

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

Том 36

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

12

МОСКВА • 1992

УДК 546.31.621.11:542.68:548.736.4

© 1992 г.

КОНОВАЛОВ С. К., БУЛЫЧЕВ Б. М.

ВЫСОКИЕ ДАВЛЕНИЯ В ХИМИИ ГИДРИДОВ БЕРИЛЛИЯ И АЛЮМИНИЯ

Методом ДТА при квазигидростатических давлениях 0,5–6,5 ГПа изучены *p, T*-диаграммы состояния термодинамически нестабильных бинарных гидридов бериллия и алюминия. Показано, что реакции распада BeH_2 и AlH_3 на элементы обратимы при $p \geq 1$ и $\geq 1,8$ ГПа соответственно. Разработаны методы синтеза обоих гидридов в условиях высоких давлений по обменным реакциям хлоридов бериллия или алюминия с LiH , Li_2BeH_4 и LiAlH_4 .

В ряду бинарных гидридов металлов IА–IIIА групп гидриды бериллия и алюминия являются наиболее труднодоступными соединениями. Изобарно-изотермические потенциалы образования BeH_2 и AlH_3 равны соответственно +3,68 и +11,11 ккал/моль [1, 2]. Вследствие термодинамической нестабильности обоих веществ все ранние попытки их получения из элементов при высоких давлениях и температурах, обычно используемых для синтеза гидридов щелочных и щелочноземельных металлов, оставались безуспешными. В индивидуальном состоянии (не сольватированные молекулами донорных органических растворителей) гидриды бериллия и алюминия были получены сравнительно недавно при реализации сложных многостадийных процессов, связанных с пиролизом бериллийорганических соединений [3–5] или путем высокотемпературной десольватации эфира гидрида алюминия [6]. Образующиеся при этом вещества состава $(\text{BeH}_2)_n$ и $(\text{AlH}_3)_n$ являются неорганическими полимерами, связь в которых и стабилизация электронодефицитных молекул осуществляются за счет водородных мостиков М–Н–М [7, 8]. Вследствие образования этих связей кинетика разложения гидридов бериллия и алюминия на элементы сильно замедляется и они могут существовать при обычных условиях длительное время, но очень быстро разлагаются при небольшом нагревании в вакууме или при давлениях, близких к атмосферному.

В работе [9] впервые экспериментально доказано, что реакция распада AlH_3 по уравнению



становится обратимой при давлениях $>2,0$ ГПа. Действительно, *p, T*-диаграмма состояния гидрида алюминия, изученная нами в условиях квазигидростатических давлений 0,5–6,5 ГПа и температур 100–700°¹, полностью подтверждает основные результаты работы [9]. Как видно из рис. 1, на котором сплошной линией обозначены *p, T*-условия разложения $\alpha\text{-AlH}_3$, а пунктирной – *p, T*-условия его синтеза; минимальное давление, необходимое для синтеза гидрида алюминия из простых веществ при 220–250° С, равно 1,7–1,8 ГПа, а его равновесная величина при нормальной температуре близка к 1,0 ГПа. Интересно, что, несмотря на существование при обычных условиях большого числа кристаллических модификаций гидрида алюминия [6], во всей исследованной нами *p, T*-области обнаруживается только одна гексаго-

¹ Диаграммы состояния построены на основании данных дифференциального термического анализа, проводившегося в специально разработанных камерах высокого давления (ВД) типа «чечевица». Геометрический градиент давления в камере не превышал 0,1 ГПа на весь объем (калибровка по эффекту плавления олова [10]). Измерение температур проводили термопарами хромель–алюмель. Геометрический градиент температуры в центральной части камеры, в которой располагались исследуемые образцы, помещенные в геометрическую капсулу типа «стакан в стакане», не превышал 1°/100°·1 мм.

нальная (α) фаза этого вещества. Более того, $\gamma\text{-AlH}_3$ ($\rho=1,37$ г/см³) при давлениях 1–2 ГПа и температурах 50–100° С нацело превращается в $\alpha\text{-AlH}_3$ ($\rho=1,47$ г/см³). Таким образом, можно принять, что все известные в настоящее время кристаллические модификации гидрида алюминия метастабильны по отношению к $\alpha\text{-AlH}_3$.

В отличие от гидрида алюминия гидрид бериллия, образующийся при пиролизе бериллийорганических соединений, является аморфным веществом с плотностью 0,62–0,65 г/см³ [3–5]. В работе [11] было показано, что при квазигидростатических давлениях, превышающих 1 ГПа, и в присутствии LiH или литийорганических соединений это вещество переходит в кристаллические модификации с плотностями 0,73–0,74 (по классификации [11], низкотемпературная фаза) и 0,77–0,78 г/см³ (высокотемпературная фаза). Учитывая данные, полученные при исследовании p, T -диаграммы состояния гидрида алюминия, можно ожидать, что реакция (2)



также будет обратимой, причем в силу большей устойчивости BeH_2 его синтез будет проходить при сравнительно невысоких давлениях.

p, T -Диаграммы состояния индивидуального BeH_2 и его смеси с 1–3 масс. % LiH приведены на рис. 2, 3. Здесь также сплошными линиями обозначены p, T -условия фазовых переходов, наблюдающихся при нагревании, а пунктирными – при

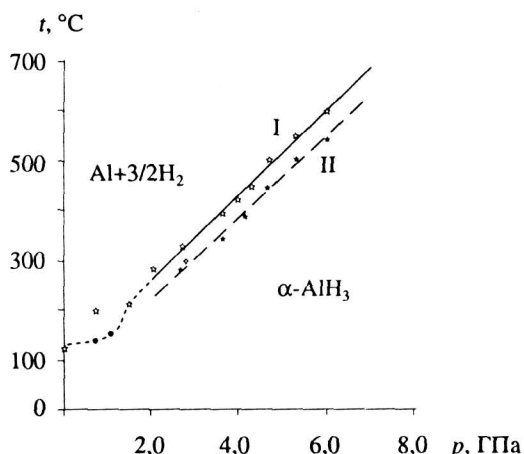


Рис. 1. p, T -диаграмма состояния $\alpha\text{-AlH}_3$

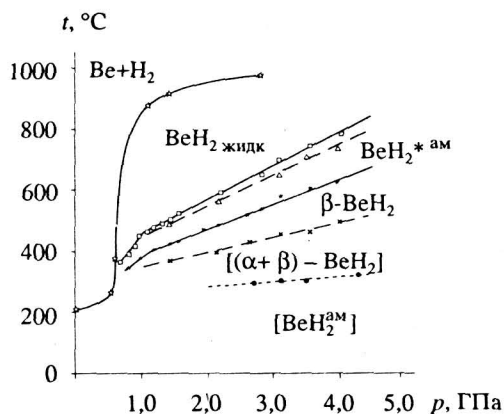


Рис. 2. p, T -диаграмма состояния гидрида бериллия

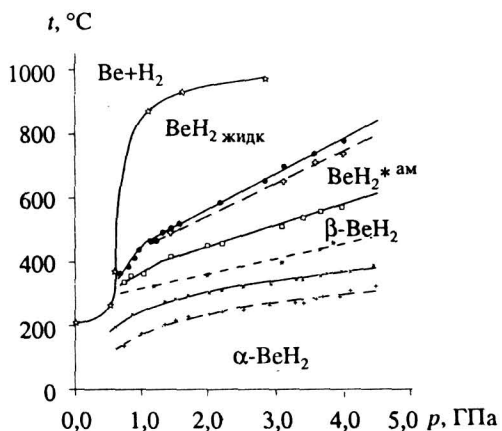


Рис. 3. p, T -диаграмма состояния гидрида бериллия в присутствии 3 масс. % гидрида лития

охлаждении образцов. Обе диаграммы в целом близки друг к другу. Однако в отсутствие LiH при нагревании исходной аморфной фазы $\text{BeH}_2^{\text{ам}}$ всегда образуется смесь α - и β -модификаций. В присутствии гидрида лития наблюдается не только снижение p, T -параметров перехода аморфной фазы в кристаллическое состояние, но и разделение полей кристаллизации α - и β -фаз. Поскольку p, T -условия фазового перехода $\alpha \leftrightarrow \beta$ при наличии в образце BeH_2 гидрида лития совпадают с p, T -условиями плавления LiBeH_3 , можно предположить, что «каталитическая» роль этой добавки связана с образованием в ходе эксперимента легкоплавкого тригидридобериллата. С появлением в образце даже небольших количеств жидкой фазы облегчаются все фазовые переходы, сопровождающиеся структурной перестройкой вещества.

Судя по данным дифрактометрии (см. таблицу), низкотемпературная α -модификация BeH_2 совпадает с «высокотемпературной», а образующаяся при более высокой температуре β -модификация – с «низкотемпературной» формами гидрида бериллия, описанными в работе [11]. Характер изменения плотностей β - BeH_2 ($0,75 \text{ г/см}^3$, гексагональная решетка, $a=7,8$, $c=5,5 \text{ \AA}$, $Z=12$) и α - BeH_2 ($0,755 \text{ г/см}^3$, ромбическая решетка, $a=9,082$, $b=4,160$, $c=7,707 \text{ \AA}$, $Z=12$) вполне типичен для таких веществ, претерпевающих высокотемпературные фазовые переходы, в то время как в [11] плотность вещества возрастает с ростом температуры. Последнее хотя и встречается в

Результаты рентгенографического анализа α - и β -модификаций гидрида бериллия

$\alpha\text{-BeH}_2$		$\beta\text{-BeH}_2$					Высокотемпературная модификация [11]		Низкотемпературная модификация [11]	
$d, \text{\AA}$	I/I_0	$d, \text{\AA}$	$1/d^2_{\text{эксп}}$	$1/d^2_{\text{выч}}$	hkl	I/I_0	$d, \text{\AA}$	I	$d, \text{\AA}$	I
3,77	100	3,376	0,0877	0,0879	200	100	3,78	<i>s</i>	3,38	<i>s</i>
2,94	20	2,849	0,1232	0,1215	201	2	2,95	<i>s</i>	3,22	<i>vw</i>
2,84	15	2,248	0,1978	0,1977	300	1	2,86	<i>m</i>	2,94	<i>vw</i>
2,22	5	2,132	0,2201	0,2223	202	1	2,07	<i>m</i>	2,84	<i>vw</i>
2,15	10	2,071	0,2331	0,2313	301	65	1,94	<i>vw</i>	2,69	<i>vw</i>
2,11	5	1,957	0,2611	0,2636	220	8	1,84	<i>vw</i>	2,08	<i>s</i>
2,06	90	1,847	0,3028	0,3025	003	1	1,72	<i>vw</i>	1,96	<i>vw</i>
2,02	5	1,771	0,3188	0,3192	311	9	1,67	<i>vw</i>	1,78	<i>vw</i>
1,95	10	1,554	0,4143	0,4177	320	1	1,35	<i>vw</i>	1,35	<i>vw</i>
1,90	5	1,475	0,4594	0,4613	410	3	1,26	<i>vw</i>		
1,86	5	1,425	0,4925	0,4949	411	1	1,19	<i>vw</i>		
1,82	5	1,339	0,5577	0,5548	104	4	1,14	<i>vw</i>		
1,76	8	1,116	0,8032	0,8015	224	1	1,09	<i>vw</i>		
1,66	6	1,1057	0,8179	0,8154	512	1				
1,63	10									
1,58	5									
1,53	5									
1,35	5									
1,26	5									

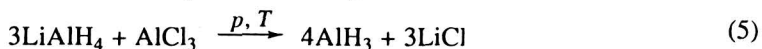
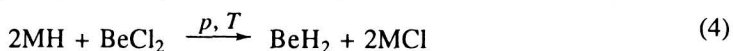
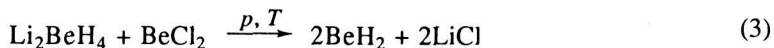
химии высоких давлений, но достаточно редко. Все эти различия скорее всего объясняются неравновесностью диаграммы состояния BeH_2 , приведенной в работе [11].

При дальнейшем нагревании кристаллический гидрид бериллия аморфизуется (рис. 2, 3). В индивидуальном состоянии $\text{BeH}_2^{*\text{ам}}$ может быть выделен при закалке образцов со скоростями не менее 100 град/с. Учитывая идентичность ИК спектров исходного $\text{BeH}_2^{\text{ам}}$ и высокотемпературной модификации $\text{BeH}_2^{*\text{ам}}$, а также условия синтеза $\text{BeH}_2^{\text{ам}}$ по реакциям пиролиза [3–5], можно предположить, что обе аморфные фазы имеют одинаковое строение и $\text{BeH}_2^{\text{ам}}$ является метастабильной формой $\text{BeH}_2^{*\text{ам}}$. Явление перехода кристаллической формы вещества при нагревании в аморфное состояние и его существование в широком интервале давлений и температур достаточно уникально для неорганической химии, но вполне типично для высокомолекулярных органических соединений. Наличие этого свойства у BeH_2 еще раз подтверждает его полимерное строение и подчеркивает его особое положение в ряду гидридов элементов ПА группы.

С точки зрения аналогии с высокомолекулярными соединениями за эффектом аморфизации вещества следует ожидать его плавления. И хотя трудно было ожидать подобного поведения для термодинамически нестабильного неорганического вещества, тем не менее при давлениях, больших 0,6 ГПа, гидрид бериллия плавится. Охлаждение расплава BeH_2 , не содержащего гидрида лития, со скоростями менее 3 град/мин приводит к получению сростков оптически прозрачных кристаллов $\beta\text{-BeH}_2$ (монокристалл $\beta\text{-BeH}_2$ использован нами для определения сингонии кристаллической решетки и параметра $a=5,5 \text{ \AA}$). В присутствии гидрида лития $\beta\text{-BeH}_2$, хотя и с очень большим гистерезисом, переходит в α -модификацию (рис. 3).

Дальнейшее увеличение температуры приводит к разложению BeH_2 на простые вещества. Как видно из рис. 2 и 3, наблюдаемые S-образные кривые, характеризующие термобарическую зависимость процесса разложения, состоят из двух отчетливо выраженных участков. При давлениях $\leq 0,6 \text{ ГПа}$ наблюдается необратимый распад BeH_2 и положение кривой разложения определяется различными кинетическими факторами, в том числе и диффузией водорода через стенки камеры ВД. Выше 0,6 ГПа положение кривой определяется p, T -условиями равновесной и, следовательно, обратимой диссоциации гидрида бериллия. Действительно, охлаждение образцов, нагретых выше температуры разложения при давлениях $\geq 0,6 \text{ ГПа}$, приводит в зависимости от скорости охлаждения и наличия в системе LiH к аморфной фазе или одной из двух модификаций гидрида бериллия.

Таким образом, бинарные гидриды алюминия и бериллия могут быть получены из простых веществ по реакциям (1) и (2) при давлениях водорода свыше 2 и 1 ГПа соответственно. Однако маловероятно, что такой синтез в препаративных количествах будет осуществлен в ближайшее время. Это объясняется чрезвычайными техническими сложностями, возникающими при создании газостатов «горячего» водорода даже для давлений меньше 0,5 ГПа. При использовании в качестве источника водорода солеобразных простых или комплексных гидридов щелочных металлов синтез бинарных гидридов алюминия и бериллия по твердофазным обменным реакциям Шлезингера



может быть проведен в тех же аппаратах высокого давления, которые были использованы нами для изучения p, T -диаграмм состояния. Естественно, что все эти реакции должны проводиться в p, T -условиях термодинамической стабильности обоих

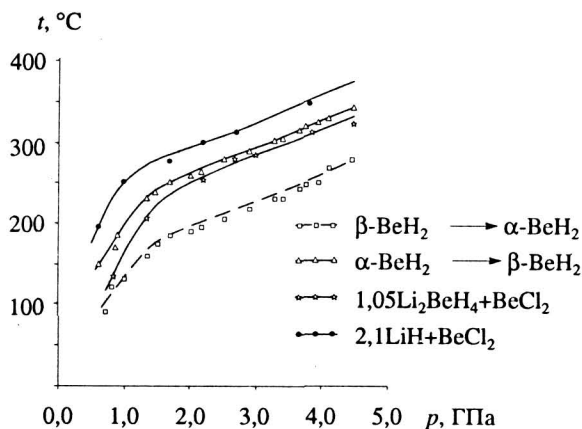


Рис. 4. Барические зависимости протекания реакций синтеза гидроксида бериллия по реакциям (3) и (4) в сравнении с условиями фазового перехода $\alpha\text{-BeH}_2 \leftrightarrow \beta\text{-BeH}_2$

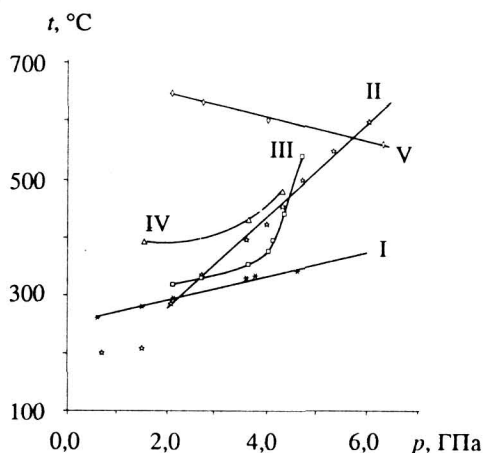


Рис. 5. p, T -условия синтеза $\alpha\text{-AlH}_3$ по обменным реакциям $\alpha\text{-LiAlH}_4 \leftrightarrow \beta\text{-LiAlH}_4$ (I); $\alpha\text{-AlH}_3 \leftrightarrow \text{Al} + 3/2\text{H}_2$ (II); $3\text{LiAlH}_4 + \text{AlCl}_3$ (III); $\text{Li}_3\text{AlH}_6 + \text{AlCl}_3$ (IV); $3\text{LiH} + \text{AlCl}_3$ (V)

гидридов, т.е. ниже линий, описывающих их распад на простые вещества. Из-за достаточно высокой гидролитической устойчивости обоих гидридов их отделение от побочных продуктов реакций не вызывает больших затруднений.

Согласно данным ДТА и РФА реакция (3) при давлениях 2,7 ГПа протекает при 325° С и характеризуется необратимым экзотермическим тепловым эффектом. Близость кривых зависимости температур активного протекания реакции (3) и плавления LiBeH_3 от давления (рис. 4) позволяет предположить, что, как и в случае фазового перехода $\alpha\text{-BeH}_2 \leftrightarrow \beta\text{-BeH}_2$, в обменной реакции (3) участвует легкоплавкий тригидробериллат лития, образующийся, например, по реакции (7)



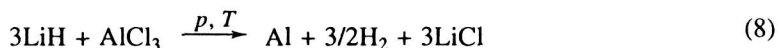
Его присутствие в реакционной смеси приводит к получению чистого $\beta\text{-BeH}_2$ и делает переход $\alpha\text{-BeH}_2 \leftrightarrow \beta\text{-BeH}_2$ обратимым.

В случае реакции (4) образование LiBeH_3 затруднено и взаимодействие в смеси $\{2\text{LiH} + \text{BeCl}_2\}$ при 2,7 ГПа наблюдается при более высокой температуре (рис. 4). Температура реакции повышается еще более (до 400° С) при использовании в качестве источника водорода гидроксида натрия. Дальнейшее повышение температуры или повторное нагревание смесей $\{2\text{LiH} + \text{BeCl}_2\}$ и $\{2\text{NaH} + \text{BeCl}_2\}$ приводит к появлению на термограммах нагревания и охлаждения тепловых эффектов, характерных для фазовых превращений индивидуального гидроксида бериллия.

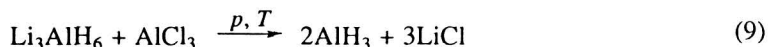
Таким образом, синтез гидрида бериллия по обменным реакциям (3) и (4) при ВД становится вполне доступным для лабораторной практики. При этом, варьируя p, T -условия его проведения и составы исходных смесей, можно получать все известные модификации гидрида бериллия и его комплексных солей (M_2BeH_4 и $MBeH_3$) из таких простых веществ, как $BeCl_2$ и бинарный гидрид щелочного металла.

В отличие от гидрида бериллия синтез гидрида алюминия по твердофазной обменной реакции (5) возможен при более жестких режимах обработки и в сравнительно узкой области p, T -условий, ограниченной сверху кривой, определяющей условия разложения $\alpha-AlH_3$, а снизу – условиями фазового перехода $\alpha-LiAlH_4 \rightarrow \beta-LiAlH_4$ ($p < 3,6$ ГПа) и собственно взаимодействием β -формы тетрагидридоалюмината лития с хлористым алюминием ($p > 3,6$ ГПа) (рис. 5).

Образование $\alpha-AlH_3$ при проведении реакции (6) зафиксировано только при давлениях $> 5,6$ ГПа (рис. 5) и также в области существования $\beta-LiAlH_4$. Это дает основание предположить, что синтез $\alpha-AlH_3$ в этой реакции протекает через стадию образования β -формы тетрагидридоалюмината лития. Если это условие не соблюдается ($p < 5,6$ ГПа), взаимодействие между компонентами протекает по уравнению

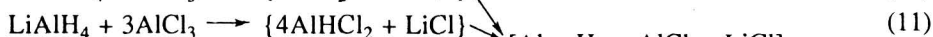
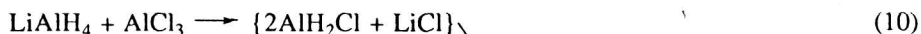


Попытки осуществить синтез гидрида алюминия по реакции (9)



к успеху не привели. В этом, однако, нет ничего удивительного, поскольку кривая III, описывающая p, T -условия этого взаимодействия (рис. 5), во всем изученном диапазоне оказалась лежащей выше кривой разложения $\alpha-AlH_3$.

Интересно, что ни в одном из экспериментов, в том числе и специально поставленных, нами не зафиксировано существование несольватированных хлораланов состава $AlH_{3-n}Cl_n$ ($n=1, 2$), поэтапное образование которых происходит при проведении реакций Шлезингера в среде донорных растворителей. Все химические процессы при стехиометрии реакций (10)–(13) независимо от p, T -условий их проведения заканчиваются однотипно: полным разложением гидридсодержащих веществ.



Невозможность синтеза хлораланов в условиях твердофазных реакций указывает на принципиальное отличие механизма образования гидрида алюминия по реакциям (5) и (6) от предложенного для растворов [12, 13]. Поскольку реакции (5) и (6) в требуемом направлении протекают только с участием β -формы $LiAlH_4$, своеобразие их механизма скорее всего связано со структурой этого вещества. Строение $\beta-LiAlH_4$ прямыми методами не изучено, но, судя по данным ИК спектроскопии, оно радикально отличается от структуры ионного $\alpha-LiAlH_4$. Если в последнем веществе атом алюминия имеет тетраэдрическое окружение [14], то в $\beta-LiAlH_4$ при сохранении состава комплекса (что возможно только при реализации полимерной структуры с системой мостиковых связей $Li-H-Al$ и $Al-H-Al$) атом Al приобретает искаженное октаэдрическое окружение из гидридных атомов водорода [15, 16]. Так как в $\alpha-AlH_3$ основным элементом структуры также является октаэдр $\{AlH_6\}$, то можно предположить, что при осуществлении твердофазных реакций происходит не последовательный хлор-гидридный обмен, как это имеет место в растворах, а замещение ионов Li^+ на ионы Al^{3+} (из молекулы $AlCl_3$), подстраивающиеся к октаэдру-заготовке в молекуле $\beta-LiAlH_4$.

Обращает на себя внимание тот факт, что во всех наших экспериментах, в том числе и проведенных при давлениях 6–7 ГПа, зафиксировано образование только

одной гексагональной α -модификации гидрида алюминия с плотностью 1,47 г/см³. Это свидетельствует о том, что α -AlH₃ в изученном диапазоне давлений и температур является наиболее «стабильной» фазой в ряду известных модификаций гидрида алюминия. Этот вывод, однако не закрывает возможность получения других, быть может, даже более плотных, чем α -AlH₃, модификаций, но при давлениях, больших 7 ГПа, или при других методических решениях.

Таким образом, применение техники высоких давлений в химии термодинамически нестабильных гидридов легких металлов оказалось чрезвычайно плодотворным. При этом доказана не только обратимость реакций синтеза бинарных гидридов бериллия и алюминия в разумных p, T -условиях, но и впервые обнаружены такие уникальные явления, как аморфизация и плавление гидрида бериллия, и своеобразие химических свойств β -LiAlH₄. Другой не менее важный результат исследования заключается в разработке методических и методологических основ осуществления обменных реакций в условиях высоких квазигидростатических давлений. Вполне очевидно, что этот принцип может быть использован не только в химии гидридов. Однако следует иметь в виду, что направленный синтез вещества в этих условиях может быть осуществлен только при точном определении его p, T -диаграммы состояния.

Список литературы

1. Термодинамические константы веществ / Под ред. В. П. Глушко. М.: Наука, 1979. С. 14.
2. Claudy P., Bonnetot B., Letoffe J. M. // Therm. Acta. 1978. V. 27. P. 205.
3. Costes G., Glockling F. // J. Chem. Soc. 1954. P. 2526.
4. Head E. L., Holley C. E., Rabideau S. W. // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 3687.
5. Baker R. W., Brendel G. J., Lowrence B. R., et al. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 159. P. 123.
6. Brower F. M., Matzek N. E., Norman E., Reigler P. // J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 2450.
7. Smith D. K., Cox D. E., Zalkin A. // Solid State Commun. 1988. V. 67. P. 491.
8. Turley J. W., Rinn H. W. // Inorg. Chem. 1969. V. 8. P. 255.
9. Tkacz M., Fillipek S., Baranowski B. // Pol. J. Chem. 1983. V. 57. P. 651.
10. Твердые тела под давлением / Под ред. Пола В., Варшауэра Д. М.: Наука, 1966. С. 187.
11. Brendel G., Marleft E., Niebylski L. // Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 3589.
12. Nöth H., Wiberg E. // Forsch. Chem. Forsch. 1966. V. 8. P. 344.
13. Савченкова А. П., Токарева С. Е., Семененко К. Н., Булычев Б. М. // Координац. химия. 1976. Т. 2. С. 258.
14. Sclar N., Post B. // Inorg. Chem. 1967. V. 6. P. 669.
15. Семененко К. Н., Вербецкий В. Н., Булычев Б. М. // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. С. 2961.
16. Bastide J. P., Bureau J. C., Letoffe J. M., Claudy P. // Mater. Res. Bull., 1987. V. 22. P. 185.

Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию
14.01.92