

546
515

Белорусский ордена Трудового Красного Знамени
технологический институт им. С.М.Кирова

На правах рукописи

БАДАЛОВ Абдулхайр

УДК 536.7:546.621·31·11(043.3)

ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСНЫХ АЛКОГОЛИДРИДОВ
НЕКОТОРЫХ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛОВ

02.00.01 - неорганическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск 1983

67549.

Работа выполнена на кафедрах общей и неорганической химии
Белорусского ордена Трудового Красного Знамени технологи-
ческого института имени С.М.Кирова и общей химии Таджиц-
кого политехнического института.

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор, заслуженный
деятель науки БССР
НОВИКОВ Г.И.

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
профессор ЯГЛОВ В.Н.
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
КОСТ М.Е.

Ведущая организация: Государственный научно-исследо-
вательский и проектный институт
редкометальной промышленности
/ГИРЕДМЕТ/, г.Москва

Защита состоится "3" ноября 1983 г. в 10 ч.
на заседании специализированного Совета К-056.01.04 по
химическим наукам при Белорусском технологическом институте
им. С.М.Кирова по адресу: 220630, г. Минск, ул. Свердлова,
13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Бело-
русского технологического института им. С.М.Кирова.

Автореферат разослан "5" сентября 1983 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
кандидат технических наук,
доцент

Дятлова Е.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Химия гидридов и их производных - комплексных алумо- и боргидридов занимает особое место в современной химии. Это обусловлено многообразием форм, взаимных превращений и уникальными, еще мало изученными свойствами этих соединений. Комплексные гидриды, в особенности алумо- и боргидриды, нашли и находят все более широкое практическое применение для осуществления новых, ранее не известных процессов, в качестве восстановителей, источников и аккумуляторов водорода, при получении сверхчистых элементов и их изотопов, в качестве компонентов сложных каталитических систем, обладающих высокими селективными свойствами, а также в качестве замедлителей нейтронов в атомных реакторах.

Успешное решение этих задач возможно только при наличии достоверных сведений о природе химической связи, о термической стабильности и характере процессов термического разложения гидридов. Наличие указанных сведений позволяет вести направленный синтез гидридов различных элементов с заранее определенным набором свойств.

Бинарные и комплексные алумогидриды щелочных и щелочно-земельных металлов являются ключевыми исходными веществами при синтезе различных гидридов других элементов. Эти соединения, для которых разработаны эффективные способы синтеза, относятся к наиболее ярким представителям ионных соединений.

Целью работы является определение и уточнение химической модели процессов термического разложения комплексных алумогидридов лития, натрия, калия и кальция и определение термодинамических характеристик исследуемых процессов и индивидуальных соединений. Для этого использованы методы: статический с мембранным нуль-манометром, калориметрия растворения, рентгенофазовый, химического и газовазимоетрического анализа.

Научная новизна. Впервые статическим методом с мембранным нуль-манометром исследованы процессы термического разложения комплексных алумогидридов - тетра- и гексагидридоалминатов лития, натрия, калия и кальция в процесс десольватации $Ca(AlH_4)_2 \cdot THF$ или DT / THF - тетрагидрофуран, DT - диглим/. Методами химического, рентгенофазового, тензиметрического и газовазимоетрического анализа подтверждено образование гек-

675492

сагидридоалюминатов при термическом разложении исходных тетрагидридоалюминатов указанных металлов. В результате анализа зависимости равновесного давления водорода от температуры и анализа термодинамических характеристик исследуемых процессов предположена возможность образования твердых растворов гидридов при термическом разложении алюмогидридов лития - $LiAlH_4$, Li_3AlH_6 и $NaAlH_4$.

Исследованы процессы термического разложения алюмогидридов - $KAlH_4$, K_3AlH_6 , Na_3AlH_6 , $Ca(AlH_4)_2$ и $Ca_3(AlH_6)_2$ и бинарных гидридов - $NaNH_2$ и KH в равновесных условиях. Определены термодинамические характеристики процессов, рассчитаны термодинамические константы индивидуальных соединений.

Методом калориметрии растворения определены изменения энтальпии растворения $LiAlH_4$, $NaAlH_4$, $KAlH_4$, Li_3AlH_6 , Na_3AlH_6 , K_3AlH_6 и рассчитаны стандартные энтальпии образования их из простых веществ. Полученные взаимосогласованные величины использованы для сравнительной оценки отсутствующих значений аналогичных соединений рубидия, цезия и тетрагидридоалюминатов стронция и бария.

Выявлена корреляционная взаимосвязь термодинамических характеристик исследованных и сходных соединений - боргидридов и перхлоратов элементов I A и II A групп Периодической системы. Установлен характер изменения термической устойчивости алюмогидридов в зависимости от порядкового номера щелочных и некоторых щелочноземельных металлов.

Практическая ценность. Результаты, полученные по термодинамической стабильности и значению термодинамических характеристик гидридов и комплексных алюмогидридов щелочных и щелочноземельных металлов, необходимы для пополнения банка термодинамических характеристик веществ, для целенаправленного синтеза новых гидридных соединений, а также в качестве исходных данных для выбора катализаторов процессов органического синтеза, регенерации водорода и т.д. Часть результатов работы использованы в справочнике "Термические константы веществ" /1981, т.Х, ч.2/, остальные будут переданы в Институт химии АН Таджикской ССР для дальнейшего использования.

Апробация. Результаты работы доложены и обсуждены на УИ /г.Иваново, 1979 г./ и IX /г.Томск, 1982 г./ Всесоюзных конференциях по калориметрии и термодинамике и двух республи-

канских конференциях молодых ученых Таджикской ССР /1975, 1977 гг./, а также на научно-технических конференциях БТИ им.С.М.Кирова /1983 г./ и ТПИ /Душанбе, 1977-1979 гг./.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано шесть работ /три статьи в ДАН Таджикской ССР, остальные - тезисы докладов на всесоюзных и республиканских конференциях/.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из предисловия, введения, четырех глав, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 102 страницах машинописного текста, содержит 52 таблицы, 36 рисунков. Библиографический указатель цитируемой литературы включает 153 наименования работ отечественных и зарубежных авторов.

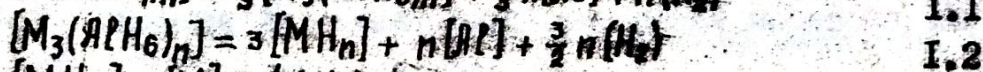
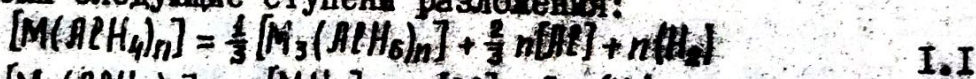
Содержание работы

I

В первой главе диссертации проведен обзор литературных данных по исследованию строения, термической устойчивости и термодинамических характеристик бинарных гидридов и комплексных алкомогидридов элементов I A и II A групп Периодической системы.

Из анализа имеющихся литературных данных следует, что наиболее надежные и взаимосогласованные значения термодинамических характеристик получены для бинарных гидридов щелочных металлов. Установлено, что LiH является термодинамически наиболее устойчивым и значение $\Delta_f H^\circ$ и $\Delta_f G^\circ$ его резко отличаются от других членов гомологического ряда гидридов щелочных металлов. Среди бинарных гидридов щелочноземельных металлов установлены аномальные термодинамические свойства у гидридов Be и Mg .

Процессы термического разложения комплексных алкомогидридов щелочных металлов исследованы в основном методом дифференциально-термического анализа /ДТА/. На основании полученных данных установлен ступенчатый характер разложения. Методами химического и рентгенофазового /РА/ анализов установлены следующие ступени разложения:



где M - щелочной металл, n - валентность металла.

Авторы многочисленных работ по данным ДТА предполагают,

что разложение $M(\text{AlH}_4)_2$ /M - Mg, Ca / протекает по схемам:



Однако доказательства образования $M\text{H}_2$ по схеме 1.4 в литературе отсутствуют.

Анализ работ по изучению термической стабильности комплексных алюмогидридов показывает, что с одной стороны - условия проведения ДТА /высокая скорость нагрева образца - от 2 до 20 градусов в минуту/ и с другой стороны - крайняя замедленность исследуемых процессов разложения во времени и специфика работы с алюмогидридами не позволяют достичь должной глубины разложения исходных веществ. В условиях метода ДТА трудно также определить точно температурные интервалы отдельных стадий процесса разложения и измерить равновесное давление газообразного продукта. Поэтому оценочные значения термодинамических характеристик процессов разложения и индивидуальных соединений по данным ДТА довольно противоречивы и сильно отличаются от немногочисленных данных, полученных методом калориметрии.

Анализ литературных значений термодинамических характеристик комплексных алюмогидридов показывает, что среди соединений типа $M\text{AlH}_4$ наиболее подробно изучен LiAlH_4 . Надежные и взаимосогласованные значения получены только для LiAlH_4 методом калориметрии растворения / $\Delta_f H_{298}^\circ$ /, а значения S_{298}° и C_p° для LiAlH_4 и NaAlH_4 методом низкотемпературной калориметрии. Для алюмогидридов типа $M\text{AlH}_4$ /M - K, Rb, Cs / и типа $M_3\text{AlH}_6$ /M - щелочной металл/ данные или отсутствуют, или сильно отличаются друг от друга. Для алюмогидридов $M(\text{AlH}_4)_2$ /M - щелочноземельный металл/ известны несколько значений $\Delta_f H^\circ$ для $Mg(\text{AlH}_4)_2$, которые сильно различаются между собой.

Отсутствие надежных данных по термической устойчивости комплексных алюмогидридов и термодинамических характеристик индивидуальных соединений вызвало необходимость применить экспериментальные методы, позволяющие работать с сильно гигроскопичными и легкоокисляющимися веществами, исследовать равновесные процессы замедленно протекающие во времени.

II

В качестве основного экспериментального метода исследования процессов термического разложения комплексных алюмогид-

ридов выбран тензиметрический метод с мембранным нуль-манометром, который сочетает в себе все необходимые качества, позволяющие учесть особенности исследуемых соединений и процессов. Точность измерения давления составляла ± 13 Па, точность измерения температуры $\pm 0,2$ град.

Исходные вещества, синтезированные, в основном, в лаборатории гидридов Института химии им. В.И.Никитина АН Таджикской ССР, были подвергнуты нами химическому, рентгенофазовому и газовольмометрическому анализу. Химический анализ на ионы лития, натрия и кальция проведен на приборе ААС -I, на ион калия - кобальтинитритным методом. Содержание ионов алюминия определено методом обратного титрования. Данные химического анализа исходных соединений представлены в табл. I.

Таблица I

Результаты химического анализа тетрагидридоалюминатов

Соединение	Содержание элементов, масс. %					
	M - Li, Na, K, Ca		Al		H	
	по формуле	определено	по формуле	определено	по формуле	определено
$LiAlH_4$	18,30	18,15	71,15	70,99	10,55	9,8
$NaAlH_4$	42,57	42,42	49,97	50,41	7,46	7,28
$KAlH_4$	55,77	55,89	38,48	38,22	5,75	5,11
$Ca(AlH_4)_2$	39,26	39,82	52,85	52,71	7,89	7,34

Для качественного анализа химической модели процессов термического разложения и определения оптимальных условий проведения эксперимента были проведены серии тензиметрических исследований процессов разложения исследуемых алкогидридов в неравновесных условиях. Результаты исследования показали ступенчатый характер процесса термического разложения и раздельность отдельных стадий. Была установлена возможность применения мембранного нуль-манометра, изготовленного из стекла марки "пирекс", до 780 К. Для сольватированных образцов $Ca(AlH_4)_2$ в ТГФ /ДГ/ отмечается четыре ступени разложения. Специальные опыты по изучению процесса десольватации алкогидрида кальция, проведенные в унифицированной мембране, показали, что две начальные ступени соответствуют процессу десольватации. При этом установлена возможность получения кристаллического $Ca(AlH_4)_2$ из исходного образца, синтезированного в среде ТГФ. Последующие две стадии соответствуют разло-

ленно кристаллического алюмогидрида кальция.

Полученные исходные данные тензиметрических исследований в неравновесных условиях позволили выбрать наиболее оптимальные условия проведения эксперимента по исследованию равновесных процессов разложения алюмогидридов. Для определения времени достижения равновесного давления водорода при термическом разложении исследованных соединений проведены серии опытов. С этой целью давление водорода в системе измерялось через определенный интервал времени /24-48 часов/ до достижения постоянного значения. Время достижения равновесного давления водорода для тетрагидридоалюминатов составляет от 250 до 600 часов в ряду $H \rightarrow Na \rightarrow Li$, для гексагидридоалюминатов от 200 до 500 часов соответственно. Для процессов термического разложения бинарных гидридов натрия и калия это время составляет менее 50 часов. К установлению равновесия в системе мы пытались подходить с двух сторон, как при прямом ходе /повышение температуры/, так и при обратном /понижение ее/. При обратном ходе для алюмогидридов наблюдается крайняя замедленность протекания процесса. Заметное понижение давления в системе /ниже линии газового расширения/ наблюдается только через трехкратное увеличение времени прямого процесса. Поэтому достичь равновесия при охлаждении мембраны в условиях наших исследований не представлялось возможным.

Для подтверждения предполагаемой схемы процесса термического разложения и последовательности отдельных стадий его проведены серии опытов. После разложения исходных тетрагидридоалюминатов в равновесных условиях по первой ступени /схема I.I/ состав конденсированной фазы, образующейся при этом, был подвергнут химическому, рентгенофазовому и волюмометрическому анализам. Результаты химического и волюмометрического анализов приведены в табл. 2.

Рентгенограммы продуктов термического разложения также подтвердили образование гексагидридоалюминатов лития, натрия и калия и металлического алюминия соответственно. Для Na_2AlH_6 подтверждено образование двух модификаций этого соединения.

Для определения термодинамических характеристик процессов термического разложения каждая ступень исследовалась в равновесных условиях в отдельности. Раздельность ступеней разложения по температуре позволяла по окончании каждой сту-

Таблица 2

Данные химического и волюмометрического анализов конденсированной фазы, полученной при разложении тетрагидридоалюминатов

Состав конденсированной фазы	Содержание элементов, масс. %					
	M - Li, Na, K, Ca		Al		H	
	по формуле	определено	по формуле	определено	по формуле	определено
$Li_3AlH_6 + 2Al$	19,31	19,06	75,08	74,88	5,61	5,22
$Na_3AlH_6 + 2Al$	44,22	44,52	51,88	52,21	3,90	3,55
$K_3AlH_6 + 2Al$	57,48	56,84	39,59	39,28	2,93	2,67
$Ca_3(AlH_6)_2 + 2Al$	40,87	41,22	55,02	54,63	4,11	3,88

пени удалять выделившийся водород и продолжить исследования следующей стадии разложения. Это позволило определить число молей газообразного водорода выделившегося при разложении. Экспериментальные значения числа молей водорода составляют: при разложении $MAlH_4$ /M - Li, Na, K / 0,99-1,05 /теоретическое 1,0/; - при разложении M_3AlH_6 1,44 /теоретическое 1,5/; для $Ca(AlH_4)_2$ 1,87 /теоретическое 2,0 и 3,0 по разным схемам/. Последнее близко к рассчитанному по схеме /I.1/ и заметно отличается от значения, рассчитанного по схеме /I.4/. Полученные экспериментальные значения отличаются от теоретических в пределах допустимых погрешностей. Об окончании соответствующей стадии процесса разложения судили по переходу в линию газового расширения кривой зависимости равновесного давления водорода от температуры.

В результате всего проведенного комплекса исследований установлено, что процессы термического разложения исследуемых тетрагидридоалюминатов лития, натрия, калия и кальция протекают по схемам I.1 - I.3. ○

Экспериментальные данные обработаны по методу наименьших квадратов на ЭОМ типа ЕС-1020 на языке ФОРТРАН-IV. Доверительные интервалы при коэффициентах линии регрессии рассчитаны с использованием t -распределения Стьюдента для доверительного уровня 90% /для алкогидридов кальция/ и 95% /для остальных соединений.

По характеру барограмм исследованных соединений сделано заключение о возможности протекания двух типов процессов тер-

мического разложения: а/ с образованием твердых веществ, образовавшихся при взаимодействии продуктов разложения и исходного вещества; б/ с участием строго индивидуальных соединений, когда отсутствует взаимодействие между компонентами конденсированной фазы. По результатам тензиметрических исследований к типу /а/, с достаточной вероятностью, отнесены процессы термического разложения - $LiAlH_4$, Li_3AlH_6 и $NaAlH_4$, а к типу /б/ отнесены - $KAlH_4$, K_3AlH_6 , Na_3AlH_6 , $Ca(AlH_4)_2$, $Ca_3(AlH_6)_2$, NaN и KN .

Для качественного термодинамического анализа процессов типа /а/ кроме тензиметрического метода необходимо применение других физико-химических методов исследования и решить такую сложную задачу для таких объектов в рамках одной работы невозможно.

Для процессов термического разложения, соответствующих разложению строго индивидуальных соединений типа /б/, термодинамические характеристики рассчитаны по данным тензиметрического метода из зависимости $\lg P = f(\frac{1}{T})$. Результаты тензиметрических исследований с мембранным нуль-манометром приведены в табл. 3.

Таблица 3
Термодинамические характеристики процессов термического разложения исследованных соединений

Соединение	Схема процесса	$\lg P = A - \frac{B}{T}$, Па		Температурный интервал К	$-\Delta H_{T}^{\circ}$, кДж моль ⁻¹	$-\Delta S_{T}^{\circ}$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
		A	B			
$LiAlH_4$	I.1	-	-	340-400	40,4±1,0	104,7±5,0*
$NaAlH_4$	I.1	-	-	413-445	50,0±3,0	111,7±5,0*
$KAlH_4$	I.1	10,61±0,06	3110±100	473-560	59,9±3,0	108,0±4,0
$Ca(AlH_4)_2$	I.1	10,60±0,3	3000±200	430-560	116,7±10,7	215,9±15,1
Li_3AlH_6	I.2	-	-	450-600	100±2,0	183,1±3,0*
Na_3AlH_6	I.2	11,91±0,08	4350±60	525-605	125,0±7,0	187,2±9,0
K_3AlH_6	I.2	11,81±0,09	4400±100	570-640	126,2±5,0	195,3±8,0
$Ca_3(AlH_6)_2$	I.2	13,4±0,5	6300±400	560-660	359,0±16,0	484,5±23,0
NaN	I.3	13,11±0,11	6120±110	633-723	58,5±3,0	77,4±6,0
KN	I.3	13,08±0,09	6370±100	670-770	61,7±3,0	77,1±5,0

* - по данным калориметрии

В результате этой части исследования тензиметрическим методом получена достаточно надежная качественная картина процессов термического разложения исследованных соединений. Количественный термодинамический анализ оказался возможным лишь в системах типа /б/ и невозможным из-за образования твердых растворов в системах типа /а/.

В связи с неполнотой термодинамической картины, полученной по результатам тензиметрических исследований, возникла необходимость в проведении калориметрического определения энтальпий образования исследуемых аллюмогидридов.

III

Измерение теплот растворения комплексных аллюмогидридов MAl_2H_4 и стехиометрической смеси $M_2Al_2H_6 + 2Al$ / $M - Li, Na, K$ / проведено в калориметре растворения с изотермической оболочкой. Опыты проводились в герметизированной калориметрической ячейке, помещенной в массивный блок-термостат, на поверхности которого был намотан нагреватель для регулирования температуры термостата. Температура снаружи калориметрической ячейки поддерживалась с точностью $\pm 0,005$ град. В качестве калориметрического термометра использован термистор ММТ-4. Термометрическая и тепловая чувствительность калориметра составляла соответственно 10^{-4} К и $\pm 0,08$ Дж. Обработку кривых калориметрических опытов проводили аналитическим и графическим методами. Надежность работы калориметрической установки проверяли по измерению энтальпии растворения хлористого калия в воде при 298 К.

В качестве растворителя использовали 2,37 М раствор $NaOH$ /для аллюмогидридов лития и натрия/ и 1 М раствор KOH /для аллюмогидридов калия/. Разбавление конечных растворов составляло более 70000. Соблюдалась термохимическая тождественность конечных растворов. Погрешности измерений вычислены методом дисперсионного анализа при доверительной вероятности 95 %.

Основной термохимической реакцией для определения стандартной энтальпии образования аллюмогидридов была реакция растворения исследуемых соединений и стехиометрической смеси в щелочи. В качестве вспомогательной термохимической реакции проведено растворение металлического алюминия в $NaOH$.

Теплоты растворения исследуемых аллюмогидридов, полученные в результате калориметрического исследования, энтальпии

образования их и опорных веществ приведены в табл. 4.

Таблица 4

Теплоты растворения / ΔH_s / и энтальпии образования / $\Delta_f H^\circ$ / алюмогидридов и опорных веществ

Вещество	$-\Delta H_s$, кДж моль ⁻¹	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж моль ⁻¹
LiAlH ₄	498,2 ± 0,7	122,6 ± 2,8
NaAlH ₄	467,2 ± 0,9	115,7 ± 2,9
KAlH ₄	436,3 ± 1,3	163,2 ± 3,4
Li ₃ AlH ₆	725,7 ± 4,5	332,6 ± 4,2
Na ₃ AlH ₆	650,7 ± 4,9	301,2 ± 4,8
K ₃ AlH ₆	689,9 ± 4,8	310,0 ± 3,8
Al → [Al(OH) ₄] ⁻ (H ₂ O)	397,9 ± 2,6	1485,7 ± 12,8
[OH ⁻] _{aq}	-	285,829 ± 0,040
		230,03 ± 0,08

IV

Термодинамические характеристики процессов термического разложения комплексных алюмогидридов, рассчитанные по данным, полученным тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром и приведенные к стандартным условиям, позволили определить термодинамические константы некоторых исследуемых веществ, а именно - KAlH₄, Na₃AlH₆, K₃AlH₆, Ca(AlH₄)₂, Ca₂(AlH₆)₂, NaN и KN. Предполагаемое образование твердых растворов при термическом разложении алюмогидридов не дало возможности определить термодинамические характеристики LiAlH₄, Li₃AlH₆ и NaAlH₄. Энтальпии образования алюмогидридов лития, натрия и калия типа MAlH₄ и M₃AlH₆ определены в результате calorиметрического исследования процессов растворения указанных соединений. Термодинамические характеристики индивидуальных соединений, полученные двумя независимыми методами, приведены в табл. 5.

Полученные взаимосогласованные экспериментальные величины термодинамических характеристик исследованных алюмогидридов позволили провести сравнительную оценку отсутствующих аналогичных величин для других членов гомологического ряда соединений элементов I A и II A группы Периодической системы. Оценка термодинамических констант проводилась методами сравнительного расчета М.Х. Карапетянца и инкрементных составляющих Латимера. На основании анализа имеющихся значений эн-

Таблица 5
Значения стандартных термодинамических характеристик исследованных соединений

Соединение	- Δ _f H ⁰ , кДж·моль ⁻¹		S ⁰ , Дж·моль ⁻¹ ·K ⁻¹		- Δ _f G ⁰ , кДж·моль ⁻¹		S ⁰ , Дж·моль ⁻¹ ·K ⁻¹		оцененные нами
	тензи- метрии	кало ри- метрии	литере- турные	тензи- метрии	тензи- метрии	литере- турные	литере- турные		
LiAlH ₄	-	122,6±2,0	118,8	-	-	47,8	83,0	-	
NaAlH ₄	-	115,7±2,9	113,0	-	-	38,0	84,4	-	
KAlH ₄	163,8±8,0	163,2±3,4	166,5	110,8±7,0	91,0±8,0	94,6	91,2	91,0	
Li ₃ AlH ₆	-	332,6±4,2	310,9	-	-	190,3	130,9	-	
Na ₃ AlH ₆	294,4±8,0	301,2±4,3	234,3	170,1±9,0	173,7±8,0	137,4	149,8	-	
K ₃ AlH ₆	302,3±7,0	310,0±3,8	276,1	206,2±8,0	181,4±7,0	-	-	156,0	
Ca(AlH ₄) ₂	415,5±17,0	-	184,0	126,8±19,0	268,6±18,0	-	-	141,8	
Ca ₂ (AlH ₄) ₂	890,8±19,0	-	-	135,1±26,0	409,6±22,0	-	-	156,1	
NaNH	55,6±4,0	-	56,5	45,1±7,0	33,9±4,0	33,9	36,4	-	
KH	57,7±4,0	-	57,7	59,5±6,0	36,9±4,0	34,1	38,1	-	

тропий комплексных аллюмогидридов оценен инкремент для гидрида иона $/H^-/$: при координационном числе монов алюминия 4 и 6 он равен 11,9 и 9,2 соответственно.

В качестве конечной цели настоящей работы, получены значения термодинамических характеристик комплексных аллюмогидридов элементов I A и II A групп, приведенные в таблице 6.

Таблица 6

Рекомендуемые термодинамические характеристики комплексных аллюмогидридов щелочных и щелочноземельных металлов

Соединение	$-\Delta_f H_{298}^\circ, -I$ кДж моль ⁻¹	$S_{298}^\circ, -I$ Дж моль ⁻¹ ·K ⁻¹	$-\Delta_f G_{298}^\circ, -I$ кДж моль ⁻¹	$S_{298}^\circ, -I$ Дж моль ⁻¹ ·K ⁻¹
$LiAlH_4$	$120,4 \pm 8,0$	$78,8 \pm 0,1$	$50,9 \pm 8,0$	$85,1 \pm 4,0$
$NaAlH_4$	$114,4 \pm 7,0$	$89,4 \pm 0,3$	$43,3 \pm 8,0$	$84,0 \pm 5,0$
$KAlH_4$	$164,5 \pm 8,0$	$114,2 \pm 8,0$	$92,8 \pm 8,0$	$91,1 \pm 1,0$
$RbAlH_4$	$/170,0/$ *	$128,0 \pm 2,0$	$/99,0/$	$92,0 \pm 1,0$
$CsAlH_4$	$177,4 \pm 6,0$	$/137,0/$	$/110,0/$	$/94,0/$
Li_3AlH_6	$333,0 \pm 22,0$	$102,0 \pm 8,0$	$190,0 \pm 20$	$129,3 \pm 3,0$
Na_3AlH_6	$295,3 \pm 16,0$	$166,0 \pm 0,0$	$170,0 \pm 16,0$	$150,2 \pm 1,0$
K_3AlH_6	$306,0 \pm 8,0$	$205,0 \pm 8,0$	$181,0 \pm 7,0$	$/156,0/$
Rb_3AlH_6	$/315,0/$	$/238,0/$	$/192,0/$	-
Cs_3AlH_6	$/324,0/$	$/259,0/$	$/202,0/$	-
$Mg(AlH_4)_2$	$244,0 \pm 40,0$	-	$/81,2/$	-
$Ca(AlH_4)_2$	$416,6 \pm 17,0$	$126,8 \pm 19,0$	$268,0 \pm 18,0$	$/142,0/$
$Sr(AlH_4)_2$	$/441,0/$	-	-	-
$Ba(AlH_4)_2$	$/477,0/$	-	-	-
$Ca_3(AlH_6)_2$	$890,0 \pm 19,0$	$135,0 \pm 26,0$	$400,0 \pm 20,0$	$/156,0/$

* - в скобках приведены оценочные значения

ВЫВОДЫ

I. Тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром, а также методами химического, рентгенофазового и газометрического анализе установлена химическая схема термического разложения комплексных аллюмогидридов типа $M(AlH_4)_n$ и $M_3(AlH_6)_n$ /M - Li, Na, K и Cs; n - валентность металла/ и бинарных гидридов натрия и калия.

Показано, что первая ступень термического разложения $M(AlH_4)_n$ характеризуется образованием кристаллического $M_2(AlH_6)_n$ металлического алюминия и газообразного водорода, а при раз-

ложении $M_3(LiH_6)_n$ - бинарного гидрида, металлического алюминия и газообразного водорода.

На основании тензиметрических данных, полученных при изучении равновесных процессов систем гидридов, было сделано заключение о возможном образовании твердых растворов между тетра- и гексагидridoалюминатами в системах лития, натрия и между гексагидridoалюминатом лития и бинарным его гидридом.

2. В результате термодинамического анализа данных тензиметрического исследования равновесие в системах гексагидridoалюмината натрия, тетра- и гексагидridoалюминатов калия и кальция и бинарных гидридов натрия и калия рассчитаны термодинамические характеристики процессов разложения этих соединений.

В системах, где предположено образование твердых растворов, термодинамический анализ проведен с использованием значений ΔS° процессов, рассчитанных по данным низкотемпературной калориметрии и K_p , полученные нами экспериментально. Вычисленные таким образом значения ΔH процессов завышены по сравнению с ожидаемыми, что потребовало прямого калориметрического определения стандартных энтальпий образования, необходимых для строгого термохимического анализа исследуемых процессов.

3. Тензиметрическим методом с мембранным нуль-манометром исследован процесс десольватации соединений $\cdot TiF/DI/$, которые являются продуктами первичных стадий синтеза

На основании тензиметрических данных были определены условия получения чистых индивидуальных кристаллических алюмогидридов, которые были использованы в процессе исследования.

4. Методом калориметрии растворения в герметичном калориметре с изотермической оболочкой определены теплоты растворения алюмогидридов лития, натрия и калия при 298 К.

На основании полученных данных, с привлечением необходимых табличных значений по термохимическому циклу рассчитаны стандартные значения энтальпии образования M_3LiH_6 , M_3LiH_6 , где $M - Li, Na, K$.

5. В результате сравнительного анализа вычисленных нами по экспериментальным /тензиметрии и калориметрии/ данным значений $\Delta_f H^\circ$ индивидуальных алюмогидридов показано, что оба независимых метода в пределах погрешности дают близкие резуль-

таты. Это свидетельствует о правильности химической модели разложения Na_3AlH_6 алмогидридов калия и кальция и о равновесности данных, полученных при тензиметрических исследованиях этих систем.

6. Результаты расчета стандартных значений энтропии индивидуальных соединений по тензиметрическим данным имеют хорошую сходимость с литературными значениями /метод низкотемпературной калориметрии/ для соединений $KAlH_4$, Na_3AlH_6 , K_3AlH_6 и имеют существенное отклонение от калориметрических для $LiAlH_4$, Li_3AlH_6 и $NaAlH_4$.

Этот и другие экспериментальные факты указывают на возможность образования твердых растворов в системах алмогидридов лития и тетрагидридоалюмината натрия и подтверждаются всем набором данных наших тензиметрических исследований.

7. В качестве окончательного результата настоящей работы получены термодинамические характеристики индивидуальных алмогидридов щелочных и щелочноземельных металлов, которые могут быть рекомендованы для использования. Часть этих данных опубликована в справочном издании АН СССР /"Термические константы веществ", подготовленном под научным руководством акад. В.П.Глушко, т.Х, ч.2, 1981 г./ . Обобщенные результаты работы будут переданы в Институт химии Им.В.И.Никитина АН Таджикской ССР.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Бадалов А. Исследование термической устойчивости тетрагидридоалюмината калия. - В кн.: Респуб. конф. молодых ученых Таджикистана. Тезисы докладов, Душанбе, 1977, с.16-17.
 2. Курбанов А.Р., Бадалов А., Глыбин В.П. Калориметрическое исследование алмогидридов калия. - В кн.: УШ Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Тезисы докладов, Иваново, 1979, ч.1, с.49.
 3. Курбанов А.Р., Бадалов А., Мирсаидов У. Термическая устойчивость алмогидридов калия. - ДАН Тадж.ССР, 1980, т.23, №2, с.83-85.
 4. Мирсаидов У. и др. Получение алмогидрида кальция в среде тетрагидрофурана и диглима. - ДАН Тадж.ССР, 1980, т.23, №8, с.442-444.
- Авт.: Мирсаидов У., Гитина Р.Ф., Бадалов А., Курбанов А.Р.

5. Бадалов А., Глибин В.П., Курбанов А.Р. О некоторых термодинамических свойствах аллюмогидрида калия. - ДАН Тадж. ССР, 1981, т.24, №6, с.360-364.

6. Орехова С.Е., и др. Термодинамическое исследование аллюмогидридов и гидридов натрия и калия. - В кн.: IX Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Расширенные тезисы докладов, Томск, 1982, с.320-322.
Авт.: Орехова С.Е., Глибин В.П., Бадалов А., Новиков Г.И.

Абдулхайр Бадалов

**ТЕРМОДИНАМИКА КОМПЛЕКСНЫХ АЛЮМОГИДРИДОВ НЕКОТОРЫХ
ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Подписано в печать 08.07.83 АТ 16731 Формат 60x84 1/16.
Печать офсетная. Усл. печ. л. 0,93. Уч. -мад. л. 1,0. Тираж 100 экз.
Заказ 409 . Бесплатно.

Отпечатано на ротационной машине Белорусского ордена Трудового
Красного Знамени технологического института им. С.М.Кирова.
220630, Минск, Свердлова, 13.