7].

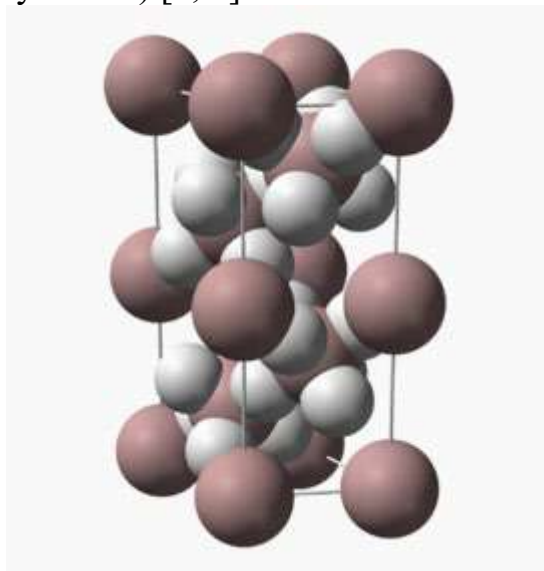


Рисунок 13 – Структура гидрида алюминия.

Гидрид алюминия имеет семь полиморфных модификаций: α -(AlH_3)_n, α^1 -(AlH_3)_n, β -(AlH_3)_n, δ -(AlH_3)_n, ϵ -(AlH_3)_n, γ -(AlH_3)_n, ζ -(AlH_3)_n [102, 103].

Самой устойчивой является модификация α -(AlH_3)_n (рисунок 14) имеющая гексагональную сингонию (пространственная группа $R\bar{3}c$, $a = 4,449 \text{ \AA}$, $b = 4,449 \text{ \AA}$, $c = 11,804 \text{ \AA}$). Длина связи Al—H составляет $1,72 \text{ \AA}$,

длина связи Al—Al: 3,24 Å. Структура $\alpha\text{-(AlH}_3)_n$ представляет собой совокупность октаэдров AlH_6 , объединенных шестью трехцентровыми двухэлектронными связями Al—H—Al в кристаллический каркас [5, 7, 8, 102].

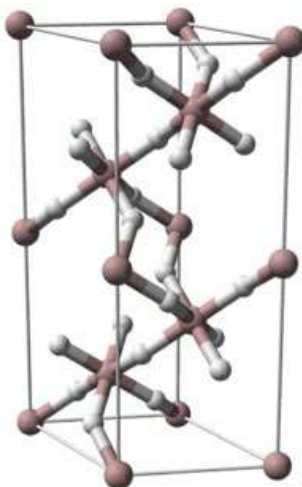


Рисунок 14 – Молекулярная структура гидрида алюминия $\alpha\text{-(AlH}_3)_n$.

Модификация $\gamma\text{-(AlH}_3)_n$ существует в ромбической сингонии, пространственная группа $Pnnm$ ($a = 5,3806$ Å, $b = 7,3555$ Å, $c = 5,77509$ Å). Ячейка кристаллической решётки гидрида состоит из двух октаэдров AlH_6 , длина связи Al—Al составляет 2,606 Å. Особенностью структуры является наличие разветвлённой двойной мостиковой связи Al—2H—Al (длина связи Al—H: 1,68—1,70 Å) в дополнение к обычной связи Al—H—Al (длина связи Al—H: 1,77—1,78 Å). Из-за наличия больших полостей в кристаллической структуре $\gamma\text{-(AlH}_3)_n$, данная модификация имеет плотность примерно на 11 % меньше, чем $\alpha\text{-(AlH}_3)_n$ (рисунок 15) [5, 98, 102].

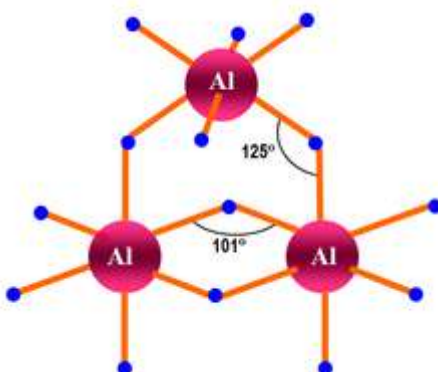


Рисунок 15 – Ячейка кристаллической решётки гидрида алюминия $\gamma\text{-(AlH}_3)_n$.

При взаимодействии распылённых лазером атомов алюминия с водородом при сверхнизких температурах (3,5 К) с

последующим ультрафиолетовым излучением и нормализацией при 6,5 К, в продуктах фотолиза можно обнаружить структуры димера Al_2H_6 , аналогичные структуре диборана B_2H_6 . Димер (рисунок 16) очень неустойчив в конденсированном состоянии, поэтому его существование обнаружилось лишь спустя примерно пятьдесят лет после открытия гидроксида алюминия [8].



Рисунок 16 – Молекулярная структура димера гидроксида алюминия Al_2H_6 ,

Взаимодействием на алюминий плазменным потоком атомов водорода обнаружено, что в результате образуются различные анионные полиядерные гидриды алюминия, среди которых особый интерес вызвал анион Al_4H_6^- , чей нейтральный гибрид Al_4H_6 по расчётам должен отличаться заметной стабильностью. Структурно соединение должно представлять искажённый тетраэдр с вершинами — атомами алюминия, в котором атомы водорода образуют четыре терминальные связи Al-H и две мостиковые связи Al-H-Al . Большой энергетический порог между высшими занятыми и низшими свободными молекулярными орбиталями в сочетании с исключительно высоким значением теплоты сгорания позволяют предположить, что этот гидрид алюминия может представлять собой перспективный материал для ракетного топлива [19, 20].

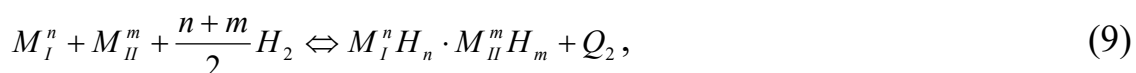
10. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ

Для оценки осуществимости непосредственного взаимодействия металлов с водородом с образованием гидридов и стабильности этих соединений, следует учитывать изменение термодинамических функций для всех возможных в рассматриваемой системе реакций.

Как известно, обычным критерием термической стабильности гидроксида при T и $p=\text{const}$ служит теплота его образования из простых веществ $Q_p = -\Delta H_{298}^0$. Кроме того, известно, что подлинной мерой устойчивости гидроксида является изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) образования из простых веществ [2, 3]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (7)$$

Образование твердых или жидких фаз из элементов в процессе гидрирования выражается уравнениями:



(n, m – валентность металла) сопровождается удвоением числа связей и уменьшением числа газовых молей $\Delta \nu < 0$. (Для n молекул исходного водорода число связей у бинарного гидрида $2n$, у комплексного $(2n+1)$). При умеренных температурах можно ожидать значений $\Delta H < 0$ и относительно небольших величин ΔS , так что $\Delta H - T\Delta S$ сохранится еще отрицательным. Значение ΔG будет определяться величиной ΔH , и это оправдывает оценку стабильности гидрида по величине энтальпии процесса его образования при сравнительно низких температурах.

При невысоких значениях энтальпии (что как раз наблюдается у гидридов) относительно небольшое увеличение температуры должно приводить к обращению процессов (8), (9) ($\Delta H - T\Delta S > 0$). При этом число газовых молей будет возрастать ($\Delta \nu > 0$) за счет образования молекулярного водорода, обладающего весьма прочной связью атомов $D_{298}^0(H_2) = 104$ ккал/моль.

При образовании гидридов $M^n H_n$ или $M_I^n H_n \cdot M_{II}^m H_m$ по реакции металлов с водородом (уравнения (8) и (9)) и условии постоянства температуры, конечное состояние системы характеризуется константой равновесия

$$K_p = P_{H_2}^{-\frac{n}{2}} \text{ или } K_p = P_{H_2}^{-\frac{n+m}{2}}, \quad (10)$$

где $\frac{n}{2}$ и $\frac{n+m}{2}$ – число молей водорода, вступающих в реакцию.

При контакте реагентов, водород первоначально растворяется в металле и равновесное давление возрастает с увеличением концентрации раствора, вплоть до насыщения (нижняя восходящая кривая). В соответствии с правилом фаз Гиббса, при $T = \text{const}$,

$$C = K + 1 - \phi \quad (11)$$

- это двухфазная область, где $C = 2 + 1 - 2 = 1$ [2].

Дальнейшее введение водорода сопровождается образованием гидрида и не приводит к росту давления (горизонтальная прямая). Число фаз увеличивается до 3 и $C = 2 + 1 - 3 = 0$.

В точке изгиба металлическая фаза еще не полностью превращается в гидрид; введение водорода приводит к росту давления (верхняя восходящая кривая). Очевидно, для достижения стехиометрического состава необходимо или повышение давления, или снижение температуры до минимально возможной. При относительно низких температурах состав гидрида практически не отличается от предельного, а при значительном повышении температуры – гидрид будет постепенно обедняться водородом, так что в пределе может и не образоваться; горизонтальный участок на изотерме исчезнет, и равновесие будет отвечать двухфазной области:



Равновесное давление водорода, соответствующее горизонтальным участкам изотерм, при каждой данной температуре связано с константой равновесия процесса синтеза гидрида (уравнения (8), (9)) отношением (10); его зависимость от температуры в координатах $\ln P - \frac{1}{T}$ в первом приближении представляют прямую:

$$\ln P_{H_2} = -\frac{A}{T} + B. \quad (12)$$

В соответствии с уравнением изобары химической реакции Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{Q_p}{RT^2}; \quad \ln K_p = \frac{Q_p}{RT} + B; \quad (13)$$

для равновесного давления водорода при синтезе гидрида имеем:

$$\ln P_{H_2} = -\frac{2Q_p}{nRT} - \frac{2B}{n}; \quad \ln P_{H_2} = \frac{2\Delta H}{nRT} - \frac{2B}{n}. \quad (14)$$

Очевидно,

$$A = \frac{2Q_p}{nR}; \quad A = -\frac{2\Delta H}{nR}. \quad (15)$$

Тепловой эффект реакции образования гидрида из простых веществ может быть найден графически по наклону прямой, построенной по экспериментальным значениям равновесного давления водорода.

Связь константы равновесия K_p с работой реакции, т.е. с изменением свободной энергии, выражается уравнением изотермы химической реакции Вант-Гоффа:

$$\Delta G = RT(\ln K - \ln K_p). \quad (16)$$

Для рассматриваемого процесса образования гидрида (уравнение (8)):

$$K = P_{H_2}^{-\frac{n}{2}} (\text{е}^{\frac{\Delta G}{RT}}); \quad K_p = P_{H_2}^{-\frac{n}{2}} (\text{е}^{\frac{\Delta G}{RT}}); \quad (17)$$

При исходном давлении водорода $P=1$ атм.,

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p = \frac{n}{2} RT \ln P_{H_2}. \quad (18)$$

Откуда:

$$\ln P_{H_2} = \frac{2\Delta G_T^0}{nRT}. \quad (19)$$

Из уравнения Гиббса-Гельмгольца, связывающего ΔG_T с ΔH_T ,

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p \quad (20)$$

и основного уравнения термодинамики, включающего первое и второе начала,

$$\delta Q = T\Delta S = \Delta U + p\Delta v, \quad (21)$$

следует [78-81]:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K_p = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0.$$

При взаимодействии металла с водородом имеем:

$$\Delta G_T = -RT \ln K_p = \frac{n}{2} RT \Delta \ln p_{H_2} = H_T^0 - T \Delta S_T^0 \quad (22)$$

и:

$$\lg P_{H_2} = -\frac{2 \lg K_p}{n} = \frac{2 \Delta G_T^0}{4,575 n T} = \frac{2 \Delta H_T^0}{4,575 n T} - \frac{2 \Delta S_T^0}{4,575 n} \quad (23)$$

Полученное уравнение справедливо для расчета равновесного давления водорода при образовании как простых, так и комплексных гидридов. В области незначительного изменения ΔH и ΔS с температурой (или для температур, не слишком сильно отличающихся от стандартной) полученная зависимость отвечает уравнению прямой, где

$$A = -\frac{2 \Delta H_T^0}{4,575 n}; \quad B = -\frac{2 \Delta S_T^0}{4,575 n} \quad (24)$$

Из уравнения (18) следует:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{4,575 T} = -\frac{\Delta H_T^0}{4,575 T} + \frac{\Delta S_T^0}{4,575} \quad (25)$$

Для непосредственных рабочих расчетов равновесий в процессе образования гидридов удобно использовать уравнения:

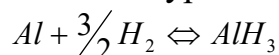
$$P_{H_2} = 10^{\frac{2 \Delta G_T^0}{4,575}} = 10^{-\frac{2 \Delta S_T^0}{4,575 n}} \cdot 10^{\frac{2 \Delta H_T^0}{4,575 n T}}, \quad (26)$$

$$K_p = 10^{\frac{2 \Delta S_T^0}{4,575}} \cdot 10^{-\frac{2 \Delta H_T^0}{4,575 T}} \quad (27)$$

Для строгого расчета ΔG образования гидрида необходимо учитывать изменение ΔH и S с температурой:

$$\Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta \sum C_p dT - T \int_{298}^T \Delta \sum \frac{C_p}{T} dT \quad (28)$$

Согласно уравнению (26), для процесса



имеем:

$$\Delta G = -2730 + 46,37 T \quad (29)$$

$$P_{H_2} = 10^{6,76} \cdot 10^{\frac{-397,5}{T}} \quad (30)$$

Численные значения P_{H_2} и ΔG_T^0 (таблица 8) показывают, что при $p=1$ атм. уже выше 58,8 К равновесие целиком должно быть смещено в сторону распада AlH_3 . Для подавления диссоциации AlH_3 даже при обычной температуре по расчету требуются давления порядка сотен тысяч атмосфер, при температурах же, обычных для синтеза простых гидридов других металлов (500-800 К) давления, превосходящие миллион атмосфер. Это практически совпадает с результатом расчета ОИХФ АН СССР.

Построена линия приближенных значений изменения нормальной свободной энергии ΔG_H по данным таблицы 8.

Для рассматриваемой реакции образования гидрида алюминия из элементов изменение энтропии составит:

$$\Delta S = S[AlH_3] - \left\{ S[Al] + \frac{3}{2} S(H_2) \right\},$$

$$\Delta S = R \ln z[AlH_3] - \left\{ R \ln z[Al] + \frac{3}{2} R \ln z(H_2) \right\},$$

$$\Delta S = 2,3R \lg z[AlH_3] - \left\{ 2,3R \lg z[Al] + \frac{3}{2} \cdot 2,3 \lg z(H_2) \right\}.$$

При $P_{H_2} = 100$ атм., имеем:

$$\begin{aligned} \Delta S_{100\text{атм.}} &= 2,3R \left\{ \lg z[AlH_3] - \lg z[Al] - \frac{3}{2} [\lg z(H_2) - 2] \right\} = \\ &= 2,3R \lg z[AlH_3] - 2,3R \lg z[Al] - \frac{3}{2} \cdot 2,3 \lg z(H_2) + \frac{3}{2} \cdot 2 \cdot 2,3 \cdot R = \\ &= S[AlH_3] - S[Al] - \frac{3}{2} S(H_2) + 13,73; \\ S_{100\text{атм.}} &= \Delta S_{298}^0 + 13,73 \text{ э.е.} \end{aligned} \quad (31)$$

Таблица 8 - Термодинамические величины процесса $Al + \frac{3}{2} H_2 \rightarrow AlH_3$, полученные прямолинейной экстраполяцией

Т, К	P_{H_2}	Т, К	ΔG_T^0 , ккал/моль
0	0	0	2,73
58,8	1	58,8	0
198	$10^{5,43}$	298	11,11
300	$10^{5,44}$	323	12,22
400	$10^{5,75}$	373	14,55
500	$10^{5,97}$	473	19,8
600	$10^{6,10}$	573	28,46
700	$10^{6,19}$	773	33,26
800	$10^{6,26}$		

Р, атм.	Т, К
1	78,8
100	88
10^4	150
10^5	220
10^6	500

Вклад энтропийного члена при температуре 500 К (227°C): $13,725 \cdot 725,500 = 6,86$ ккал/моль. Нанеся соответствующие точки по ординате 500 К получаем пучок прямых, приближенно отражающий изменение хода свободной энергии Гиббса с температурой и давлением в процессе образования гидроксида алюминия из простых веществ. В таблице 8 представлены температуры, которые соответствуют тому или иному увеличению давления:

$$\Delta G = 4,575T \lg K_p = \frac{4,575nT}{2} \lg P_{H_2} = 0, \text{ т.е. } K_p = P_{H_2} = 1.$$

Влияние изменения теплоемкости реагентов с температурой

Н.Е.Шмидт и В.Б.Лазаревым определена истинная теплоемкость гидрида алюминия в интервале от обычной температуры и до начала ощутимого разложения вещества – 102,8°С [89] (таблица 9). Это позволило рассчитать для названного интервала равновесное давление водорода и ΔG_T^0 с учетом $\Delta \sum C_p$.

Таблица 9 - Истинная теплоемкость гидрида алюминия [89]

T, К	Ср, кал/моль·град	$\frac{C_p}{T}$	
311,5	10,10	0,03242	Образец 1
312,4	10,03	0,03211	
318,8	10,36	0,03250	
323,4	10,43	0,03225	
329,3	10,58	0,03213	
332,2	10,74	0,03244	
333,2	10,69	0,03208	
342,3	10,96	0,03220	
343,2	10,99	0,03202	
354,4	11,10	0,03132	
355,3	11,23	0,03179	
362,6	11,39	0,03141	
363,6	11,48	0,03157	
373,2	11,71	0,03138	
374,1	11,76	0,03144	
367,9	11,63	0,03161	Образец 2
368,9	11,66	0,03161	
376	Начало разложения $AlH_3 \approx 102,8^0 C$		

Значения интегралов $\int_{298}^T \Delta \sum C_p dT$ и $\int_{298}^T \Delta \sum \frac{C_p}{T} dT$ для гидрида алюминия находилось нами графически, в соответствии с данными таблицы 9. Изменение энтропии металлического алюминия и водорода с температурой интерполировано согласно таблицам [99].

Полученные значения равновесного давления и ΔG_T^0 для образования гидрида алюминия при температурах 323-348 и 373 К в сравнении с приближенными значениями, не учитывающими $\Delta \sum C_p$, приведены в таблице 10.

Результаты приближенного и точных расчетов имеют один и тот же порядок. Это подтверждает рациональность приближенных расчетов равновесных параметров, а для целей синтеза – прямую их необходимость.

Таблица 10 - Термодинамические величины процесса $Al + \frac{3}{2}H_2 \rightleftharpoons AlH_3$

Условия расчета	Т, К											
	323				348				373			
	$-\Delta H_T^0$, ккал/моль	$-\Delta S_T^0$, э.е.	ΔG_T^0 , ккал/моль	P_{H_2} , атм.	$-\Delta H_T^0$, ккал/моль	$-\Delta S_T^0$, э.е.	ΔG_T^0 , ккал/моль	P_{H_2} , атм.	$-\Delta H_T^0$, ккал/моль	$-\Delta S_T^0$, э.е.	ΔG_T^0 , ккал/моль	P_{H_2} , атм.
Учет $\Delta \sum C_p dT$ (табл.9)	2737,8	48,24	12,77	$P_{H_2} =$ $10^{7,03} \cdot 10^{\frac{398,5}{T}}$ $10^{5,80}$ $6,31 \cdot 10^5$	3006	49,04	14,044	$P_{H_2} =$ $10^{7,15} \cdot 10^{\frac{437}{T}}$ $10^{5,85}$ $7,08 \cdot 10^5$	3290,7	49,82	1529	$P_{H_2} =$ $10^{7,25} \cdot 10^{\frac{480}{T}}$ $10^{5,97}$ $9,33 \cdot 10^5$
Прямоли- нейная экстрапо- ляция с допуща- нием $\Delta \sum C_p dT = 0$	2730	46,36	12,22	$P_{H_2} =$ $10^{6,76} \cdot 10^{\frac{397,5}{T}}$ $10^{5,53}$ $3,39 \cdot 10^5$	2730	46,37	13,40	$P_{H_2} =$ $10^{6,76} \cdot 10^{\frac{397,5}{T}}$ $10^{5,62}$ $4,17 \cdot 10^5$	2730	46,37	13,57	$P_{H_2} =$ $10^{6,76} \cdot 10^{\frac{397,5}{T}}$ $10^{5,70}$ $5,01 \cdot 10^5$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей монографии систематизированы материалы, опубликованные по свойствам гидрида алюминия, приведены результаты новых исследований по программированному синтезу AlH_3 , изучены термическая стабильность и термодинамические характеристики гидрида алюминия.

Программированный синтез гидридных соединений был разработан в ряде работ [91, 92]. Было показано, что при использовании различных реагентов необходимо программировать синтез AlH_3 .

Показана перспективность программированного (одностадийного) метода получения AlH_3 для упрощения и совершенствования его технологии.

В работе описаны физико-химические свойства сольватированного и несольватированного гидрида алюминия. Показаны отличия свойств несольватированного AlH_3 от свойств сольвата гидрида алюминия.

Описаны все кристаллические формы несольватированного AlH_3 [19, 20, 103]. Рентгеновский анализ кристаллов гексагональной модификации имеет следующие параметры элементарной ячейки: $a=4,45\div 4,46$ Å и $c=11,83\div 11,84$ Å. Рассчитанная рентгеновская плотность образцов гексагональной модификации составила $1,47$ г/см³ [101, 103].

На термограмме гексагональной модификации AlH_3 фиксируется эндотермический эффект в области $170\text{--}190^\circ\text{C}$, отвечающий за разложение продукта [19, 103].

На ИК-спектрах AlH_3 проявляются мостиковые и деформационные колебания Al-H. Для гексагональной модификации мостиковые колебания фиксируются в области частот $1819\text{--}1640$ см⁻¹, деформационные колебания – при $864,7$ и 668 см⁻¹ [98, 103].

Стандартная свободная энергия Гиббса образования гидрида алюминия имеет положительное значение, $\Delta G=11,11\pm 0,23$ ккал/моль; энтальпия образования $\Delta H=-2,73\pm 0,2$ ккал/моль [104].

В работе также приведены результаты влияния обработки гидрида алюминия различными кислотами на его термическую стабильность.

Для обработки были выбраны следующие кислоты: HCl , H_2CrO_4 , H_2SO_4 , H_3PO_4 и HF [108].

В плавиковой кислоте AlH_3 бурно разлагается с выделением водорода, причем интенсивность разложения при разбавлении кислоты водой возрастает [108, 109].

Выявленная специфичность фосфорной кислоты указывает на более сложный характер взаимодействия, чем просто освобождение поверхности AlH_3 от примесей.

Изучен распад AlH_3 , полученного различными способами:

- через хлорпроизводные углеводородов;
- хлоралановым методом;
- одностадийным методом.

Показано, что для получения стабильных образцов гидрида алюминия целесообразно использовать хлористый бензил – $C_6H_5CH_2Cl$.

В работе приведены термодинамические величины процесса $Al + 1,5H_2 \rightleftharpoons AlH_3$.

Таким образом, высокая теплота сгорания AlH_3 определяет применение его в качестве эффективного компонента горючих компонентов высокоэнергетического твердого ракетного топлива (ТРТ). Изученные свойства гидрида алюминия подтверждают перспективность его применения, как компонента ТРТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Finholt A.E., Bond A.C. Jr., Schlesinger H.I. Lithium Aluminum Hydride, Aluminum Hydride and Lithium Gallium Hydride, and Some of their Applications in Organic and Inorganic Chemistry (англ.) // Journal of The American Chemical Society. - 1947. - Vol. 69. - №5. - P.1199-1203.
2. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Глава 3. Физические свойства // Константы неорганических веществ: справочник / Под редакцией проф. Р.А.Лидина. — 2-е изд., перераб. и доп.. - М.: «Дрофа», 2006. - С.74.
3. Алюминия гидрид // Большая советская энциклопедия : [в 30 т.] / гл. ред. А. М. Прохоров. - 3-е изд. - М. : Советская энциклопедия, 1969-1978.
4. Brower F.M., Matzek N.E., Reigler P.F., Rinn H.W., Roberts C.B., Schmidt D.L., Snover J. A., Terada K. Preparation and Properties of Aluminum Hydride (англ.) // Journal of the American Chemical Society. -1976. -Vol. 98. -№9. -P.2450-2453.
5. Turley J.W., Rinn H.W. The Crystal structure of aluminum hydride // Inorganic Chemistry. -1969. -Vol.8. -№1. -P.18-22.
6. Дроздов А.А., Зломанов В.П., Мазо Г.Н., Спиридонов Ф.М. Неорганическая химия. Т.2: Химия непереходных элементов / Под ред. акад. Ю.Н.Третьякова. - М.: Издательский центр «Академия», 2004. - Т.2. -С.83.
7. Yartys V.A., Denys R.V., Maehlen J.P., Frommen Ch., Fichtner M., Bulychев B.M., Emerich H. Double-Bridge Bonding of Aluminium and Hydrogen in the Crystal Structure of γ -AlH₃ // Inorganic Chemistry. -2007. -Vol. 46. - №4. -P. 1051-1055.
8. Andrews L., Wang X. The Infrared Spectrum of Al₂H₆ in Solid Hydrogen // Science. -2003. -Vol. 299. -№5615. -P. 2049-2052.
9. Mitzel N.W. Molecular Dialane and Other Binary Hydrides // Angewandte Chemie International Edition. -2003. -Vol. 42. -№33. -P. 3856-3858.
10. Li X., Grubisic A., Stokes S.T., Cordes J., Ganteför G.F., Bowen K.H., Kiran B., Willis M., Jena P., Burgert R., Schnöckel H. Unexpected Stability of Al₄H₆: A Borane Analog? // Science. -2007. -Vol. 315. -№5810. -P. 356-358.
11. Антонова М.М., Морозова Р.А. Препаративная химия гидридов. - Киев: «Наукова Думка», 1976. -С. 65-68.
12. Patnaik P. Handbook of Inorganic Chemicals. -McGraw-Hill, 2003. -P. 8-9.
13. Булычев Б.М., Стороженко П.А. Молекулярные и ионные гидриды металлов как источники водорода для энергетических установок // Альтернативная энергетика и экология. -2004. -№ 4. -С.5-10.
14. Sinke G.C., Walker L.C., Oetting F.L., Stull D.R. Thermodynamic Properties of Aluminum Hydride // The Journal of Chemical Physics. -1967. -Vol.47. - №8. -P.2759-2761.

15. Семененко К.Н., Булычев Б.М., Шевлягина Е.А. Гидрид алюминия // Успехи химии. -1966. -Т.35. -№9. -С.1529-1548.
16. Алюминий // Химическая энциклопедия / Главный редактор И.Л. Кнунянц. -М.: Советская энциклопедия, 1988. -Т.1. -С.207.
17. Li H., Meziani M.J., Kitaygorodskiy A., Lu F., Bunker Ch.E., Shiral Fernando K. A., Guliants E.A., Ya-Ping Sun Preparation and Characterization of Alane Complexes for Energy Applications // The Journal of Physical Chemistry C: Web publication (February 4, 2010). -2010.
18. Chambers C., Holliday A.K. Modern inorganic chemistry. -Chichester: Butterworth & Co (Publishers) Ltd, 1975. -P.148.
19. Мирсаидов У.М. Синтез и свойства гидроксида алюминия. – Душанбе: Дониш, 2004. -104 с.
20. Mirsaidov U. Synthesis, Properties, and Assimilation Methods of Aluminium Hydride // Edited by T. Nejat Veziroğlu, Svetlana Yu Zaginaichenko, Dmitry V. Schur, Bogdan Baranowski, Anatoliy P. Shpak Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials : NATO Science for Peace and Security Series / NATO Science for Peace and Security Series A: - Springer, 2007. -P.77-85.
21. Zakharkin L.I., Gavrilenko V.V. A simple method for the preparation of sodium and potassium aluminium hydrides // Russian Chemical Bulletin. - 1961. -Vol.10. -№12. -P.2105-2106.
22. Clasen Dr.H. Alana-Synthese aus den Elementen und ihre Bedeutung // Angewandte Chemie. -1961. -Bd.73. -№10. -S.322-331.
23. Method for synthesizing aluminum hydride. United States Patent 5670129. 09.23.1997.
24. Тихонов В.Н. Аналитическая химия алюминия. -Серия «Аналитическая химия элементов». -М.: Наука, 1971. -С.11.
25. Downs A.J. Chemistry of aluminium, gallium, indium, and thallium. - First edition. -London: Chapman & Hall, 1993. - 526 p.
26. Пат. 3801657 (США). Прямая кристаллизация гидроксида алюминия из смесей толуол-эфир / А. James. -Заявл. 15.01.69 г., опубл. 02.04.74 г. РЖХим, 1975, 5Л66 П.
27. Пат. 3810974 (США). Получение гидроксида алюминия. Заявл. 05.05.64 г., опубл. 14.05.74 г. РЖХим, 1975, 7Л89 П.
28. Пат. 3819819 (США). Гидрид алюминия в гексагональной или ромбической кристаллической форме – Н.Е. Matzek D.F. Midland Musinski. - Заявл. 08.03.62 г., опубл. 25.06.74 г., РЖХим, 1975, 2Л69 П.
29. Пат. 3801707 (США). Повышение термической стабильности гидроксида алюминия с помощью стабилизаторов / А.Е. Ardis, F.S. Natoli. - Заявл. 09.04.69 г., опубл. 02.04.74. РЖХим., 1975, 2Л70 П.
30. Пат. 3883644 (США). Гидрид алюминия / Н.Е. Matzek, D.F. Musinski. - Заявл. 23.10.62 г., опубл. 13.05.75 г. РЖХим, 1976, 4Л92 П.
31. Pat. 3826195 (USA). Rusken Germany Devoice for Removiny from Kilway Roadbeds / H. Bucksch. 1974.

32. Пат. 38233226 (США). Получение гидрида алюминия / М. Frank, Н. Barbbara. - Заявл. 08.03.62 г., опубл. 09.07.74 г. РЖХим, 1976 4Л93 П.
33. Пат. 3822342 (США). Получение макрокристаллического гидрида алюминия, несольватированного эфиром / Р.Ф. Reigler, L.F. Lamoria. - Заявл. 09.04.69 г., опубл. 02.04.74 г. РЖХим., 1975, 2Л70 П.
34. Пат. 3883644 (США). Гидрид алюминия / R.D. Daniels, J.A. Snover. - Заявл. 23.10.62 г., опубл. 13.05.75 г. РЖХим. 1976, 4Л92 П.
35. Пат. 3838194 (США). Получение макрокристаллов AlH_3 / Р.Ф. Reigler, L.F. Lamoria. - Заявл. 22.03.67 г., опубл. 24.09.74 г. РЖХим. 1975, 14Л73 П.
36. Пат. 3838195 (США). Получение кристаллического несольватированного гидрида алюминия / Р.Ф. Reigler, R. Hellmann. - Заявл. 23.10.67 г., опубл. 24.09.74 г. РЖХим. 1975, 14Л74 П.
37. Пат. 4006095 (США). Получение стабильного раствора гидрида алюминия в углеводородном растворителе / D.K. Hoffmann, R.O. Back, С. Kamiensli. - Заявл. 31.03.72 г., опубл. 01.02.77 г. РЖХим. 1978, 6Л81 П.
38. Пат. 3816192 (США). Способ получения комплекса алюмогидрида лития и гидрида алюминия / F.M. Brower, A.L. Daniels. - Заявл. 10.12.60 г., опубл. 11.06.74 г. РЖХим. 1975, 7Л51 П.
39. Получение гидрида алюминия / К. Terada, В.Л. York. - Заявл. 03.03.64 г., опубл. 04.03.75 г. РЖХим. 1976, 1Л63 П.
40. Пат. 3843774 (США). Получение несольватированного гидрида алюминия / В.Л. York, К. Terada. - Заявл. 15.11.65 г., опубл. 11.10.74 г. РЖХим. 1975, 14Л75 П.
41. Пат. 3865928 (США). Получение гидрида алюминия / Р.Ф. Reigler, L.F. Lamoria. - Заявл. 02.03.65 г. опубл. 11.02.75 г. РЖХим. 1976, 7Л83 П.
42. Пат 3769385 (США). Получение несольватированного гидрида алюминия / Т.С. Kraus. - Заявл. 05.02.63 г., опубл. 30.10.73 г. РЖХим. 1974, 18Л73 П.
43. Pat. 3837930 (USA). Method of Producing Iron-chromium-aluminum Alloys with Improved High temperature Properties / R.L. Cairus, J.S. Benjamin.
44. А.С. 168161 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Л.И. Захаркин, В.В. Гавриленко. - 1962.
45. А.С. 34982 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / В.В. Гавриленко, Л.И. Захаркин, Д.Н. Маслин. - 1966.
46. А.С. 44693 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / В.В. Гавриленко, Л.И. Захаркин, Д.Н. Маслин. - 1967.
47. А.С. 44466 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / В.В. Гавриленко, Л.И. Захаркин, Г.Н. Трусенев, М.П. Семенова, А.В. Солодов. - 1968.
48. А.С. 55853 (СССР). Стабилизация гидрида алюминия / Л.И. Захаркин, В.В. Гавриленко. - 1969.

49. А.С. 69667 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Т.Н. Дымова, В.Н. Коноплев, В.И. Михеева, Б.А. Буслаев, В.А. Кузнецов, С.Н. Степанов, В.А. Морозов, Г.Э. Гурьев, В.В. Мацеевский, С.М. Бараков, Л.И. Захаркин, В.В. Гавриленко. - 1971.
50. А.С. 66747 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / А.Ф. Попов, С.И. Данилов, Ю.П. Чижев, С.М. Бараков, Д. Расулов. - 1971.
51. А.С. 109426 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / А.И. Горбунов, Е.П. Безух, Н.С. Алимов. - 1976.
52. А.С.87174 (СССР). Способ получения AlH_3 / Б.М. Булычев, К.Н. Семенов, П.А. Стороженко, В.Н. Фокин, С.Д. Троицкая, В.П. Малышев, В.Н. Вербейский.
53. А.С. 110094 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Л.И. Захаркин, В.В. Гавриленко, А.И. Горбунов, Е.П. Безух. - 1977.
54. А.С. 109174 (СССР). Способ получения AlH_3 / Б.М. Булычев, Р.В. Белик, А.Г. Бурлакова, В.Н. Вербейский, П.А. Стороженко, К.Н. Семенов. - 1977.
55. А.С. 115857 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Р.В. Белик, Г.И. Белик, С.А. Царьков, Н.В. Минова, В.В. Гавриленко, Л.И. Захаркин, А.М. Тапилин, И.С. Власова. - 1978.
56. А.С. 117732 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Л.И. Захаркин, В.В. Гавриленко, А.Б. Вишняков, С.М. Бараков, Х. Темурджанов, В.В. Мацеевский, А.М. Казбан. - 1978.
57. А.С. 131819 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / А.Б. Вишняков, В.В. Белов, Р.В. Сычев, В.В. Виноградов, Л.И. Захаркин, Х. Темурджанов, Т.В. Абдуллаев.
58. А.С. 166092 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Л.И. Захаркин, В.В. Гавриленко, Р.В. Белик, С.А. Царьков, Н.Д. Перч, Т.А. Растопина, Г.И. Белик. - 1980.
59. А.С. 96809 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Б.М. Булычев, К.Н. Семенов, В.Н. Вербейский, Г.Н. Ничипоренко, В.В. Кедров, А.В. Раевский, Г.Н. Скворцов. - 1976.
60. Ashby E.C., Senders J.R., Clsundy D., Schwarts R. Diethyl-ether Soluble Aluminum Hydride // J. Am. Chem. Soc. -1973. -V.95. -№19. -P.6485-6486.
61. А.С.168803 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / С.И. Бакум, С.Ф. Ерешко, Н.Т. Кузнецов. - 1982.
62. А.С. 160977 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / У.М. Мирсаидов, М.С. Пулатов, Р.Ф. Гатина, Х. Алиев, Т.Н. Дымова.
63. А.С. 132873 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / У.М. Мирсаидов, М.С. Пулатов, Т.Н. Дымова и др. - 1979.
64. Коновалов С.К., Булычев Б.М. Высокие давления в химии гидридов бериллия и алюминия // Журнал неорганической химии. – 1992. -Т.37. - №12. -С.2640.
65. Konovalov S.K., Bulychev B.M. The P,T-state diagram and solid phase synthesis of aluminum hydride // Inorg. Chem. -1995. -V.34. -P.172.

66. Булычев Б.Б., Голубева А.В., Стороженко П.А., Семененко К.Н. Синтез гидридных соединений алюминия из гидрида натрия и хлористого алюминия / Журнал неорганической химии. – 1998. -Т.43. -С.1242.
67. Булычев Б.Б., Голубева А.В., Стороженко П.А. Синтез гидридных соединений алюминия из гидрида кальция и хлористого алюминия в среде диэтилового эфира // Журнал неорганической химии. -1998. -Т.43. -№11. -С.1765.
68. А.С. 294306 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / У.М. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина, Л.С. Башилова, Т.Н. Дымова и др. - 1989.
69. А.С. 301558 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Р.Ф. Гатина, Л.С. Башилова, Д.Г. Александров, Т.Н. Дымова, У.М. Мирсаидов. - 1989.
70. А.С. 276250 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Т.Н. Дымова, Р.Ф. Гатина, У.М. Мирсаидов, Л.С. Башилова, В.В. Гидаспов и др. – 1988.
71. А.С. 289035 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Р.Ф. Гатина, Т.Н. Дымова, У.М. Мирсаидов. – 1989.
72. А.С. 280941 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Р.Ф. Гатина, Л.Ш. Базаров, Л.С. Башилова, У.М. Мирсаидов. – 1988.
73. А.С. 286725 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / У.М. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина, Л.С. Башилова, Т.Н. Дымова и др. - 1989.
74. А.С. 286800 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Р.Ф. Гатина, У.М. Мирсаидов, Т.Н. Дымова, И.В. Синяк и др. -1989.
75. А.С. 274061 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / А.А. Мусакин, С.В. Кузмичев, Б.А. Дорохов и др. – 1988.
76. А.С. 268583 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / С.В. Половцев, Г.И. Комерс, М.Е. Архангельская, Г.А. Дергачева и др. – 1988.
77. А.С. 324988 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Р.Ф. Гатина, У.М. Мирсаидов, Л.С. Башилова, Б.О. Худойдодов и др. – 1991.
78. А.С. 313019 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / У.М. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина, Л.С. Башилова и др. – 1990.
79. А.С. 314591 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / У.М. Мирсаидов, Р.Ф. Гатина, Л.С. Башилова, Б.О. Худойдодов и др. -1990.
80. А.С. 311733 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Р.Ф. Гатина, Л.С. Башилова, У.М. Мирсаидов. – 1990.
81. А.С. 320264 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Р.Ф. Гатина, Л.С. Башилова, У.М. Мирсаидов, Т.Н. Дымова и др. – 1990.
82. А.С. 307883 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Р.Ф. Гатина, Л.С. Башилова, Б.О. Худойдодов, У.М. Мирсаидов и др. – 1990.
83. А.С. 308070 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Р.Ф. Гатина, В.М. Плешков, Р.С. Сафин и др. – 1990.
84. А.С. 310878 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Р.Ф. Гатина, Т.Н. Дымова, У.М. Мирсаидов и др. – 1990.

85. А.С. 98809 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Б.М. Булычев, К.Н. Семенко, В.П. Вербецкий, Г.Н. Нечипоренко, В.В. Кедров, А.В. Раевский, Т.Н. Скворцов. – 1975.
86. А.С. 108361 (СССР). Способ очистки гидрида алюминия / Р.В. Белик, Л.С. Морозова, С.И. Смогоржевский, Г.П. Тарасов, С.А. Царьков. -1977.
87. А.С. 88445 (СССР). Способ стабилизации гидрида алюминия / С.И. Бакум, У.М. Мирсаидов, Т.Н. Дымова, А.К. Локенбах и др.
88. А.С. 104239 (СССР). Способ получения гидрида алюминия / Т.Н. Дымова, Н.Г. Елисеева, Е.И. Самсонов, У.М. Мирсаидов, М.С. Пулатов.
89. Мирсаидов У.М., Пулатов М.С., Темурджанов Х. Изучение взаимодействия гидридоалюмината натрия с хлористым водородом // Изв. АН РТ. Отделение физ.-мат., хим. и геол. наук. – 1995. -№3. -С.41.
90. Мирсаидов У.М., Пулатов М.С., Дымова Т.Н., Темурджанов Х. Изучение взаимодействия хлористого бензила с алюмогидридом лития // Изв. АН РТ. Отделение физ.-мат., хим. и геол. наук. -1995. -№3. -С.37-40.
91. Дымова Т.Н., Темурджанов Х., Пулатов М.С., Мирсаидов У.М. Программированный синтез водородных соединений алюминия с аутоиницированием // Изв. АН РТ. Отделение физ.-мат., хим. и геол. наук. -1995. -№3. -С.30-36.
92. Дымова Т.Н., Болтаев М.А., Пулатов М.С., Мирсаидов У.М. Синтез гидрида алюминия с аутоиницированием // Докл. АН Республики Таджикистан. – 1996. -Т.39. -№11-12. -С.5-9.
93. Отчеты по гидриду алюминия Института геологии и геофизики СО АН СССР (1988-1990 гг.).
94. Мирсаидов У.М., Бадалов А., Насруллаева Д.Х., Гафуров Б.А. Моделирование синтеза некоторых комплексных гидридов бора и алюминия // Изв. АН РТ. Отделение физ.-мат., хим., геол. и техн. наук. - 2011. -№3(144). -С.78-85.
95. Насруллаева Д.Х. Модельный синтез и термодинамические характеристики боро- и алюмогидридов металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Душанбе, 2016. - 23 с.
96. Акрамов М.Ю., Сулаймонов К.А., Хакимова Н.У., Пулатов М.С., Назаров К.М., Мирсаидов У.М. Программированный синтез гидрида алюминия и борогидридов редкоземельных металлов // ДАН РТ, 2017.
97. Мирсаидов У.М., Бадалов А., Гафуров Б.А., Акрамов М.Ю. Исследование в области энергоемких веществ, Таджикский Технический Университет // Материалы VIII – Международный научно-практический конференции «Перспективы развития науки и образования», Душанбе, 2016, с.145.
98. Кузнецов В.А., Дымова Т.Н. Оценка стандартных энтальпий и изобарных циклов образования некоторых гидридов // Известия АН СССР. Серия химия. – 1971.

99. Булычев Б.М., Белов В.В., Семененко К.Н. Диаграммы состояния бинарных систем $\text{AlCl}_3\text{--AlH}_3\cdot\text{L}$ // Журнал неорганической химии. – 1977. –Т.22. –№5. –С.1355-1358.
100. Семененко К.Н., Булычев Б.М., Яковлева Н.А., Белов В.В. Дипольные моменты комплексных соединений гидрида алюминия // Изв. АН СССР. Серия химия. – 1976. –№9. –С.1921-1923.
101. Гатина Р.Ф. Синтез и свойства гидридных соединений алюминия в одностадийном (совмещенном процессе): автореф. дис. ... д-ра хим. наук. - Ташкент, 1993.
102. Brower F.M., Matsak N.E., Reigler P.F., Rinn H.W., Roberts C.B. Schmidt D.Z., Snover J.A., Terada K. Preparation and properties of Aluminum Hydride // J. Am. Chem. Soc. -1976. -V.98. -№ 9. -P.2450-2453.
103. Пулатов М.С. Синтез гидридных соединений алюминия, их реакции и физико-химические свойства: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. - Ташкент, 1991.
104. Sinke G.C., Walker L.C., Oetting F.L. Stull D.R. Thermodynamic properties of Aluminum Hydride // J. Chem. Phys. -1967. -V.47. -№8. -P.2759-2761.
105. Крипечев Е.П., Рубцов Ю.И., Манелис Г.Б. Стандартная энтальпия образования гидрида алюминия // Журнал физической химии. -1977. -Т.45. -№6. -С.1526-1527.
106. Нечипоренко Г.Н. Кинетика термического разложения гидридных соединений и композиций на их основе: дис. ... д-ра хим. наук. - М., 1974. - 470 с.
107. Claudy P., Borncotot B., Letoffe J.M. Enthalpy de formation de AlH_3 – et AlH_3 // Thermochim. Acta. -1978. -V.27. -№1-3. -P.205-211.
108. Акрамов М.Ю., А.Бадалов, У.М.Мирсаидов Стабилизация образцов гидрида алюминия различными кислотами // Материалы XIII Нумановских чтений. -Душанбе, 2016. -С.78-80.
109. Мирсаидов У.М., Акрамов М.Ю., Бадалов А. Изучение влияния обработки гидрида алюминия различными кислотами на его термическую стабильность // Изв. АН РТ. Отделение физ.-мат., хим. и геол. наук. -2016. -№2.
110. Акрамов М.Ю., Бадалов А., Мирсаидов У.М. Термический распад гидрида алюминия, полученного через хлорпроизводные углеводороды // ДАН РТ. -2017. –Т.60. -№9-10. –С.380-382.
111. Акрамов М.Ю., Гатина Р.Ф., Пулатов М.С., Бадалов А., Мирсаидов У.М. Кинетика процесса разложения распада гидрида алюминия // ДАН РТ. - 2016. –Т.59. -№9-10. –С.399-401.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Дымова Татьяна Николаевна



Дымова Т.Н. (1916-2012 гг.) – доктор химических наук, лауреат Государственной премии СССР, главный научный сотрудник Института общей и неорганической химии (ИОНХ) им.Н.С.Курнакова РАН.

Окончила МГУ им.М.В.Ломоносова в 1941 г. Во время Великой отечественной войны работала на химических заводах Урала. После войны училась в аспирантуре ИОНХ им.Н.С.Курнакова АН СССР. Защитила кандидатскую диссертацию под руководством профессора В.И.Михеевой.

В 1974 г. защитила докторскую диссертацию по спецтематике. Под руководством Т.Н.Дымовой были выполнены исследования в области энергоемких веществ, открыты основные закономерности, определен характер взаимодействия с легкими металлами. Разработан способ получения комплексных гидридов в расплавах.

Т.Н. Дымовой был исследован физико-химический анализ систем на основе комплексных гидридных соединений алюминия. Ею был проведено систематическое исследование фазовых равновесий в двойных и тройных системах с участием алюмогидридов металлов и гидрида алюминия. Физико-химический анализ этих систем позволил выявить существование сложных гидридных комплексов на основе AlH_3 . Она подготовила 3 доктора и более 10 кандидатов наук для Таджикистана.

Мирсаидов Ульмас Мирсаидович



Академик Академии наук Республики Таджикистан, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Агентства по ядерной и радиационной безопасности АН РТ. Председатель диссертационного совета по защите докторских диссертаций при Институте химии им.В.И.Никитина АН РТ.

Область научных интересов: химия энергоемких веществ, водородное материаловедение, технология переработки минерального сырья и промышленных отходов, радиационная безопасность. Автор более 600 научных публикаций, 30 монографий и 80 авторских свидетельств СССР и патентов. Результаты его исследований внедрены на предприятиях России и Таджикистана.

Лауреат Государственной премии Республики Таджикистан в области науки и техники, лауреат премии Ленинского комсомола, лауреат Международной премии ИСЕСКО (Организация науки, образования и искусств исламских государств). Лауреат Международной премии TWAS (Третьей Всемирной Академии наук). Награжден орденом, двумя медалями и Почетными грамотами.

Под руководством У.М.Мирсаидова защищены 11 докторских и более 40 кандидатских диссертаций. Он был избран членом Маджлиси Милли – Маджлиси Оли (Верхняя палата Парламента) Республики Таджикистан.

Бадалов Абдулхайр



Доктор химических наук (1993), профессор, член-корреспондент АН РТ, лауреат премии имени С.Умарова Академии наук Республики Таджикистан (2004), Отличник образования Республики Таджикистан (2010).

Объект научных интересов: химия энергоемких веществ, водородное материаловедение, термический распад комплексных гидридов.

Автор более 500 научных трудов, из них 5 монографии, 25 учебно-методических пособий, опубликованных во многих странах мира. Является научным руководителем 15 защищенных кандидатских диссертаций.

Ульмас Мирсаидович Мирсаидов

Абдулхайр Бадалов

Татьяна Николаевна Дымова

Термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидрида алюминия.

Ответственный редактор: д.х.н., профессор М.С.Пулатов

Рецензент: к.х.н. Н.У.Хакимова

Технический редактор: Е.Ю.Малышева

Художественный редактор: О.А.Азизов

Сдано в набор _____
Подписано в печать 12.12.2017
Усл.печ.лис. 3,0. Тираж 200 экз.
Изд-во «Дониш», г.Душанбе, ул.Айни, 299/1