

# У С П Е Х И Х И М И И

Т. XXXVII

1968 г.

Вып. 2

УДК 546.621/623 : 541.44

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ

Н. М. Алпатова, Т. Н. Дымова, Ю. М. Кесслер и О. Р. Осипов

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	216
II. Комплексы гидрида алюминия $\text{AlH}_3 \cdot nL^*$ . . . . .	217
III. Гидридоалюминаты щелочных металлов $\text{MAIH}_4$ и их комплексы $\text{MAIH}_4 \cdot nL$ . . . . .	221
1. Методы синтеза $\text{MAIH}_4$ . . . . .	221
2. Растворимость и комплексообразование . . . . .	223
3. Некоторые реакции гидридоалюминатов . . . . .	226
IV. Строение комплексов $\text{AlH}_3 \cdot nL$ и $\text{MAIH}_4 \cdot nL$ . . . . .	227
V. Электрохимия систем, содержащих гидрид алюминия . . . . .	238
1. Электропроводность растворов $\text{MAIH}_4$ . . . . .	238
2. Электродные процессы . . . . .	241

### I. ВВЕДЕНИЕ

Электрохимия неводных растворов благодаря широкому диапазону свойств растворителей позволяет осуществлять и исследовать процессы, недоступные для изучения в водных растворах. В частности, значительный интерес представляет экспериментальное исследование анодного разряда гидридного водорода. Соответствующий катодный процесс в водных растворах — разряд  $\text{H}^+$  — изучен достаточно полно. При исследовании анодного процесса достаточно оперировать с разрядом анионов типа  $(\text{M}^{+m} \text{H}_n)^{-n+m}$ , которые именно и существуют в неводных растворах. Поскольку энергия связи  $\text{H}^-$  в комплексном анионе может существенно зависеть от среды, то следует, по крайней мере, иметь представление о характере связей этого аниона с растворителем. Существенно также поведение анода при поляризации — его растворимость, природа и свойства образующихся растворимых продуктов, а отсутствие растворимости — порядок прочности связи атомарного или молекулярного водорода с его поверхностью. Интерес к процессу разряда гидридного водорода, наблюдавшемуся впервые в работе<sup>1</sup> для расплава  $\text{CaH}_2$  в эвтектике  $\text{LiCl} - \text{KCl}$ , а для неводных растворов — Циглером<sup>2</sup>, побудил нас выделить  $\text{AlH}_3$  и его комплексы типа  $\text{MAIH}_4$  в отдельную группу из класса соединений  $\text{MAIR}' \text{R}''_{4-n}$ , электрохимические свойства которых были рассмотрены ранее<sup>3</sup>. Небезынтересно было обобщить те свойства, знание которых необходимо при исследовании процесса разряда гидридных ионов. С практической точки зрения растворы подобных веществ могут быть использованы как для электроосаждения  $\text{Al}^{**}$ ,

\* Обозначения в тексте: L — лиганд, M — металл, R — алкил, галоид или водород,  $\text{NR}_3$  — третичный амин, Hal — галоид,  $\mu$  — дипольный момент молекулы в единицах Дебая,  $t_{\text{кип}}$ ,  $t$  — температуры кипения и плавления, к. ч. — координационное число,  $\chi$  — удельная электропроводность  $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Для обозначения тепловых эффектов применена термохимическая система знаков.

\*\* Обзор работ Бреннера и сотрудников по электроосаждению алюминия из гидридных растворов приведен в<sup>9</sup>, см. также<sup>4, 5</sup>.

так и для получения растворов гидрида алюминия<sup>6</sup>, химический синтез которого довольно сложен.

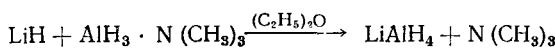
При анодном разряде иона  $\text{AlH}_4^-$  должны образовываться  $\text{AlH}_3$  и  $\text{H}_2$ . Дальнейшее поведение  $\text{AlH}_3$  и его влияние на кинетику анодного процесса зависит от взаимодействия  $\text{AlH}_3$  с компонентами раствора, т. е. от характера комплексообразования. Поэтому мы начинаем с рассмотрения свойств комплексов  $\text{AlH}_3$ . Гидридоалюминаты\* формально следует рассматривать как комплексы  $\text{AlH}_3 \cdot \text{MH}$ . Однако они обладают рядом характерных отличий от комплексов  $\text{AlH}_3$  с органическими аддендами и представляют особый интерес для электрохимии. Поэтому рассмотрение ряда их свойств и методов синтеза выделено в отдельную главу. Отдельная глава посвящена важному вопросу строения комплексов  $\text{AlH}_3$ , причем комплексы  $\text{AlH}_3 \cdot \text{MH}$  рассмотрены как частный случай комплексов  $\text{AlH}_3 \cdot \text{L}$ . Наконец, последняя глава посвящена собственно электрохимическим свойствам гидридов алюминия, при обсуждении которых используется материал предыдущих глав.

## II. КОМПЛЕКСЫ ГИДРИДА АЛЮМИНИЯ $\text{AlH}_3 \cdot n\text{L}$

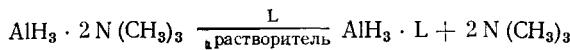
В индивидуальном состоянии в твердой фазе  $\text{AlH}_3$ \*\* известен только в виде полимера.  $(\text{AlH}_3)_x$  — белое не летучее вещество, обычно несвободное от диэтилового эфира. Гидрид алюминия нерастворим в инертных растворителях, однако растворим с образованием комплексов и деполимеризацией в тетрагидрофуране, диоксане, триэтиламине<sup>9</sup>, диаминах<sup>10</sup>, метилцеллосольве<sup>11</sup>. Эфирный раствор  $\text{AlH}_3$  полученный из  $\text{LiAlH}_4$  и  $\text{AlCl}_3$  по методу<sup>12</sup>, нестабилен\*\*\*, при стоянии из него выпадает содержащий эфир полимер  $(\text{AlH}_3)_x$ <sup>9, 14–16</sup>, состав которого зависит от условий выделения<sup>9, 12, 15, 17</sup>.

В табл. 1\*\*\*\* приводятся методы получения и доказательства существования, а также некоторые свойства комплексов  $\text{AlH}_3$ . Значительная часть комплексов существуют только при низких температурах, выше которых начинается химическая реакция между  $\text{AlH}_3$  и лигандом.

В зависимости от прочности связи лигандов с  $\text{AlH}_3$  можно одни лиганды вытеснить другими с образованием более прочных комплексов, например  $\text{NaH}$ ,  $\text{LiH}$  и  $\text{CaH}_2$  вытесняют  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  из его комплексов с  $\text{AlH}_3$ <sup>27</sup> по реакции типа:



$\text{NNN}'\text{N}'$ -тетраметилэтilenдиамин ( $\text{L}$ ), взятый в избытке, оказывает аналогичное действие<sup>37</sup>:



Такие же реакции протекают и с  $\text{NNN}'\text{N}'$ -тетраметилпропандиамином<sup>10</sup> и trimetilгидразином<sup>39</sup>.

\* К сожалению, часто (например, в обзоре<sup>7</sup>, вышедшем после сдачи в печать данной статьи), пользуются устаревшей терминологией.

\*\* В газовой фазе при низком давлении удалось получить мономер  $\text{AlH}_3$  и димер  $\text{Al}_2\text{H}_6$  при испарении алюминия с вольфрамовой проволоки в вакуумную систему с частично диссоциированным водородом<sup>8</sup>.

\*\*\* Для гидридогалогенидов алюминия известны более стойкие, чем для  $\text{AlH}_3$ , эфираты, например  $\text{AlHCl}_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{AlHBr}_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ <sup>13</sup>.

\*\*\*\* В табл. 1 и 4 использованы следующие сокращения и условные обозначения: вак.— удаление в вакууме, р-р — раствор, в-во — вещество, р-мо — растворимо, э.— диэтиловый эфир, ТГФ — тетрагидрофуран, д.— диоксан, б.— бензол, Рд — давление диссоциации, компл.— компоненты, смеш.— смешение, экстр.— экстракция. Остальные обозначения понятны из текста.

ТАБЛИЦА 1

## Комплексы гидрида алюминия

Система	Комплекс, получение или метод обнаружения	Свойства
$\text{AlH}_3$ — тетрагидрофuran	$\text{AlH}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^*$ , 1) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ вак. из р-ра $\text{AlH}_3$ в $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ при $-45^\circ$ <sup>18</sup> 2) ИК спектр <sup>19</sup> и ЯМР <sup>18</sup> в р-ре $\text{AlH}_3$ в $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . $\text{AlH}_3 \cdot n\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , $n > 2$ не обнаружены до $-65^\circ$ (тензим. изм.) <sup>18</sup> $\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 1) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ вак. из р-ра $\text{AlH}_3$ в $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ при $t_{\text{комп.}}$ <sup>9,20</sup> 2) 1 моль $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ вак. от $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ при $-5^\circ$ <sup>18</sup>	Устойчив при $t_{\text{комп.}}$ лишь в р-ре в $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^*$ $P_d = 6$ мм рт. ст., $-5^\circ$ ; 15 мм рт. ст., $+20^\circ$ <sup>18</sup> Бел. крист. в-во, $t_{\text{пл}} = 56-57^\circ$ <sup>16,20</sup> , р-мо в э., ТГФ, д., б., циклогексане, изооктане <sup>16</sup>
$\text{AlH}_3$ — диоксан	$\text{AlH}_3 \cdot 2\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ , $\text{AlH}_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , ЯМР <sup>19</sup> и ИК спектр <sup>9,16</sup> р-ров в д. и $\text{AlH}_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ в ТГФ. $\text{AlH}_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ , $\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ вак. из р-ра $\text{AlH}_3$ в $\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ <sup>9,16</sup>	Бел. крист. в-во, не плавится, р-мо в ТГФ, д., нер-мо в б. <sup>16</sup>
$\text{AlH}_3$ — trimетиламин	$\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , 1) Обработка амином продуктов реакции в тлеющем разряде: $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 + n\text{H}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{CH}_3)_3 - n\text{H}_n + n\text{CH}_4$ <sup>13</sup> , 2) $\text{N}(\text{CH}_3)_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ вак. из р-ра $\text{AlH}_3^{**}$ и амина в э. при соотн. компл. 1:2 или изб. амина <sup>9,16,23,24</sup> . Очистка субл. <sup>23,25</sup> или экстр. б. <sup>16</sup> ; 3) конденсация амина на $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ <sup>26</sup> ; 4) тензим. титрование $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ газообр. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ <sup>27</sup> $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3^{***}$ 1) э. вак. из р-ра $\text{AlH}_3$ и $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ в э. при эквивол. соотн. компл. или изб. $\text{AlH}_3$ . Очистка субл. <sup>9,16,23</sup> или экстр. <sup>9,18</sup> , 2) метод Раффа <sup>28,31</sup> $\text{LiAlH}_4 + \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl} \xrightarrow[t_{\text{комп.}}]{\text{э.}} \text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{LiCl} + \text{H}_2$ , э. вак., субл. комплекса. $\text{AlD}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ , метод Раффа <sup>31</sup> , см. выше $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ , метод Раффа <sup>31</sup> , см. выше	Бел. крист. в-во, $t_{\text{пл}} = 94-95^\circ$ <sup>18,23</sup> , р-мо в э., ТГФ, б., циклогексане, изооктане <sup>16,23</sup> . Субл. неочищ. в-ва 30—40°, 1 мм рт. ст. <sup>23</sup> или при $t_{\text{комп.}}$ <sup>24</sup> . При $t_{\text{комп.}}$ устойчиво в крист. и в р-ре, в газе диссоц. <sup>9,18,26,28</sup> $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3 \rightleftharpoons \text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{N}(\text{CH}_3)_3$ Бел. крист. в-во, $t_{\text{пл}} = 74-76^\circ$ <sup>16,23,26,29</sup> , р-мо в э., ТГФ, б., д., циклогексане, изооктане <sup>16,23</sup> , $P_d = 2-3$ мм рт. ст. <sup>26</sup> субл. неочищ. в-ва 35—40°, в вак. <sup>26,31</sup> , 50—60°, 1 мм рт. ст. <sup>23</sup>
$\text{AlH}_3$ — диметиламин	$\text{AlH}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , смеш. в э. $\text{AlH}_3$ с изб. амина при $-50^\circ$ , э. и изб. амина вак. при $-40^\circ$ <sup>32</sup> $\text{AlH}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , метод Раффа $\text{LiAlH}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl} \xrightarrow[-40^\circ \text{C}]{\text{э.}} \text{H}_2 + \text{LiCl} + \text{AlH}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ <sup>31</sup> ; предполагается так же как предшествующее образованию $\text{AlH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <sup>32</sup> .	$t_{\text{пл}} = 77-78^\circ$ <sup>31</sup> $t_{\text{пл}} = 42^\circ$ <sup>31</sup> При $t > -20^\circ$ хим. реакция: $\text{AlH}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{NH} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{AlH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ <sup>32</sup> при $t > -10^\circ$ хим. реакция, см. выше <sup>32</sup>

$\text{AlH}_3$ — метиламин	$\text{AlH}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_2$ , смеш. комп. в э. при $-55^\circ$ при соотн. 1:2 или изб. амина <sup>33</sup>	Бел. тв. в-во, при $t > -40^\circ$ хим. реакция $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{HAI}(\text{NHCH}_3)_2$ <sup>33</sup>
$\text{AlH}_3$ — аммиак	$\text{AlH}_3 \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$ , смеш., эквимол. кол. комп. в э. при $-55^\circ$ <sup>33</sup>	Бел. тв. в-во, при $t > -40^\circ$ хим. реакция, см. выше <sup>33</sup>
$\text{AlH}_3$ — пиридин	$\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ , предполагается как предшествующее образованию $\text{H}_2\text{AlNH}_2 \cdot \text{NH}_3$ при $t$ жидк. азота <sup>34</sup>	При $-80^\circ$ хим. реакция $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{AlNH}_2 \cdot \text{NH}_3$ <sup>31</sup>
$\text{AlH}_3$ — триэтиламин	$\text{AlH}_3 \cdot \text{NH}_3$ , смеш. эквимол. кол. комп. в э. при $-80^\circ$ <sup>35</sup>	При $-45^\circ$ хим. реакция, см. выше <sup>35</sup>
$\text{AlH}_3$ — трипропиламин	$\text{AlH}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , смеш. комп. в э. при $-30\text{--}40^\circ$ , э. и $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ вак. <sup>36</sup>	Бел. крист. в-во, при $0^\circ$ хим. реакция $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \rightarrow \text{HAI}(\text{NC}_5\text{H}_4)_2$ <sup>36</sup>
$\text{AlH}_3$ — трибутиламин	$\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , смеш. комп. в э. при $-30^\circ$ при эквимол. соотн. <sup>36</sup>	Бел. крист. в-во, при $t_{\text{комп. хим.}}^*$ см. выше <sup>36</sup>
$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ : 1) э. вак. из эквимол. р-ра комп. в э. <sup>16,36</sup> 2) метод Раффа <sup>31</sup> $\text{LiAlH}_4 + \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 \cdot \text{HCl} \xrightarrow{3.} \text{LiCl} + \text{H}_2 + \text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ не образуется даже в р-ре $\text{AlH}_3$ в $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ <sup>16,36</sup>	Бел. крист. в-во <sup>36</sup> $t_{\text{пл.}} = 18\text{--}19,2^\circ$ <sup>31,36</sup> , расплав легко переохлаждается до $-60^\circ$ <sup>36</sup> , субл. $0^\circ$ , выс. вак. <sup>36</sup> , $+30^\circ$ , 4,5 мм рт. ст. <sup>36</sup> , р-мо в э., б., триэтиламине <sup>16,36</sup>
$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ : 1) метод Раффа <sup>31</sup> : $\text{LiAlH}_4 + \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3 \cdot \text{HCl} \xrightarrow{3.} \text{LiCl} + \text{H}_2 + \text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ; 2) смеш. комп. в э. <sup>36</sup>		Бел. крист. в-во, $t_{\text{пл.}} = 79,6\text{--}81,0^\circ$ <sup>27,29</sup> , р-мо в э. и б. <sup>36</sup> субл. $30\text{--}40^\circ$ , в выс. вак. <sup>36</sup>
$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ , смеш. комп. в э. <sup>36</sup> , очистка лишь перекристаллизацией из б. <sup>36</sup>		$t_{\text{пл.}} = 41,5^\circ$ , не сублим., т. к. распадается на комп. <sup>36</sup>
$\text{AlH}_3 \cdot \text{L}$ : 1) метод Раффа: $\text{LiAlH}_4 + \text{L} \cdot 2\text{HCl} \xrightarrow[\text{изб.}]{\text{L}} \text{LiCl} + \text{H}_2 + \text{AlH}_3 \cdot \text{L}$ <sup>37</sup> ;	$2)$ вытеснение $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ из комплекса $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{L} \xrightarrow[\text{изб.}]{\text{L}} 2\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{AlH}_3 \cdot \text{L}$ <sup>37</sup>	Бел. тв. в-во, $P_d = 1,5$ мм рт. ст., $99,3^\circ$ , $10,6$ мм рт. ст. $119,3^\circ$ , р-мо в L <sup>37</sup>
$\text{AlH}_3 \cdot \text{L}$ , вытеснение $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ из комплекса $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{L} \xrightarrow[\text{изб.}]{\text{L}} \text{AlH}_3 \cdot \text{L} + \text{N}(\text{CH}_3)_3$ , очистка субл. <sup>10</sup>		Бел. тв. в-во, $t_{\text{пл.}} = +140^\circ$ , субл. неочищ. в-ва $80^\circ$ , 0,05 мм рт. ст. <sup>10</sup>

\* Методом изомолярн. серий (вязкость, плотность, удельная электропроводность) показано<sup>21,22</sup>, что  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  образует комплексы с  $\text{AlBr}_3$  и  $\text{AlCl}_3$ , например, в б. и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  — комплекс  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ .

\*\*  $\text{AlH}_3$  в э. получили  $3\text{LiAlH}_4 + \text{AlCl}_3 \rightarrow 3\text{LiCl} + 4\text{AlH}_3$ <sup>16,23</sup> или  $\text{LiAlH}_4 + \text{HCl} \rightarrow \text{LiCl} + \text{H}_2 + \text{AlH}_3$ <sup>24</sup>; использовали также полимер  $(\text{AlH}_3)_x$ , который растворяли в р-ре  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  в э. \*

\*\*\* Известны 1 : 1 аддукты  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  с  $\text{H}_2\text{AlCl}_1$ ,  $\text{HAICl}_1$ ,  $\text{H}_2\text{AlBr}_1$ ,  $\text{HAIBr}_1$ <sup>29</sup>, алкилгидриды алюминия также образуют комплексы, например,  $\text{CH}_3\text{AlH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{AlH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ <sup>30</sup>.

\*\*\*\* Получены<sup>10</sup> также комплексы  $\text{AlH}_3$  с другими полiamинами, однако в этих случаях возможны химические превращения, что затрудняет истолкование результатов. Комплекс  $\text{AlH}_3 \cdot \text{L}$  ( $\text{L}$ =триэтиллендиамин) устойчивый до  $>200^\circ$  и нерастворимый в обычных органических растворителях удалось получить<sup>38</sup> в тетрагидрофуране из  $\text{Al}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{L}$  при умеренных температурах и давлениях водорода.

Путем тензиметрического титрования комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  три-метиламином было установлено, что  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  вытесняет  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ <sup>27</sup> (из реакционной смеси был изолирован  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ). В <sup>19</sup> методом ЯМР показано, что  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  не вытесняет амин из комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ , а  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  в  $\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  может частично замещаться диоксаном. В <sup>16, 19</sup> установлено существование в избытке комплексообразователя или растворителя смешанных комплексов  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ . ИК спектры растворов  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  в  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$  указали<sup>9</sup> на присутствие соединений  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ , устойчивых только в растворе в избытке соответствующего комплексообразователя. Интересно, что  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  и  $\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ , взятые в избытке, дают диаддукты с  $\text{AlH}_3$ , а  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  — нет<sup>9</sup>.

Для объяснения растворимости  $\text{AlH}_3$  в диэтиловом эфире многие авторы предлагают существование комплексов  $\text{AlH}_3 \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , которые не были выделены из-за их неустойчивости.

Выпадение из эфирных растворов  $\text{AlH}_3$  полимера ( $\text{AlH}_3$ )<sub>x</sub>, содержащего эфир, устойчивость растворов  $\text{AlH}_3$  в тетрагидрофуране и диоксане и эфирных растворов  $\text{AlH}_3$  в присутствии  $\text{LiBr}$  или  $\text{NR}_3$ , а также деполимеризующее действие тетрагидрофурана, третичных аминов,  $\text{LiBr}$ <sup>3, 9, 16, 36</sup> на полимерный  $\text{AlH}_3$  позволяют заключить, что тетрагидрофуран, третичные амины,  $\text{LiBr}$  — более сильные комплексообразователи, чем диэтиловый эфир.

В соответствии с вышеизложенным может быть составлен ряд, в котором лиганды расположены по убыванию прочности связи с  $\text{AlH}_3$ : гидриды щелочных или щелочноземельных металлов  $>$ диамины $>\text{N}(\text{CH}_3)_3>\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}, \text{C}_4\text{H}_8\text{O}, \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .

Интересна также способность комплексов к диссоциации  $\text{AlH}_3 \cdot L \rightleftharpoons \text{AlH}_3 + L$ . Для комплексов  $\text{AlH}_3$  с гидридами щелочных и щелочноземельных металлов такая диссоциация кажется маловероятной, хотя распад  $\text{MAIH}_4 \rightarrow \text{MH} + \text{AlH}_3$  предполагается как стадия, предшествующая некоторым химическим реакциям<sup>40</sup> или катализитическому разложению  $\text{MAIH}_4$  в эфирном растворе<sup>41, 42</sup>.

ТАБЛИЦА 2  
Температуры диссоциации и плавления комплексов  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$

Лиганд	$t_{\text{дис.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	Ссылка на литературу
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	100	75—76	20, 23, 27, 31
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	40 медл., 80 быстр.	18—19, 2	31, 36
$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$	~40 в вакууме	79, 6—81	31, 36
$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	легко диссоциирует в вакууме, не возгоняясь	41, 5	36
$\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	—	12	31
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	не диссоциирует при 133	—	37
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	не диссоциирует при 140	136—140	10

В табл. 2 приведены некоторые данные о возможности диссоциации в вакууме  $\text{AlH}_3 \cdot L \rightleftharpoons \text{AlH}_3 + L$  комплексов с аминами\*.

Последовательность лигандов по склонности их комплексов к диссоциации с  $\text{AlH}_3$  выражается рядом: диамины  $<\text{N}(\text{CH}_3)_3<\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3<\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3<\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ . Следует отметить, что комплексы с нечетным

\* Для других комплексов диссоциация осложняется катализитическим или термическим распадом  $\text{AlH}_3$ .

числом углеродных атомов в алкильном радикале амина плавятся при более высокой температуре, чем с четным.

В зависимости от лиганда L и стерических условий комплексы  $\text{AlH}_3 \cdot \text{L}$  могут присоединять вторую молекулу лиганда ( $\text{AlH}_3 \cdot \text{L} + \text{L} \rightleftharpoons \text{AlH}_3 \cdot 2\text{L}$ ).

Количественные данные, характеризующие эту способность, имеются лишь для комплексов с третичными аминами. В<sup>27</sup> для определения взаимодействия между  $\text{NR}_3$  и  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  криоскопическим методом был измерен средний молекулярный вес их смеси в бензоле и рассчитаны константы образования комплексов K для некоторых аминов:  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $K=2 \cdot 10^2$ ;  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ ,  $K=3$ ;  $\text{AlH}_2 \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $K=8 \cdot 10^{-2}$ . В случае  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  образование комплекса 1 : 2 предполагается полным \*.

Аналогичные криоскопические измерения были выполнены и для смешанных комплексов, на основании чего были определены константы их образования:  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $K=7 \cdot 10^{-1}$ ;  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $K=9$ ;  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3$ ,  $K=5 \cdot 10^2$ .

По этим данным порядок стабильности аминокомплексов следующий:  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 > \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_3 > \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ .

Этот ряд подтверждается также качественными данными.

### III. ГИДРИДОАЛЮМИНАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ $\text{MAlH}_4$ И ИХ КОМПЛЕКСЫ $\text{MAlH}_4 \cdot n\text{L}$

#### 1. Методы синтеза $\text{MAlH}_4$

В настоящее время известны достаточно эффективные методы получения гидридоалюминатов щелочных металлов, в том числе пригодные для промышленного синтеза:

а. Реакция гидрида щелочного металла MН с  $\text{AlHal}_3$ , осуществляющаяся в различных растворителях, выбор которых зависит от природы M и Hal<sup>12, 15, 41, 43-53</sup>. Если MН нерастворим, то реакцию ведут в присутствии алкилов Al, роль которых сводится к переводу MН в растворимые комплексы  $\text{MAlH}_3$ <sup>51, 52</sup>. Таким способом получают  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaAlH}_4$  и  $\text{KAlH}_4$ , причем реакция LiH и  $\text{AlCl}_3$  в  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  служит для промышленного получения  $\text{LiAlH}_4$ .

По мнению авторов<sup>44, 49, 53</sup> реакция MН с  $\text{AlHal}_3$  идет через промежуточное образование  $\text{AlH}_3$ . Координационная ненасыщенность  $\text{AlH}_3$  должна приводить, по нашему мнению, также к образованию растворимых комплексов состава  $n\text{MAl}_4 \cdot m\text{AlH}_3$ . Очевидно, в начале реакции  $m \gg n$ , и в растворе практически преобладает гидрид алюминия, в конце реакции  $n \gg m$ , и в растворе преобладает  $\text{MAlH}_4$ . Обычно наблюдалось разложение неперекристаллизованного  $\text{LiAlH}_4 \cdot n\text{AlH}_3$ . Предположение о промежуточном образовании комплекса  $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3$  по

\* Такое предположение вполне обосновано. Был определен молекулярный вес этого комплекса в эфире (збуллиоскопия) и в бензоле (криоскопия)<sup>8, 16, 26</sup>. Было показано, что в обоих случаях соединение мономерно и не диссоциировано. Комплекс вполне устойчив в растворе и в кристаллическом виде, в то время как в газе, как показали измерения упругости пара и ИК спектры, происходит диссоциация<sup>9, 26, 28, 37</sup>  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3 \rightleftharpoons \text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ;  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow (\text{AlH}_3)_x + \text{N}(\text{CH}_3)_3$ . Образовавшийся полимер постепенно разлагается на Al и  $\text{H}_2$ , т. е. за длительный срок может произойти полное разложение  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ . Избыток  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  сдвигает равновесие влево.

данным спектров ЯМР<sup>54</sup>, сделано также для реакции  $3\text{LiAlH}_4 + \text{AlCl}_3 \rightarrow 3\text{LiCl} + 4\text{AlH}_3$ .

6. Прямая реакция элементов или  $\text{MH}$ ,  $\text{Al}$  и  $\text{H}_2$  ( $\text{Al}$  специально активируется<sup>55–57</sup>) при нагревании и давлении водорода в сольватирующих растворителях<sup>58–64</sup>, или углеводородах в присутствии алкилов алюминия и аналогичных соединений как активаторов<sup>60, 61, 65</sup>. В тетрагидрофуране и диглиме получены гидридоалюминаты  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ , в углеводородах —  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Cs}$ .

В сольватирующих средах прямой синтез осложняется реакциями расщепления растворителя, которые при определенной температуре и концентрации проходят взрывообразно. При реакциях расщепления образуются пирофорные примеси<sup>58–61</sup>. В ряду  $\text{Li}-\text{Cs}$  расщепление растворителя усиливается, так что  $\text{KAIH}_4$  получается сильно загрязненным, а  $\text{CsAlH}_4$  вовсе не может быть получен в диглиме<sup>60, 61</sup>. Случаи взрывного расщепления диглима гидридоалюминатом лития, тетрагидрофурана — гидридоалюминатом натрия отмечены в<sup>66, 67</sup> соответственно. Предельные температуры сосуществования  $\text{LiAlH}_4$  с диглином 200°,  $\text{NaAlH}_4$  с  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  165°,  $\text{NaAlH}_4$  с диглином 180°<sup>60, 61</sup>.

Отгонка растворителя в вакууме после проведения синтеза из растворов  $\text{MAIH}_4$  в тетрагидрофуране и диглиме приводит к загрязненным продуктам. При высаливании  $\text{MAIH}_4$  из этих растворов эфиrom или толуолом выпадают достаточно чистые  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{CsAlH}_4$ , однако этим способом не удается изолировать  $\text{LiAlH}_4$ .

В углеводородах прямой синтез дает продукты с примесями алкилзамещенных  $\text{MAIH}_4$ , образующихся в результате взаимодействия алкилов алюминия с гидридами щелочных металлов.

Активирующее действие алкилов алюминия объясняется образованием промежуточных растворимых комплексов  $\text{MH}\cdot\text{AlR}_3$ <sup>51, 52, 65</sup>. Авторы<sup>56, 58, 65</sup> предполагают в ходе прямого синтеза  $\text{MAIH}_4$  промежуточное образование  $\text{AlH}_3$  из элементов, хотя в<sup>60, 61</sup> такое предположение ставится под сомнение, поскольку прямой синтез  $\text{AlH}_3$  в условиях, аналогичных условиям прямого синтеза гидридоалюминатов, не был осуществлен<sup>56</sup>. В то же время без допущения промежуточного образования  $\text{AlH}_3$  или его субгидридов трудно понять, каким образом вовлекается в реакцию металлический  $\text{Al}$ .

Следует отметить, что удалось синтезировать в тетрагидрофуране при умеренных температурах и давлениях водорода<sup>38</sup> комплекс  $\text{AlH}_3\cdot\text{L}$  ( $\text{L}$ -триэтилендиамин) из  $\text{Al}$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{L}$ .

В рассматриваемой реакции вполне вероятно образование  $\text{AlH}_3$  и полигидридоалюминатов (или их частичных алкилзамещенных) в результате гидрогенолиза соединений  $\text{AlR}_3$  и  $n\text{MAIH}_4\cdot m\text{AlR}_3$ <sup>68, 69</sup>.



Частичные алкилзамещенные дают  $\text{MAIH}_4$  в результате каталитического вытеснения  $\alpha$ -олефинов при нагревании<sup>70, 71</sup>.

Из анализа данных по прямому синтезу можно заключить, что образование  $\text{LiAlH}_4$  из элементов, в конечном итоге, по-видимому, определяется величиной энергии сольватации, которая в тетрагидрофуране достаточна для образования  $\text{LiAlH}_4$ . В диэтиловом эфире и углеводородных растворителях она мала, а изменение свободной энергии в реакции  $\text{LiH} + \text{Al} + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{LiAlH}_4$ ,  $\Delta G = -3,9$  ккал/моль<sup>72</sup> незначительно, чтобы быть определяющим фактором.

Для гидридоалюминатов  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$  и  $\text{Cs}$  изменение свободной энергии в приведенной реакции составляет значительную величину, для  $\text{NaAlH}_4$

$\Delta G^0 = +3,0$  ккал/моль,  $\text{KAiH}_4 \Delta G^0 = +14,9$  ккал/моль,  $\text{CsAlH}_4 \Delta G^0 = +16,5$  ккал/моль<sup>72</sup>; этим и определяется возможность их получения в несольватирующих средах.

В ряду  $\text{NaAlH}_4$ ,  $\text{KAiH}_4$ ,  $\text{CsAlH}_4$  при образовании их из элементов (125—150°) усиливается реакция расщепления растворителя. Прочность сольватов в том же ряду должна убывать (см. ниже).

в. Обменные реакции типа  $\text{MAlH}_4 + \text{M}'\text{Hal} \rightarrow \text{M}'\text{AlH}_4 + \text{M}\text{Hal}$ <sup>58, 60, 61, 73</sup>  $\text{M}'\text{AlH}_4 + \text{MH} \rightarrow \text{MAlH}_4 + \text{M}'\text{H}$ <sup>74</sup>, протекание которых определяется соотношениями энергий образования исходных и конечных продуктов и факторами растворимости.

г. Реакция замещения амина гидридом металла  $^{27} \text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3 + \text{MH} \rightarrow \text{MAlH}_4 + \text{NR}_3$ . Здесь гидрид щелочного металла выступает как более сильный донор сравнительно с амином.

В<sup>65</sup> предложена реакция:  $\text{AlH}_3 + \text{MAiR}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{MAlH}_4 + \text{R}_2\text{AlH}$ ,  $\text{M} = \text{Na, K}$ .

д. Реакция вытеснения  $\text{MAlH}_4 + \text{M}' \rightarrow \text{M}'\text{AlH}_4 + \text{M}$  (где  $\text{M} = \text{Li, M}' = \text{K, Rb, Cs}$ )<sup>75</sup>.

## 2. Растворимость и комплексообразование

Гидридоалюминаты щелочных металлов разрушаются водой, аммиаком и другими соединениями с подвижным водородом. Они нерастворимы в неполярных растворителях — бензole, толуоле, углеводородах жирного ряда. Имеющиеся по растворимости данные приведены в табл. 3

ТАБЛИЦА 3

Сравнение растворимости  $\text{MAlH}_4$  в различных растворителях при комнатной температуре

Растворитель	$\text{MAlH}_4$				
	$\text{LiAlH}_4$	$\text{NaAlH}_4$	$\text{KAiH}_4$	$\text{CsAlH}_4$	$\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$
Диэтиловый эфир	$m=6,7-7,9^{12}$ $m=6,7^{17}$ $m=10,8^{76*}$ $c=7,9^{77}$ $c=0,83^{78}$	нерасторовим <sup>49,56**</sup>			
Тетрагидрофуран	$c=3,20^{12}$	$c=3; 20^{6,58}$	плохо растворим <sup>60,61</sup> $c=0,03^{58}$		$c>0,25^6$
Моногли́м	$c=2,0; 20^{58}$	растворим <sup>49</sup>			
Дигли́м	$c=1,0; 20^{58}$	$c=2,2; 20^{58}$	растворим <sup>80,61</sup>	растворим <sup>80,61</sup>	
Тригли́м	$c=0,8; 20^{58}$	$c=2,8; 20^{58}$			
Тетрагли́м	$c=1,8; 20^{58}$				

\* Растворимость рассчитана авторами<sup>76</sup> из изотермы давление—состав.

\*\*  $\text{NaAlH}_4$  нерастворим в  $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_7$ <sup>49</sup>. Число растворителей для  $\text{NaAlH}_4$  ограничено тетрагидрофураном и метиловыми эфирамиmono- и полигликолей<sup>78</sup>.

( $m$  — моли на 1000 г растворителя,  $c$  — моли на литр раствора). Кроме того, для  $\text{LiAlH}_4$  определена растворимость в диэтилкарбитоле  $m=1,1^{12}$ , дубитоловом эфире  $m=0,5^{12}$ , диоксане  $m=0,025^{12}$ , метилале  $m>1,5^{60}$  (ацетали не восстанавливаются  $\text{LiAlH}_4$ ). Новый растворитель для гид-

ТАБЛИЦА 4

## Комплексы гидридоалюминатов щелочных металлов

Система	Комплекс, получение или метод обнаружения	Свойства
$\text{LiAlH}_4$ — диэтиловый эфир	$\text{LiAlH}_4 \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , э. вак. из р-ра $\text{LiAlH}_4$ в э. при $-60^\circ$ до пост. веса <sup>83</sup> $\text{LiAlH}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^*$ 1) э. вак. из р-ра $\text{LiAlH}_4$ в э. при $-15^\circ$ до пост. веса <sup>83</sup> ; 2) тензиметр изм. в системе $\text{LiAlH}_4 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ <sup>76,83</sup>	$t_{\text{пл}} \sim -70^\circ$ , $P_d = 38 \text{ мм рт. ст. } 0^\circ$ , л. р-мо в э., теряет э. уже при $t_{\text{комн.}}$ <sup>83</sup> Э. лег. вак (аналогично при атм. давл.), переходя в $\text{LiAlH}_4$ при немного повышен. $t$ <sup>12,58,83</sup> . Изоляция из э. при добавлении б. <sup>41,58,60</sup> или углеводородов, что дает $\text{LiAlH}_4$ более высокой степени чистоты, чем вак. э. <sup>85</sup>
$\text{LiAlH}_4$ — тетрагидрофуран	$\text{LiAlH}_4 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , ТГФ, вак. из р-ра $\text{LiAlH}_4$ в ТГФ <sup>16,83,86</sup> , напр. $17-20 \text{ мм рт. ст.}$ , $t_{\text{комн.}}$ или $-20-0^\circ$ <sup>83</sup> $\text{LiAlH}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , тензиметр изм. при превращении $\text{LiAlH}_4 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ в $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ <sup>83</sup> ; 2) газ. хроматография при добавлении ТГФ в р-р $\text{LiAlH}_4$ в э. <sup>87</sup> $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , ТГФ, вак. из р-ра $\text{LiAlH}_4$ в ТГФ $20-40^\circ$ <sup>83,86</sup> , $40^\circ$ , $3 \text{ мм рт. ст.}$ <sup>16</sup>	Бесцвет. крист. масса, $t_{\text{пл.}} = 29-30^\circ$ <sup>16,83,86</sup> $P_d = 16 \text{ мм рт. ст.}$ , $0^\circ$ ; $40 \text{ мм рт. ст.}$ , $40^\circ$ <sup>83</sup> , р-ма в э., ТГФ, б. <sup>83,86</sup> ; конц. р-р в э. расслаивается, нижн. слой $\text{LiAlH}_4 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , верх. — насыщ. р-р <sup>83</sup> $P_d = 15 \text{ мм рт. ст.}$ , $34^\circ$ <sup>83</sup> Бел. тв. в-во, $P_d = 1 \text{ мм рт. ст.}$ , $20^\circ$ , $\sim 7 \text{ мм рт. ст.}$ , $34^\circ$ <sup>83</sup> хор. р-мо в э., ТГФ, почти нер-мо в б. <sup>16,83</sup> последние % ТГФ трудно вак. <sup>58,60</sup>
$\text{LiAlH}_4$ — trimетиламин	$\text{LiAlH}_4 \cdot 3\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , смеш., комп. в э. при большом изб. амина при $-80^\circ$ <sup>88</sup> $\text{LiAlH}_4 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , смеш. эфирн. р-ров комп. при $-50^\circ$ <sup>88</sup> $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ , смеш., эфирн. р-ров комп. <sup>88</sup>	Амин вак. уже при $-40^\circ$ , $>0^\circ$ переходит в $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ <sup>88</sup> Бел. крист. в-во, в вак. при $t_{\text{комн.}}$ переходит в $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ <sup>88</sup> Бел. в-во, мал. р-мо в э., нер-мо в б., разлагается в вак. при $180-200^\circ$ с выделением $\text{Al}$ <sup>88</sup>
$\text{LiAlH}_4$ — триэтиламин	$\text{LiAlH}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ <sup>89</sup>	Жидк., $\kappa = 3,72 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , $100^\circ$ <sup>69</sup>
$\text{LiAlH}_4$ — триэтилалюминий	$\text{LiAlH}_4 \cdot 4\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Нагрев комп. при $80^\circ$ <sup>68,69</sup> $\text{LiAlH}_4 \cdot 3\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Нагрев комп. при $80^\circ$ <sup>68,69</sup> $\text{LiAlH}_4 \cdot 2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Нагрев комп. при $80^\circ$ <sup>68,69</sup> $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Нагрев при $100^\circ$ <sup>69</sup>	Жидк., $\kappa = 2,55 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , $100^\circ$ <sup>69</sup> $t_{\text{пл}} = 29^\circ$ , $\kappa = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ , $100^\circ$ <sup>69</sup> тв. в-во, р-мо в петрол. эфире <sup>69</sup> , толуоле <sup>68</sup>

$\text{MAIH}_4$ — гидриды трехвалентных элементов	$\text{MAIH}_4 \cdot n\text{EH}_3, n=0, 25-46$ , например, $\text{LiAlH}_4 \cdot 1/2\text{AlH}_3$ , $\text{NaAlH}_4 \cdot 1/2\text{GaH}_3$ , $\text{LiAlH}_4 \cdot 1/3\text{InH}_3$ , $\text{NaAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3$ , $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{GaH}_3$ , совмещение $\text{MAIH}_4$ в орг. р-лях, кондуктом. и эбулифоск. изм. <sup>90</sup> . Ряд в-в выделены кристаллизацией в вак. <sup>90</sup> .	$\text{p-мы в полярных р-лях (ТГФ, э.)}$ <sup>90</sup>
$\text{NaAlH}_4$ — гидрид натрия	$\text{NaAlH}_4 \cdot 2\text{NaH}$ , 1) $\text{NaAlH}_4 + 2\text{NaH} \rightarrow \text{Na}_3\text{AlH}_6$ в шаровой мельнице в тв. в-во, или кипяч., 20—100°; 2) $2\text{NaAlH}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Na}_3\text{AlH}_6$ в орг. р-лях, или кипяч., 100°, давл. $\text{H}_2$ 180—140 atm. <sup>66, 61</sup> 3) $3\text{Na} + \text{Al} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Na}_3\text{AlH}_6$ , 150—160°, давл. $\text{H}_2$ 180—140 atm. <sup>66, 61</sup> $\text{LiAlH}_4 \cdot 2\text{LiH}$ , $\text{LiAlH}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{Li} \rightarrow \text{Li}_3\text{AlH}_6 + 3\text{C}_4\text{H}_8$ смеш. р-ра $\text{C}_4\text{H}_8\text{Li}$ в тексане с р-ром $\text{LiAlH}_4$ в э. $t_{\text{кон}}$ <sup>93</sup>	$\text{тв. в-во, нер-мо в орг. р-лях}$ <sup>91</sup> $\text{и супл. 210°}$ <sup>92</sup>

\* Известен также комплекс  $\text{NaAl(C}_2\text{H}_5)_4\text{O}$ <sup>84</sup>.

ридоалюмината лития «Т-сольвент» — тетрагидрофуфурокси - тетрагидрофуран. Растворимость  $\text{LiAlH}_4$  при 90° равна 22 %. «Т-сольвент» кипит при 238°, что позволяет проводить реакции при повышенных температурах<sup>81</sup>.

В третичных аминах  $\text{LiAlH}_4$  растворим очень слабо<sup>12</sup>.

Бросается в глаза большой разброс данных по растворимости  $\text{LiAlH}_4$  в диэтиловом эфире, что связывают с качеством растворяемого продукта<sup>82</sup>. Свежеприготовленный  $\text{LiAlH}_4$  растворим в эфире лучше, чем препарат, имеющийся в продаже<sup>77</sup>. Растворимость  $\text{MAIH}_4$  тесно связывают с сольватирующей способностью растворителей<sup>58</sup>.

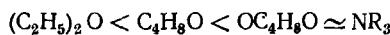
В ряде случаев растворимость гидrido-алюминатов может быть сопоставлена со свойствами комплексов, образуемых  $\text{MAIH}_4$  с растворителем. В табл. 4 представлены свойства известных комплексных соединений.

Известен также ряд комплексов типа  $\text{MAIH}_4 \cdot n\text{ER}_3$ , где М — щелочной металл, Э = Al, In, Tl, R = алкил,  $n=1-4$ , которые получают нагреванием смеси компонентов<sup>68</sup>. Свойства большинства этих комплексов не описаны, кроме  $\text{NaAlH}_4 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $t_{\text{пл}}=60^\circ$ . Интересно также отметить вероятное существование  $\text{LiAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3$ <sup>54</sup> и  $\text{NaAlH}_4 \cdot \text{AlH}_3$ <sup>6</sup>.

Непрочность комплексов  $\text{MAIH}_4 \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  иллюстрируется растворимостью только  $\text{LiAlH}_4$  в  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , низкой теплотой смешения эфира с  $\text{LiAlH}_4$  (+1,95 ккал/моль<sup>76</sup>) и легкостью выделения  $\text{LiAlH}_4$  простой вакуумной отгонкой эфира из раствора.

Практическая нерастворимость  $\text{KAlH}_4$ ,  $\text{RbAlH}_4$  и  $\text{CsAlH}_4$  в тетрагидрофuranе. относительная легкость выделения чистого  $\text{NaAlH}_4$  из  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  высаливанием эфиром<sup>58</sup> или толуолом<sup>60</sup> и невозможность этого для  $\text{LiAlH}_4$ , а также возможность высаливания  $\text{KAlH}_4$ ,  $\text{RbAlH}_4$  и  $\text{CsAlH}_4$  из их растворов в диглиме толуолом и невыполнимость этого для  $\text{LiAlH}_4$  и  $\text{NaAlH}_4$ <sup>60</sup> указывают на падение прочности сольватов в ряду  $\text{LiAlH}_4 \rightarrow \text{NaAlH}_4 \rightarrow \text{KAlH}_4 \rightarrow \rightarrow \text{RbAlH}_4 \rightarrow \text{CsAlH}_4$ . Существенную роль в растворимости играет, по-видимому, не только комплексообразование как такое, но и сольватация ионов щелочных металлов. В ряду Cs, Rb, K, Na, Li сольва-

тация ионов эфирами должна возрастать. Кроме того, в <sup>93</sup> показано, что в  $C_4H_8O$  и диглиме независимо от  $M$  образуются одинаковые комплексы  $[AlH_4 \cdot nL]^-$  (см. ниже). Следует также отметить, что хотя  $LiAlH_4$  и образует сравнительно прочные комплексы с диоксаном и третичными аминами, он в них практически нерастворим <sup>12</sup>. По прочности связывания  $LiAlH_4$  в комплекс рассмотренные выше лиганды можно расположить в ряд



Чрезвычайный интерес, прежде всего, с точки зрения типа связи и возможности существования полигидридоалюминатов представляют соединения общей формулы  $MAIH_4 \cdot nAlR_3$ , где  $R$  — алкильный или водородный радикал. Уже выделены и частично охарактеризованы комплексы  $MAIH_4 \cdot nAlR_3$ , в том числе соединение  $RbAlH_4 \cdot 4Al(C_2H_5)_3$ <sup>68</sup>. Остается неясным, действительно ли выделены в индивидуальном состоянии соединения  $MAIH_4 \cdot nAlH_3$ , либо их существование лишь предполагается в растворах. Любопытно, что недавно получены галоидные аналоги первого члена ряда гидридоалюминатов  $LiAl_2H_7 : LiAl_2Br_7$  и  $LiAl_2I_7$ <sup>94</sup>.

### 3. Некоторые реакции гидридоалюминатов

Для электрохимии  $MAIH_4$  существенно рассмотрение, в первую очередь, тех реакций, которые характеризуют термическую и катализическую стойкость  $MAIH_4$ , способность к замещению гидридного водорода и взаимодействие с растворителями.

*Отношение к нагреванию.* К настоящему времени изучена термическая устойчивость гидридоалюминатов лития, натрия и калия. Она возрастает в ряду  $LiAlH_4 - NaAlH_4 - KAlH_4$ <sup>95-99</sup>. Это позволяет предположить, что  $RbAlH_4$  и  $CsAlH_4$  должны быть термически еще более стойкими.

Особенностью термического разложения  $LiAlH_4$ ,  $NaAlH_4$  и  $KAlH_4$  является ступенчатое выделение водорода. Первоначально теряется половина водорода:  $MAIH_4 \rightarrow MAIH_2 + H_2$ . Температура этой стадии равна для  $LiAlH_4$  154—161°<sup>96</sup>, 187—218°<sup>97</sup>, для  $NaAlH_4 > t_{\text{пл}} = 184^\circ$ <sup>97</sup>, для  $KAlH_4$  292—315°<sup>99</sup>. Вторая стадия отвечает распаду  $MAIH_2 \rightarrow MH + Al + \frac{1}{2}H_2$ , ее температура равна для  $LiAlH_4$  197—227°<sup>96</sup>, 228—282°<sup>97</sup>, для  $NaAlH_4$  290—298°<sup>98</sup>, для  $KAlH_4$  335—365°<sup>99</sup>. Остальной водород выделяется за счет распада гидрида щелочного металла  $MH \rightarrow M + \frac{1}{2}H_2$ , которому отвечают температуры для  $LiAlH_4$  580—586°<sup>96</sup>, 370—483°<sup>97</sup>, для  $NaAlH_4$  422—432°<sup>98</sup> и для  $KAlH_4$  425—430°<sup>99</sup>. Разброс данных для гидридоалюмината лития обусловлен, вероятно, различной чистотой исследованных образцов вещества.

В работе <sup>96</sup> все ступени разложения  $LiAlH_4$  считаются эндотермическими. Однако авторы <sup>97</sup> нашли, что первая ступень разложения (до  $LiAlH_2$ ) экзотермична. Последнее согласуется с термохимическими данными. Распад  $LiAlH_4$  до  $LiH$  в противоположность остальным гидридоалюминатам связан с выделением тепла <sup>72</sup>. Все ступени распада  $NaAlH_4$  и  $KAlH_4$  эндотермичны.  $NaAlH_4$  плавится практически без разложения.

Отметим также, что авторами <sup>97</sup> найден для  $LiAlH_4$  в области 160—177° обратимый фазовый переход неизвестной природы.

*Катализическое разложение  $LiAlH_4$ .* В соответствии с уменьшением свободной энергии при распаде  $LiAlH_4 \rightarrow LiH + Al + \frac{3}{2}H_2$ <sup>72</sup>  $LiAlH_4$  в

противоположность гидридоалюминатам Na, K, Cs метастабилен. Твердые препараты  $\text{LiAlH}_4$  темнеют при длительном хранении, особенно на свету и постепенно разлагаются, особенно в присутствии каталитических добавок Ti, Si, Fe, Cu, В<sup>41</sup>. При всыпании порошка алюминия в эфирный раствор  $\text{LiAlH}_4$  происходит бурное разложение вещества<sup>58</sup>. Высокодисперсный алюминий, образующийся при распаде твердого  $\text{LiAlH}_4$ , по-видимому, является причиной самоускорения процесса. В работе<sup>100</sup> распад  $\text{LiAlH}_4$  связывают с первоначальным гомолитическим расщеплением  $\text{LiAlH}_4$  на  $\text{LiH}$  и  $\text{AlH}_3$ . Однако нам кажется гораздо более вероятным инициирование распада препаратов связывать с нестойкостью примесей комплексов  $\text{LiAlH}_4 \cdot n\text{AlH}_3$  (см. стр. 221).

Такое представление хорошо увязывается с тем фактом, что стабилизация твердых препаратов  $\text{LiAlH}_4$  состоит в возможно более полном удалении примесей. Последнее достигается растворением препаратов в  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  и длительным кипячением<sup>100</sup>, особенно в присутствии  $\text{LiH}$ <sup>42</sup>, а также связыванием примесей в комплексы за счет введения добавок (до 6%) диоксана, диметилцеллосольва, trimetilамина<sup>101</sup>. Образованные с  $\text{AlH}_3$  комплексы способны регенерировать  $\text{LiAlH}_4$  в эфирном растворе в присутствии гидрида лития<sup>42</sup>:  $\text{AlH}_3 \cdot L + \text{LiH} \rightarrow \text{LiAlH}_4 + L$ . Стабилизирующее действие на  $\text{LiAlH}_4$  оказывают, благодаря комплексообразованию, тетрагидрофуран и диглим, которые образуют с  $\text{LiAlH}_4$  вполне устойчивые при комнатной температуре растворы<sup>58, 60</sup>. В этом случае прочность сольватов  $\text{LiAlH}_4$  настолько велика, что он не может быть освобожден от растворителя (см. стр. 225).

*Реакции  $\text{MAIH}_4$  с растворителями.* Гидридоалюминаты щелочных металлов не вполне инертны по отношению к растворителям, особенно при нагревании (см. стр. 222).

Отмечены также взрывные реакции  $\text{LiAlH}_4$  с диметиловым эфиром<sup>102</sup> и перфторсукцинамидом<sup>103</sup>, а также расщепление тетрагидрофурана, диоксана, диоксиэтана и диглиолового эфира смесью  $\text{LiAlH}_4$  и  $\text{AlCl}_3$ <sup>104, 105</sup>. Данных о расщеплении  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  гидридоалюминатом лития не имеется.

#### IV. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $\text{AlH}_3 \cdot nL$ И $\text{MAIH}_4 \cdot nL$

Комплексы  $\text{AlH}_3$  изучены лучше, чем комплексы гидридоалюминатов щелочных металлов, и при  $n=1, 2$  для разных  $L$  они известны во всех агрегатных состояниях. Наиболее надежные и уверенно интерпретируемые данные получены для газообразных комплексов с  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ . При  $n=1$  ИК спектры указывают на тетраэдрическую конфигурацию молекул комплекса с симметрией  $C_{3v}$ <sup>9, 26, 106</sup>. В этом смысле они подобны анионам, образующимся в соединениях алюминия типа  $\text{MAI}_4$  ( $R$  — галоид или алкил<sup>3, 107—109</sup>). Аналогичным строением обладает и анион  $\text{AlH}_4^-$  в  $\text{MAIH}_4$ <sup>77, 93, 110</sup> с расстоянием  $\text{Al}-\text{H}$  1,61<sup>111</sup>—1,66 Å<sup>112</sup>, заключение об этом сделано на основе исследования ИК спектров и спектров комбинационного рассеяния в эфире<sup>77, 110</sup> и твердом состоянии<sup>77</sup>. Валентное состояние атома алюминия в таких соединениях отвечает  $sp^3$ -гибридизации<sup>20, 113</sup>. Для других соединений гидрида алюминия с координационным числом алюминия 4 столь безусловных выводов сделать нельзя из-за отсутствия соответствующих экспериментальных данных: ни одно из них, кроме  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ , не изучалось в газовой фазе и лишь два [ $\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  и  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ] изучены в инертных растворителях<sup>9, 16, 20, 114, 115</sup>. В последних случаях значительное сходство спектров со спектром растворов в тех же растворителях комплекса

$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ , так же, как и соображения аналогии, дают основания приписать молекулам этих комплексов одинаковую структуру<sup>20</sup>.

Для комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$  имеются данные по ИК спектрам в газе<sup>9, 26, 106</sup>, инертных растворителях<sup>16, 20, 114, 115</sup>, спектрам комбинационного рассеяния растворов<sup>26, 106</sup> и строению кристаллов<sup>24</sup>. Из них однозначно следует, что молекула комплекса имеет форму тригональной бипирамиды с тремя атомами Н в основании, расстоянием  $\text{Al}-\text{N}$  2,18 Å и углом  $\text{N}-\text{Al}-\text{N}$  180°. Такому строению соответствует  $sp^2-pd$ -гибридизация (3 плоских  $sp^2$ -связи и две перпендикулярные к их плоскости  $pd$ -орбиты)<sup>19, 20, 27</sup>, группа симметрии  $D_{3h}$ <sup>20, 26, 106</sup> или  $D_3$ <sup>106</sup>. По сходству спектров растворов  $\text{AlH}_3$  в растворителях-комплексообразователях и по общей аналогии такое же строение можно предположить и для комплексов с  $2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $2\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$  и смешанного соединения  $\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ <sup>16</sup>.

В то же время некоторые неясности в отнесении частот еще существуют даже для комплексов с  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ . Валентному колебанию  $\text{Al}-\text{N}$  в соединениях типа 1 : 1 приписана частота 533  $\text{cm}^{-1}$  на том основании, что она не изменяется при переходе к  $\text{AlD}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ , тогда как все остальные наблюдавшиеся частоты уменьшаются в  $\sqrt{2}$  раз<sup>26</sup>. Однако поглощение в этой области очень слабо, так что авторы<sup>9</sup> по существу даже не смогли его обнаружить для дейтеропроизводного. Этот факт вызывает недоумение.

В комплексах 1 : 2 симметричным валентным колебаниям  $\text{N}-\text{Al}-\text{N}$  из тех же соображений приписана частота 461  $\text{cm}^{-1}$  (спектр комбинационного рассеяния, в ИК спектре неактивно) и несимметричным — 460  $\text{cm}^{-1}$  (ИК спектр, неактивно в спектре комбинационного рассеяния)<sup>26</sup>, 466  $\text{cm}^{-1}$  и 460  $\text{cm}^{-1}$ <sup>106</sup>. Близость этих значений представляется странной, так как в несимметричных колебаниях принимает участие легкий атом Al и, следовательно, сдвиг должен быть более значительным. В<sup>106</sup> это противоречие объяснено тем, что спектры были получены в разных условиях — ИК спектр в газе, а спектр комбинационного рассеяния в  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  как растворителе. В<sup>116</sup> была сделана попытка рассчитать частоты соответствующих колебаний теоретически, однако, сделав ряд необходимых допущений авторы не получили значений, хорошо совпадающих с наблюдаемыми на опыте. Все же они пришли к выводу, что частота симметричных колебаний должна находиться в области 150—200  $\text{cm}^{-1}$ . Действительно, в спектре комбинационного рассеяния наблюдается поглощени<sup>106</sup>е при 197  $\text{cm}^{-1}$ , приписанное авторами<sup>106</sup> деформационным колебаниям связи  $\text{Al}-\text{N}$  и две полосы поглощения при 142 и 114  $\text{cm}^{-1}$ , не отнесенные к каким-либо колебаниям из-за отсутствия спектра поглощения  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  в этой области частот. Одна из них на самом деле может оказаться деформационным колебанием, поскольку известно, что связь  $\text{N}-\text{Al}-\text{N}$  очень легко деформируется<sup>24, 106</sup>. Очевидно, здесь необходимы дальнейшие исследования.

В комплексах с тетрагидрофураном и диоксаном положение еще более неопределенно. Валентному колебанию связи  $\text{Al}-\text{O}$  в  $\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  приписана частота 538  $\text{cm}^{-1}$ , наблюдавшаяся в бензольном растворе, по аналогии с соответствующей частотой в комплексе с  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ <sup>9</sup>. Однако в спектрах растворов  $\text{AlH}_3$  и  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  в тетрагидрофуране не обнаружено выше 400  $\text{cm}^{-1}$  частот, которые могли бы быть отнесены к колебаниям  $\text{Al}-\text{O}$  или  $\text{Al}-\text{N}$ <sup>9, 16</sup>. Напротив, в спектрах растворов этих же веществ и  $\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  в диоксане и  $\text{AlH}_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$  в тетрагидрофуране наблюдается частота 455  $\text{cm}^{-1}$ , предположительно отнесенная к валентным колебаниям  $\text{Al}-\text{O}$ <sup>9</sup>. Есть, однако, основания полагать, что она обусловлена деформационными колебаниями диоксанового кольца,

неактивными в ИК спектре у чистого диоксана и проявляющимися при нарушении его симметрии из-за взаимодействия с  $\text{AlH}_3$ <sup>16</sup>. Точное определение частот колебаний связи алюминия с атомом-донором было бы весьма желательным для решения вопросов, связанных с прочностью комплексов.

В этом отношении интересна зависимость частоты валентных колебаний  $\text{AlH}_3$  от прочности связи лиганда с алюминием. Цейль и сотрудники<sup>20</sup>, имея в своем распоряжении сравнительно бедные данные, оценили силовую постоянную этой связи и нашли, что она уменьшается в ряду соединений  $\text{AlH}_3 > \text{AlH}_4^- > \text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} > \text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ . Шомбург и Гофман<sup>115</sup> сопоставили сдвиг частоты колебаний Al—H с теплотой реакции  $\text{AlH}_3$  с различными лигандами<sup>117</sup> и обнаружили их симбатность. Позднее эта зависимость использовалась неоднократно, была обобщена и принята как общее правило<sup>9, 16, 114</sup>. Однако приводимые в литературе выводы требуют определенного пересмотра, так как они получены из сопоставления спектров в разных агрегатных состояниях и с использованием спектров кристаллических веществ, что вряд ли допустимо при отсутствии надежного отнесения частот и ясной информации о характере взаимодействия молекул комплексов в кристаллическом состоянии. В табл. 5 приведены частоты валентных колебаний связи Al—H по спектрам, полученным в сравниваемых условиях. Концентрации исследуемых растворов в оригинальных работах приводятся не всегда, но настолько можно судить, во всех приведенных случаях она не превышала 0,5 моль/л. Наблюдающиеся расхождения между отдельными данными объясняются, видимо, трудностями эксперимента со столь активными веществами.

ТАБЛИЦА 5

Валентные колебания связи Al—H в разбавленных растворах комплексов  $\text{AlH}_3\text{L}$  в инертных растворителях при комнатной температуре,  $\text{cm}^{-1}$

Комплекс	Растворитель	Валентное колебание	Ссылка на литературу	Комплекс	Растворитель	Валентное колебание	Ссылка на литературу
$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{C}_6\text{H}_6$ $\text{C}_6\text{H}_{12}$	1778 1779 среднее 1778	16 115	$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3^*$	$\text{C}_6\text{H}_6$ $\text{C}_6\text{H}_{12}$ $\text{C}_6\text{H}_{18}$	1778 1786 1786	16 16 16
$\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_6$ $\text{C}_6\text{H}_{18}$ $\text{C}_6\text{H}_6$ $\text{C}_6\text{H}_{12}$	1778 1786 1786 1794 среднее 1786	16 16 114 16		$\text{C}_6\text{H}_6$ $\text{C}_6\text{H}_{12}$ $\text{C}_6\text{H}_6$	1786 1788 1803 среднее 1787	114 115 315

\* В газообразном состоянии:  $1792 \text{ cm}^{-1}$

Из табл. 5 можно заключить, что по прочности связи с алюминием в комплексах 1:1 лиганды располагаются в ряд  $\text{N}(\text{CH}_3)_3 > \text{C}_4\text{H}_8\text{O} > \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Очевидно также, что данные растворители в достаточной мере инертны по отношению к этим комплексам, так как частоты в газе и в них весьма близки. Последнее относится и к  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , единственному несмешанному 1:2 комплексу, изученному в инертных растворителях: 1706 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ <sup>115</sup>), 1702 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ <sup>16</sup>) и 1690 ( $\text{C}_6\text{H}_6$ <sup>114</sup>) (среднее 1700) и 1709<sup>26</sup>, 1709<sup>9</sup> и 1711  $\text{cm}^{-1}$ <sup>106</sup> (среднее 1710  $\text{cm}^{-1}$ ) в газе. Для остальных комплексов, содержащих более одной молекулы лиганда на моле-

кулу  $\text{AlH}_3$ , имеются данные только для их растворов в том же самом комплексообразователе (табл. 6) или в другом (табл. 7). Во всех этих случаях частоты относятся к несимметричным валентным колебаниям  $\text{Al}-\text{H}$ , поскольку они получены по ИК спектрам, в которых симметричные колебания неактивны.

ТАБЛИЦА 6

**Валентные колебания связи  $\text{Al}-\text{H}$  в растворах комплексов  $\text{AlH}_3 \cdot \text{L}$  в соответствующих растворителях  $\text{L}$ ,  $\text{cm}^{-1}$**

Комплекс	Валентное колебание	Ссылка на литературу	Комплекс	Валентное колебание	Ссылка на литературу
$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	1710	26	$\text{AlH}_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$	1754	16
$\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	1724	114	$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	1778	16
$\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	1739	16	$\text{AlH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1801	114

ТАБЛИЦА 7

**Валентные колебания связи  $\text{Al}-\text{H}$  в растворах комплексов  $\text{AlH}_3 \cdot \text{L}$  в комплексообразующих растворителях  $\text{L}'$ ,  $\text{cm}^{-1}$**

Комплекс	Растворитель	Валентное колебание	Ссылки на литературу	Комплекс	Растворитель	Валентное колебание	Ссылки на литературу
$\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{H}$	1674	16	$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	1710	114
$\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	1678	93	$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_3$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	1724	16
$\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1733	77			средн. 1717	
$\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1740	110	$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1724	114
$\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1746	118	$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$	1732	16
		средн. 1740		$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	1740	115
				$\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$	1747	16
				$\text{AlH}_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	1747	16

Чтобы сделать правильные выводы из табл. 6, необходимо принять во внимание два дополнительных обстоятельства. Во-первых, вторая молекула  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  не присоединяется даже в растворе  $\text{AlH}_3$  в этом веществе<sup>9, 16, 26</sup>. Во-вторых,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  обладает некоторой аномалией по сравнению с другими лигандами. Именно, в бензольном растворе, содержащем  $\text{AlH}_3$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  в соотношении 1 : 4, поглощение наблюдается при  $1840 \text{ cm}^{-1}$ , а при  $1800 \text{ cm}^{-1}$  остаются лишь «плечики». По-видимому, это следует понимать как указание на то, что в растворе  $\text{AlH}_3$  в  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  образуется комплекс 1 : 2, который в бензоле весьма значительно распадается на комплекс 1 : 1 и свободный  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . Правда, в<sup>16</sup> высказано мнение, что при координационном числе 5 частота  $\text{Al}-\text{H}$  должна быть не выше  $1750 \text{ cm}^{-1}$ , но, вероятно, аномалия как раз и состоит в отклонении от этого правила, хорошо оправдывающегося на других лигандах. Если учесть эти замечания, то, согласно табл. 6, получим следующий ряд прочности связей лигандов с гидридом алюминия в комплексах 1 : 2  $\text{L} : \text{N}(\text{CH}_3)_3 > \text{C}_4\text{H}_8\text{O} > \text{OC}_4\text{H}_8\text{O} > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} > \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Этот вывод подтверждается и спектрами ЯМР для  $\text{AlH}_3$  в комплексах 1 : 1 и 1 : 2 с  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , химический сдвиг в которых больше для  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ <sup>19</sup>.

При образовании смешанных комплексов 1 : 2 типа  $\text{AlH}_3 \cdot \text{L} \cdot \text{L}'$  положение более сложное. Непосредственно из табл. 7 видно, что при присоединении различных лигандов к  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  образующиеся соединения располагаются по прочности в ряд:  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O} > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} > \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ ,

где  $\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  меняются местами по сравнению с комплексами  $1:2$  L. Этот же порядок для  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  сохраняется и при их присоединении к  $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH}$ .

На основании данных, собранных в табл. 5—7 и данных по раствору  $\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  в  $\text{C}_6\text{H}_6$ <sup>114</sup>, можно показать, что сдвиг частоты Al—H при присоединении L' к  $\text{AlH}_3 \cdot \text{L}$  зависит от природы L и L', вопреки выводам<sup>16</sup>, сделанным из сопоставления спектров, полученных в плохо сравнимых условиях (табл. 8). Для сравнения в табл. 8 приведены и сдвиги при образовании комплексов типа  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{L}$ . Спектры ЯМР также подтверждают, что присоединение второй молекулы  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  к  $\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  менее выгодно, чем  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  к  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ <sup>19</sup>. К сожалению, из-за отсутствия данных в сопоставимых условиях нельзя определить сдвиг частоты при образовании  $\text{AlH}_4^-$  из  $\text{AlH}_3$ . Однако разумные оценки при использовании данных по растворам  $\text{LiAlH}_4$  в  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  и  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  показывают, что он лежит в пределах  $60—100 \text{ cm}^{-1}$ , т. е. практически равен сдвигу, вызываемому наиболее сильно связанными лигандами. Найденные значения  $\Delta\nu$  согласуются с теми фактами, что  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  не вытесняется из комплекса тетрагидрофураном и диоксаном, в то время как  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  в избытке  $\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$  частично замещается с образованием  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ <sup>19</sup>. В то же время следует отметить, что симметричная связь между  $\Delta\nu$  и фактической способностью к комплексообразованию отсутствует. Так, присоединение первой молекулы  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  вызывает почти такой же сдвиг, как и присоединение  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , однако в первом случае соединение  $1:2$  не образуется вовсе, а во втором — образуется и является вполне устойчивым. Далее, соединения с  $2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  и  $2\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$  образуются лишь в избытке лигандов<sup>9</sup>, а присоединение  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  к  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  даже в растворе  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  происходит лишь частично, несмотря на высокое значение

ТАБЛИЦА 8

$\text{L}^*$	$\text{L}'$	Условия получения спектра $\text{AlH}_3 \cdot \text{L}'$	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$\text{L}$	$\text{L}'$	Условия получения спектра $\text{AlH}_3 \cdot \text{L}$	Условия получения спектра $\text{AlH}_3 \cdot \text{L}'$	$\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$			
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	p-p в $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	70	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Инертный р-ль	$\text{p-p в}$	$\text{C}_6\text{H}_6$	$\text{p-p в}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	88
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	p-p в $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	38	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Инертный р-ль	$\text{p-p в}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$\text{p-p в}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	54
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$	p-p в $\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$	55	$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$						
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$	p-p в $\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$	39	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{p-p в}$	$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{O}$	$\text{p-p в}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	40
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$	p-p в $\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$	76	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{p-p в}$	$(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{O}$	$\text{p-p в}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	p-p в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	63								
$\text{N}(\text{CH}_3)_3$											

\* Все спектры  $\text{AlH}_3 \cdot \text{L}$  получены в инертных растворителях.

$\Delta v$ . Это видно из того, что поглощение при  $1724 \text{ см}^{-1}$ , соответствующее комплексу  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , очень слабо, и сохраняется сильное поглощение, соответствующее молекулам  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ <sup>114</sup>. В литературе эти факты объясняются стерическими затруднениями<sup>9, 114</sup>, однако никаких дополнительных подтверждений этому пока что не найдено. Поэтому остается неясным, в силу каких особенностей стерические факторы существенно менее благоприятны в случае  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , чем в случае  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  или  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  и  $\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ . Неясность еще усугубляется тем фактом, что образуются достаточно устойчивые соединения  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  и  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ <sup>27</sup>.

Из данных табл. 6 и 7 видно, что в избытке комплексообразователя соединения  $\text{AlH}_3 \cdot L$  ( $L \neq \text{LiH}$ ) не дают комплексов с  $n > 2$ . Из данных табл. 8 следует, что наиболее благоприятно образование смешанных комплексов проходит при  $L = \text{N}(\text{CH}_3)_3$ . В то же время по данным<sup>114</sup> колебание связи Al—H растворов  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$  в  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  [самый сильный комплексообразователь после  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  и в  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  лежит при  $1695 \text{ см}^{-1}$ , а это же колебание растворов  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$  в бензоле — при  $1690 \text{ см}^{-1}$ ]. Отсюда видно, что комплексы с координационным числом алюминия 6 в таких смесях не образуются. Однако  $\nu_{\text{Al}-\text{H}} \text{LiAlH}_4$  в  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  (табл. 7) и жидкой смеси  $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH} : \text{C}_4\text{H}_8\text{O} = 1 : 8$  лежит при  $1674 \text{ см}^{-1}$ , а раствора смеси  $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH} : \text{C}_4\text{H}_8\text{O} = 1 : 3$  в бензоле — при  $1724 \text{ см}^{-1}$ <sup>16</sup>. Отсюда следует вывод (который следовало бы подтвердить более тщательным и подробным исследованием), что, видимо, возможны случаи комплексообразования в жидкой фазе с координационным числом Al, равным 6. Об этом, в частности, говорят ИК спектры растворов  $\text{LiAlH}_4$ — $\text{CsAlH}_4$  в диглиме и  $\text{LiAlH}_4$  и  $\text{NaAlH}_4$  в  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ <sup>93</sup>. Авторы<sup>92</sup> нашли, что спектры согласуются с существованием аниона  $[\text{AlH}_4 \cdot 2L]^-$ . Однако они могут быть интерпретированы и без этого допущения, наждающегося в дополнительном доказательстве.

Следующим вопросом, непосредственно связанным с прочностью образующихся комплексов, является изменение состояния молекулы лиганда при координации с Al. К сожалению, данных здесь весьма мало. Из 1:1 соединений исследованы только комплексы с  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , из 1:2 — с  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ . В  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  наблюдается сдвиг частоты валентного колебания N—C в молекуле  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  от  $1040 \text{ см}^{-1}$  в чистом  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  (газ) до  $1005 \text{ см}^{-1}$  в комплексах (газ)<sup>26</sup> или  $1000 \text{ см}^{-1}$  (рассмотр в  $\text{C}_6\text{H}_6$ )<sup>16</sup>. В растворах комплекса в  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  и  $\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$  эта частота лежит при  $1018$  и  $1015 \text{ см}^{-1}$  соответственно<sup>16</sup>. Полосы поглощения  $997$ — $1002 \text{ см}^{-1}$  наблюдались также в жидких комплексах 1:1  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  с  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$ ,  $\text{CH}_3\text{AlH}_2$ <sup>30</sup>. Для 1:2 соединений с  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  данные менее однозначны: Хейч и Кинсли<sup>106</sup> не наблюдали изменения в ИК спектре  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  в газообразном комплексе, а Дейтель и Цейль<sup>16</sup> обнаружили полосу поглощения при  $1015 \text{ см}^{-1}$  в бензольном растворе комплекса. Они же<sup>19</sup> не обнаружили химического сдвига линий ЯМР для протонов  $\text{CH}_3$ -групп. По-видимому, эти данные говорят о сравнительно слабом изменении состояния молекулы  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ . Это можно объяснить тем, что в молекуле  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  свободная электронная пара азота уже участвует в  $sp^3$ -гибридизации этого атома (углы связей C—N—C близки к тетраэдрическим)<sup>19</sup>. Напротив, в комплексах  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  наблюдается снижение резонансной частоты в спектре ЯМР протона в  $\alpha$ - $\text{CH}_3$ -группе на  $10 \text{ Гц}$ , в то время как в  $\beta$ - $\text{CH}_2$ -группах химического сдвига нет. Это объясняется сильным изменением валентного состояния атома O, собственные функции которого в свободном лиганде есть  $p$ -функции (возможно, с небольшой долей  $s$ -связи)<sup>19</sup>. Вполне вероятно, что изменение энергетического уровня молекул лигандов играет

значительную часть той роли, которая приписывается стерическим затруднениям при попытках объяснить наблюдаемые закономерности комплексообразования.

ТАБЛИЦА 9

Степень ассоциации  $\alpha$  комплексов по криоскопическим данным

Комплекс	Растворитель	Концентрация моль/л	$\alpha$	Ссылки на литературу
$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_6$	0,13—0,61	1,40—1,44	23, 25, 31, 114
$\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_6$		1,55	114
$\text{AlH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$\text{C}_6\text{H}_6$		1,21	114
$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$		1,37	31
$\text{AlH}_3 \cdot \text{NCH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_6\text{H}_6$	0,48—0,78	1,33 1,30	31 31*
$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	$\text{C}_6\text{H}_6$	0,19—0,39	1,57	23, 25
$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$	$\text{C}_6\text{H}_6$	0,30—0,57	1,05	31
$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$	$\text{C}_6\text{H}_6$		1,17	23, 25
$\text{CH}_3\text{AlH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_{12}$		1,95	30
$(\text{CH}_3)_2\text{AlH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_{12}$		1,34	30
$\text{C}_2\text{H}_5\text{AlH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_{12}$		1,60	30
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_{12}$		1,18	30
$\text{AlD}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_6$		1,43	31
$\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}_6\text{H}_6$		1	9, 16, 26

\* Авторы<sup>31</sup> затрудняются объяснить это расхождение с данными Виберга<sup>23, 25</sup>.

Вообще говоря, строение рассмотренных выше комплексов в конденсированном состоянии может подвергаться определенным изменениям за счет ассоциации, если таковая влечет за собой изменение координационного числа алюминия или возникновение связей лиганд — лиганд. В табл. 9 приведены данные по степени ассоциации ряда комплексов. Возможность образования связей между этими лигандами, уже координированными алюминием, практически отсутствует. Следовательно, ассоциация может быть обусловлена или высоким значением дипольных моментов ( $\mu$  порядка 3—5 D<sup>26, 115, 118</sup>) или образованием Н-мостиков, на возможность чего для твердого  $\text{AlH}_3$  впервые указано в<sup>119</sup>. Впоследствии эта идея была распространена другими авторами и на растворы его комплексов. Рассмотрим сначала жидкое состояние.

Образование Н-мостиков должно было бы проявляться в ИК спектрах в 1) уширении полосы валентного колебания  $\text{Al}-\text{H}$ , 2) сдвиге частоты этого колебания в сторону более низких частот и 3) появлении некоторых новых линий в спектре. В спектрах ЯМР должны были бы наблюдаться соответствующие сдвиги. Ни одно из этих явлений не имеет места в растворах в инертных растворителях по крайней мере до концентрации 0,5 моль/л<sup>19, 20, 26, 31, 77, 115</sup>. Более того, Виберг и сотрудники<sup>25</sup> установили, что при  $t_{\text{кип}}$  растворов  $\text{LiAlH}_4$  в диэтиловом эфире молекулярный вес  $\text{LiAlH}_4$  растет с ростом концентрации и отвечает: при 0,08 моль/л —  $(\text{LiAlH}_4)_2$ ; 0,8 моль/л —  $(\text{LiAlH}_4)_3$ , что авторы объясняют образованием водородных мостиков. Однако, при исследовании ИК спектров и спектров комбинационного рассеяния<sup>77, 110</sup> этих растворов не было обнаружено изменения формы и смещения полос поглощения комплекса вплоть до 3,4 моль/л. Между тем, степень ассоциации даже в разбавленных растворах достаточно высока (криоскопия, табл. 9), а концентрация 0,3—0,5 моль/л вполне достаточна для получения чет-

ких спектральных данных. В <sup>118, 120</sup> была исследована ассоциация гидридов типа  $R_2AlH$  методами криоскопии, ИК спектров и спектров комбинационного рассеяния. Авторы установили, что в жидким состоянии, разбавленных растворах, инертных растворителях и в газе эти соединения тримерны за счет образования H-мостиков с координационным числом алюминия 4. Очень сильные полосы поглощения  $Al-H$  тримеров лежат в области  $1770\text{ cm}^{-1}$  и имеют полуширину около  $100\text{ cm}^{-1}$  (концентрация растворов порядка  $0,1\text{ моль/л}$ ). Добавление сильных комплексообразователей, таких как  $N(CH_3)_3$ ,  $C_4H_8O$  и  $(C_2H_5)_2O$  ведет к распаду тримеров и образованию  $1:1$  — комплексов с сохранением координационного числа алюминия равным 4, сопровождающимся резким сужением полосы поглощения и смещением ее в сторону более низких или высоких частот (см. также <sup>115</sup>) в зависимости от комплексообразователя. Последнее понятно, так как здесь имеет место наложение двух эффектов — смещение к высоким частотам при разрыве H-мостика и к низким — при координации лиганда. Однако никакого эффекта сужения полос поглощения не происходит при образовании комплексов  $AlH_3 \cdot 2L$  или  $AlH_3 \cdot L \cdot L'$  из  $AlH_3 \cdot L$ <sup>9, 14</sup>. Далее, при присоединении  $L'$  к  $AlH_3 \cdot L$  максимальный сдвиг частоты в сторону уменьшения происходит при  $L=N(CH_3)_3$  (табл. 8), т. е. именно тогда, когда  $\alpha$  наиболее высока (табл. 9) и следовало бы ожидать значительного противоположного по знаку вклада от разрыва H-мостиков. Водородные мостики отсутствуют в растворе  $AlH_3$  в диэтиловом эфире, в котором  $AlH_3$  мономерен<sup>12</sup>, хотя связь  $AlH_3$  с эфиром слаба. Вероятно, донорно-акцепторная связь  $(C_2H_5)_2O \rightarrow AlH_3$ , уменьшая формальный положительный заряд на  $Al$ , приводит к потере молекулой  $AlH_3$  способности давать H-мостики. Поэтому кажется маловероятным, что мостики могут образовывать молекулы  $AlH_3$ , связанные с такими сильными донорами, как амины.

В <sup>29</sup>, рассматривая данные работы <sup>121</sup>, посвященной растворам комплексов галогенидов алюминия, также считают, что ассоциация этих комплексов больше похожа на диполь-дипольное взаимодействие, чем на полимеризацию посредством галоидных мостииков.

Предположение о диполь-дипольном взаимодействии согласуется и с тем фактом, что симметричные молекулы  $AlH_3 \cdot 2N(CH_3)_3$ , дипольный момент которых близок к нулю, не ассоциированы в бензоле (табл. 9), хотя координационное число алюминия не имеет максимального значения 6 (см. <sup>9, 13, 119, 122</sup>).

В <sup>23, 25, 31</sup> установлено, что ассоциация  $AlH_3 \cdot NR_3$  в бензole падает с ростом длины радикала амина (табл. 9). Такая закономерность противоречит предположению об образовании водородных мостииков, так как с уменьшением длины радикала растет прочность комплексов  $AlH_3$  с  $NR_3$ , это соответствует уменьшению эффективного положительного заряда на  $Al$  в связи  $Al^+—H^-$ <sup>19</sup>, что должно затруднять образование водородных мостииков, т. е. уменьшать степень ассоциации.

Основным аргументом в пользу существования водородных связей в бензольных растворах Рафф и Виберг <sup>23, 25, 31</sup> считают ассоциацию  $AlH_3 \cdot NR_3$  в противоположность мономерности  $AlH_3 \cdot NR_3$  в диэтиловом эфире. Это, по мнению авторов, связано с разрывом водородных связей из-за донорно-акцепторного взаимодействия с эфиром. Однако мономерность может быть объяснена и тем, что в диэтиловом эфире диполь-дипольное взаимодействие молекул  $AlH_3 \cdot NR_3$  может быть более затруднено из-за несколько большей диэлектрической постоянной эфира по сравнению с бензолом, а также ослаблено из-за уменьшения  $\mu$  комплекса, так как в избытке эфира могут образовываться нестабильные смешанные диаддукты  $AlH_3 \cdot NR_3 \cdot (C_2H_5)_2O$  с  $\mu \sim 0$ .

Аналогично можно объяснить отсутствие ассоциации (по эбуллиоскопическим данным<sup>88</sup>)  $\text{LiAlH}_4$  в  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ .

Таким образом, если учесть возможность ассоциации за счет диполь-дипольного взаимодействия, то приходится признать, что в разбавленных растворах нет никаких объективных причин для допущения существования Н-мостиков, если только последние не обладают какими-то новыми свойствами, отличными от таковых для мостиков в  $(\text{R}_2\text{AlH})_x$ . Для соединений типа  $\text{R}_2\text{AlH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{RAlH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  возможен и другой способ ассоциации — за счет углерода метильной (для  $\text{R}=\text{CH}_3$ ) и метиленовой  $\text{CH}_2$ -группы (для  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ). Такая возможность следует из расщепления линий ЯМР<sup>30</sup>. Отметим, что именно за счет  $\text{CH}_2$ -групп происходит димеризация  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , также исследованная методом ЯМР<sup>123</sup>. Сомнения в образовании Н-мостиков неоднократно высказывались<sup>16, 115, 123</sup>. В частности в<sup>16</sup> считали, что: а) трудно допустить, что тетраэдрические 1 : 1-комплексы теряют симметрию и приобретают  $sp^3-spd$ -гибридизацию \* с координационным числом алюминия 5 из-за образования Н-мостиков и б) допущение о димеризации должно предполагать в растворе наличие равновесия междуmono- и димерами, что должно обогащать спектр новыми линиями и чего не наблюдается на опыте. Позднее, правда, эти же авторы пришли к выводу о существовании димеров<sup>9</sup>, аргументируя его, в основном, сопоставлением спектров  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$  в кристаллическом состоянии, концентрированных и разбавленных растворах в бензоле и в газе и спектров  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  и  $\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  в кристаллическом состоянии и в концентрированном растворе в  $\text{C}_6\text{H}_6$ . В частности, они наблюдали появление слабых полос поглощения в области 1550—1650  $\text{cm}^{-1}$  в концентрированных растворах и в кристаллах и сдвиг частоты Al—Н до 1762  $\text{cm}^{-1}$  для  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  по сравнению с разбавленными растворами (табл. 5). Из сказанного выше ясно, что эти данные сами по себе нельзя рассматривать как сколь-нибудь значительный аргумент в пользу образования Н-мостиков. Рассуждения авторов<sup>9</sup>, приводящие их к выводу об образовании Н-мостиков, тоже нельзя считать обоснованными. Сравнивая спектры в разных агрегатных состояниях, они нашли, что спектры  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  в кристалле заметно отличаются от его спектра в газе, а спектры  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$  совпадают. Отсюда было сделано заключение, что первое соединение в кристалле димеризовано, а второе — нет. Сопоставляя далее спектры в кристалле и в концентрированном растворе и установив их сходство, авторы делают заключение об ассоциации и в растворе. В этом подходе два слабых места, что делает выводы на его основе весьма ненадежными. Во-первых, не объясняется, почему ассоциаты не проявляют себя в спектрах в умеренно концентрированных растворах. Во-вторых, и это главное, нет никакого основания приписывать различие спектров в кристалле и в газе ассоциации, если нет каких-либо дополнительных сведений о структуре кристалла, так как появление новых частот и смещение известных может быть обусловлено деформацией молекул в кристаллическом поле (это же, в известной мере, относится и к концентрированным растворам). Такая деформация наблюдается, например, для тетраэдрических анионов  $\text{Al}(\text{CH}_3)_4^-$  в поле катионов<sup>108</sup> в кристаллах  $\text{LiAl}(\text{CH}_3)_4$ . Кроме того, соединения  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3$  в твердом виде сравнительно легко сублимируются, что мало вероятно при наличии водородных связей.

\* 3 тетраэдрические  $sp^3$ -орбиты; вместо четвертой орбиты — две  $spd$ -орбиты с углом между ними 71°.

ТАБЛИЦА 10

Частоты колебаний М—Н-связи соединений  $\text{AlH}_3$  в кристаллическом состоянии,  $\text{см}^{-1}$ 

Комплекс	Частота колебаний	Ссылка на литературу	Комплекс	Частота колебаний	Ссылки на литературу
$\text{AlH}_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$	1748	9	$\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	1802	9
$\text{AlH}_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$	1762	16		1810	16
$\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH}$	1778	77	$\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$	1692	9
	1779	9, 13		1702	16
	1782	16	$\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	1724	16
$\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$	1783	9	$\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH} \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	1695	16
	1786	16	$\text{AlH}_3^*$	1592	9
				1600	16

\* С примесью  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 

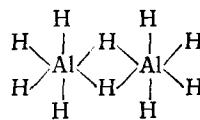
Наконец, ассоциация в бензольных растворах  $\text{AlH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и  $\text{AlH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  происходит, как полагают авторы<sup>31</sup>, скорее всего за счет связей Al—N—Al по аналогии с  $\text{BH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , где такое строение было установлено рентгенографически<sup>124</sup>.

Что касается строения комплексов в кристаллическом состоянии, то здесь, не считая  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , исследованного рентгенографически, остается еще много неясного: в табл. 10 приведены частоты Al—Н связей для ряда соединений.

Кристаллы  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$  состоят из индивидуальных молекул комплекса<sup>24</sup> без направленных связей между ними<sup>9, 16</sup>. Спектры кристаллов  $\text{LiH} \cdot \text{AlH}_3$  согласуются с ионной структурой, в которой узлы решетки заняты тетраэдрическими ионами  $\text{AlH}_4^-$  с распределенными между ними ионами  $\text{Li}^+$ <sup>77</sup>. Возможно, имеет место некоторое искажение правильной тетраэдрической формы аниона в поле катиона<sup>93</sup>, подобное наблюдаемому в кристаллах  $\text{LiAl}(\text{CH}_3)_4^{108}$  и ответственное за некоторое усложнение спектра, наблюдавшееся в более поздних исследованиях<sup>9</sup>. На основании сопоставления ИК спектров кристаллических гидridoалюминатов щелочных металлов авторы<sup>93</sup> считают, что такое искажение максимально у  $\text{LiAlH}_4$  и минимально у  $\text{CsAlH}_4$ , причем в первом случае симметрия снижается до  $C_{2v}$  за счет образования литием ковалентных связей с двумя водородами  $\text{AlH}_4^-$ . Структура  $\text{CsAlH}_4$  предполагается значительно более ионной, с сохранением тетраэдрического строения аниона. Для  $\text{AlH}_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$  предполагается цепная структура со связями Al—OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O—Al—OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O из тех соображений, что 1) соединение нерастворимо в инертных растворителях, 2) оно не плавится, 3) частоты колебаний близки к частотам 1:2-комплексов и 4) в спектре нет полосы 455  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей деформационным колебаниям диоксанового кольца и неактивной в ИК спектре при симметричной нагрузке молекулы диоксана<sup>16</sup>. Для  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  предполагается ассоциация за счет Н-мостиков, основания к чему по<sup>9, 16</sup> и их критика изложены выше. К критическим замечаниям следует добавить то, что ширина полос поглощения во всех приведенных в табл. 10 случаях, за исключением  $\text{AlH}_3$ , близка. Напротив, полоса поглощения  $\text{AlH}_3$  очень широка и не уступает по ширине соответствующим полосам в  $(\text{R}_2\text{AlH})_3$ <sup>118, 120</sup>.

Физико-химические свойства  $(\text{AlH}_3)_x$  также указывают на высокую степень его полимеризации, что обычно связывают с высоким координационным числом алюминия, равным 6<sup>9, 13, 119, 122</sup>, приводящим к образо-

ванию пространственной сетки за счет Н-мостиков, которую условно можно изобразить в виде фрагмента:

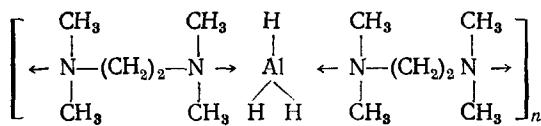


Частоты поглощения  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  и  $\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  с учетом того, что они содержат еще и координированный лиганд, лежат слишком высоко, а для  $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$  еще и очень близко к частоте поглощения в газе ( $1792 \text{ см}^{-1}$ )<sup>9, 26</sup>, чтобы давать повод предполагать образование Н-мостиков.

Таким образом, можно согласиться с авторами<sup>9, 16</sup> относительно полимеризации  $\text{AlH}_3$  за счет образования Н-мостиков и считать их существование по меньшей мере недоказанным во всех остальных комплексах  $\text{AlH}_3$ . Вопрос о структуре кристаллов  $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  и  $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH} \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$  остается практически полностью открытым.

Материал, приведенный в этом разделе, достаточно достоверно указывает на существование соединений алюминия с координационным числом 6, именно для  $(\text{AlH}_3)_x$ . Такое же число имеет Al и в ставших известными недавно комплексах  $\text{NaAlH}_6$ <sup>65, 91</sup> и  $\text{Li}_3\text{AlH}_6$ <sup>82</sup>. Считают также, что число 6 имеет место в растворах  $\text{AlH}_3 \cdot \text{MH}$  в тетрагидрофуране и диглиме и в жидкой смеси состава  $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH} + 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ , где полоса поглощения Al—Н смещается<sup>16</sup> до  $1674 \text{ см}^{-1}$ . Скорее всего, однако, оно не превышает 5. В этой связи интересно отметить удивительное сходство структуры спектров раствора  $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH}$  в ТГФ и газообразного  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$  (см. табл. 11).

Однако для комплексов  $\text{AlH}_3$  возможна полимеризация, когда входящий в комплекс лиганд является бидентатным. Полимерные структуры вполне обоснованно предполагаются<sup>10</sup> для комплексов  $\text{AlH}_3$  с диаминами<sup>10, 97</sup>. Так, в<sup>10</sup> для комплекса  $\text{AlH}_3$  с тетраметилэтилендиамином приводится структура с элементарной ячейкой, содержащей 8 димерных единиц:



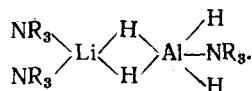
Высокие температуры плавления и сублимации таких комплексов и их термическая стойкость<sup>10, 37</sup> также подтверждают наличие полимерной структуры. Аналогичное строение имеет, вероятно, и комплекс  $\text{AlH}_3$  с триэтилендиамином<sup>38</sup>.

Полимеризация за счет лиганда предположена и для комплекса  $\text{AlH}_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ <sup>9, 16</sup>. Комплексам  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ <sup>36</sup>,  $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ <sup>88</sup>,  $\text{AlH}_3 \cdot \text{NaH} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ <sup>108</sup> и  $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH} \cdot 3\text{N}(\text{CH}_3)_3$ <sup>88</sup> приписывается строение на основе общих соображений и химических свойств. Считается, что в этих соединениях алюминий имеет координационное число 5, причем в первых трех комплексах лиганд координирован алюминием, а последний имеет структуру

ТАБЛИЦА 11

Спектр раствора  $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH}$  в тетрагидрофуране<sup>16</sup> и газообразного  $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ <sup>9, 26</sup>

$\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH}$ в тетрагидрофуране, $\text{cm}^{-1}$	Газообразный $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ , $\text{cm}^{-1}$
1674	1709
895	894
763	793
426	727
416	460



Установление полной структуры подобных соединений требует дальнейших исследований.

## V. ЭЛЕКТРОХИМИЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРИД АЛЮМИНИЯ

### I. Электропроводность растворов $\text{MAlH}_4$

Для выявления природы растворов гидридоалюминатов и для осуществления электрохимических синтезов необходимы сведения об электропроводности таких систем. Опубликованные данные весьма ограничены и противоречивы.

Растворы  $\text{LiAlH}_4$  в диэтиловом эфире имеют очень низкую электропроводность;  $\kappa$  одномолярного раствора при  $15^\circ$  составляет всего  $4,43 \pm 0,02 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ <sup>126</sup>,  $\kappa$  эфирных растворов  $\text{LiAlH}_4$  примерно в 2,5 раза меньше, чем для таких же растворов  $\text{LiClO}_4$ <sup>126</sup>. Отмечена также зависимость электропроводности растворов  $\text{LiAlH}_4$  от степени их чистоты<sup>127</sup>. Зависимость удельной электропроводности от концентрации  $\text{LiAlH}_4$  показана на рис. 1, кривая  $a$ <sup>127</sup> и согласуется по порядку величины с ре-

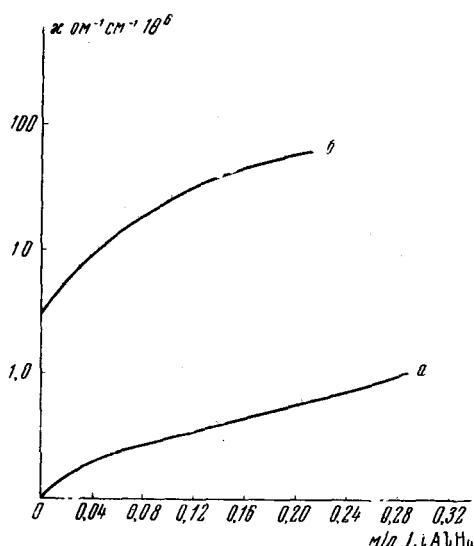


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности,  $\kappa$ ,  $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  от концентрации  $\text{LiAlH}_4$ .  $a$  — в чистом диэтиловом эфире,  $b$  — в диэтиловом эфире, содержащем  $\text{AlH}_3$  0,394 моль/л

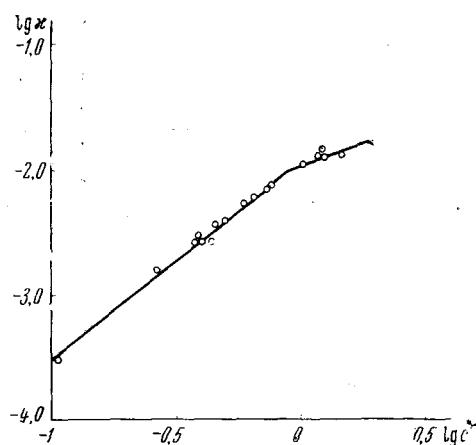


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности  $\kappa$ ,  $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  раствора  $\text{LiAlH}_4$  в тетрагидрофуране от концентрации  $c$ , моль/л

зультатами работы<sup>125</sup>, однако в работе<sup>126</sup>  $\kappa$  примерно на порядок меньше. Кривая  $b$  демонстрирует зависимость  $\kappa$  от концентрации  $\text{LiAlH}_4$  при одновременном присутствии  $\text{AlH}_3$ . В этом случае  $\kappa$  значительно выше аддитивной величины, подобно тому, как это имеет место в системах  $\text{MHAI}-\text{AlR}_3$ <sup>128</sup>. Интересно также, что электропроводности эфирных растворов  $\text{LiAlH}_4$  и  $\text{AlH}_3$  при одинаковых концентрациях близки по величине<sup>127</sup>.

В  $^{129}$  была измерена электропроводность растворов  $\text{LiAlH}_4$  в тетрагидрофуране в интервале концентрации 0,1—1,5 моль/л при  $t=25\pm 0,5^\circ$ . (рис. 2). Оказалось, что такие растворы вполне стабильны, даже в контакте с платиновыми электродами.

Зависимость молярной электропроводности от концентрации (рис. 3) не отвечает закону разведения Освальда для слабых электролитов.

Растворы  $\text{NaAlH}_4$  в тетрагидрофуране также имеют высокую электропроводность:  $\kappa \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при  $c=3 \text{ моль/л}$  и  $40^\circ$  ( $\kappa 1 \text{ моль/дм}^3$  раствора  $\text{KCl}$  в воде равна  $1,10 \cdot 10^{-1} \text{ ом}^{-1}$  при  $25^\circ$ <sup>130</sup>).

Электропроводность растворов в тетрагидрофуране значительно пре-  
восходит электропроводность растворов в диэтиловом эфире. Это объяс-  
няется, вероятно, тем, что последний является более слабым комплек-  
сообразователем, чем тетрагидрофуран по отношению к  $\text{MAIH}_4$ , хотя некоторое влияние может оказаться и несколько большая диэлектрическая по-  
стоянная тетрагидрофурана (7,87) по сравнению с соответствующей величиной для диэтилового эфира (4,34). Однако степень диссоциации  $\text{LiAlH}_4$  даже в тетрагидрофуране все же невелика и составляет 1—10%, что можно оценить по эбуллиоскопическому значению молекулярного веса  $38\pm 1$  (рассчитанное значение 38)<sup>83</sup> и величине  $\kappa$ , если сделать разумные пред-  
положения о подвижности ионов в тетрагидрофуране.

Большинство авторов предполагает, что  $\text{LiAlH}_4$  в диэтиловом эфире диссоции-  
рует на  $\text{Li}^+$  и  $\text{AlH}_4^-$ <sup>40, 125, 126, 131</sup>.

Однако такая схема вряд ли справедлива для растворов в тетрагидрофуране. Аномальная зависимость молярной электропроводности  $^{129}$   $\text{LiAlH}_4$  от концентрации \* может объясняться сложным взаимодействием частиц растворенного вещества между собой<sup>132, 133</sup> или с растворителем. Предположение о возникновении сложных соединений, вероятно с участием растворителя, подтверждается и тем, что электропроводность разбавленных растворов  $\text{LiAlH}_4$  в тетрагидрофуране имеет отрицательный температурный коэффициент<sup>129</sup>, что можно связать с разрушением образующихся соединений при повышении температуры. При высоких концентрациях гидridoалюмината лития в тетрагидрофуране температурный коэффициент электропроводности больше нуля<sup>129</sup>. Возможно что в этом случае увеличение электролитической диссоциации комплексов с ростом температуры превышает влияние распада комплексов на компоненты. Некоторые авторы на основании того, что восстановление ковалентных хлоридов ( $\text{PCl}_3$ ,  $\text{BCl}_3$  и др.) гидridoалюминатом лития идет только в присутствии донорных растворителей, считают возможным дальнейшую диссоциацию<sup>82, 125</sup>  $\text{AlH}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^- + \text{AlH}_3$ . При этом

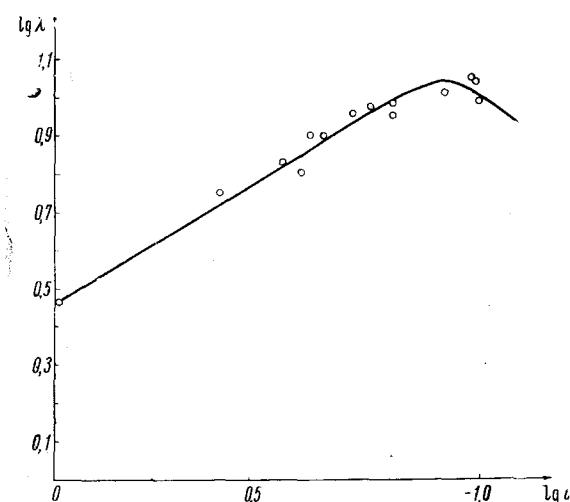


Рис. 3. Зависимость молярной электропроводности  $\lambda$ ,  $\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-2}/\text{моль}$  раствора  $\text{LiAlH}_4$  в тетрагидрофуране от концентрации  $c$ , моль/л

\* Рост молярной электропроводности при увеличении концентрации наблюдается также в растворах  $\text{NaAlR}_4$  в диэтиловом эфире ( $R=\text{алкил}$ )<sup>84</sup>.

роль донора состоит в сдвиге приведенного равновесия вправо за счет связывания  $\text{AlH}_3$  в комплекс. Высказано также предположение о возможности существования в эфирных растворах  $\text{LiAlH}_4$  катионов  $\text{AlH}_2^+$ <sup>82, 134</sup>, что, очевидно, можно связать с дальнейшей диссоциацией:  $2\text{AlH}_3 \rightleftharpoons \text{AlH}_2^+ + \text{AlH}_4^-$ . Схема распада  $\text{AlH}_4^-$  с сбразованием  $\text{H}^-$  и  $\text{AlH}_3$  кажется маловероятной в энергетическом отношении, хотя приведенная диссоциация  $\text{AlH}_3$  в эфире сама по себе, по-видимому, имеет место<sup>3</sup>. Последнее подтверждается проводимостью эфирных растворов  $\text{AlH}_3$  (для  $\sim 0,4$  моль/л  $\kappa = 3 \cdot 10^{-6}$  ом<sup>-1</sup> см<sup>-1</sup>)<sup>127</sup>. По соображениям, изложенным в применении к соединениям  $\text{MAIR}_4$  (R=алкил или галоид)<sup>3</sup>, следует, по-видимому, принять, что диссоциация  $\text{LiAlH}_4$  до иона  $\text{H}^-$  не происходит. Диссоциация с образованием  $\text{H}^-$  иона отрицается и в работе<sup>135</sup>, где восстанавливающим агентом считают ион  $\text{AlH}_4^-$ . Увеличение же восстановительной способности  $\text{LiAlH}_4$  под влиянием донорных растворителей следует, по-видимому, связывать с образованием комплексов  $\text{LiAlH}_4$  являющихся более активными восстановителями.

Анионы  $\text{AlH}_4^-$  в эфирном растворе  $\text{LiAlH}_4$  вероятно сольватированы лишь в слабой степени. Это находится в соответствии с непрочностью эфирных комплексов  $\text{LiAlH}_4$  (табл. 4) и с относительно большими размерами  $\text{AlH}_4^-$  иона<sup>40</sup> ( $r=2,45$  Å, рассчитан из расстояния  $\text{Al}-\text{H}=1,66$  Å), а также с отсутствием изменения ширины и положения полос поглощения ионов  $\text{AlH}_4^-$  в спектрах при изменении концентрации растворов<sup>77, 110</sup>. Ионы  $\text{Li}^+$  в эфирном растворе  $\text{LiAlH}_4$  полагают сильно сольватированными<sup>53</sup>. Это согласуется с ослаблением для растворов полосы поглощения в спектрах комбинационного рассеяния, соответствующей CO-группе эфира<sup>77</sup>.

Существенное превышение аддитивной величины в значениях электропроводности эфирных растворов  $\text{LiAlH}_4$  в смеси с  $\text{AlH}_3$  (рис. 1) указывает на образование в таких растворах ионов иной природы, чем могут дать  $\text{LiAlH}_4$  и  $\text{AlH}_3$  порознь. В согласии с вышеизложенным<sup>3, 136</sup> и по аналогии с наблюдаемым в системах  $\text{MAl}-\text{AlR}_3$  в этом случае вполне естественно предположение об образовании комплексов  $\text{LiAlH}_4 \cdot n\text{AlH}_3$  или полигидridoалюминатов, в частности, гентагидридодиалюмината лития  $\text{LiAl}_2\text{H}_7$ . Диссоциация таких комплексов должна приводить к образованию полигидридодиалюминат-ионов:



причем в виду больших размеров анионов степень диссоциации и, следовательно, электропроводность должны превышать соответственные значения для  $\text{LiAlH}_4$  и  $\text{AlH}_3^*$ .

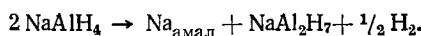
Относительно высокие значения электропроводности для комплексов  $\text{LiAlH}_4 \cdot n\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  ( $n=2-4$ ) и рост проводимости с увеличением числа молекул лигандов<sup>(69, табл. 4)</sup> также говорят в пользу предположения об образовании  $\text{LiAlH}_4 \cdot n\text{AlH}_3$  в смесях  $\text{LiAlH}_4$  и  $\text{AlH}_3$ .

\* После написания обзора нам стало известно, что Г. Шрауцером (диссертация, Мюнхен, 1956) было установлено увеличение молярной электропроводности растворов гидridoалюминатов щелочных металлов в тетрагидрофуране с ростом концентрации и превышение электропроводности растворов  $\text{LiAlH}_4$  в тетрагидрофуране аналогичной величины для раствора в диэтиловом эфире. Шрауцер также считает возможной схему диссоциации



## 2. Электродные процессы

В патенте Клазена<sup>6</sup> рассматривается электролиз растворов  $\text{NaAlH}_4$  и  $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$  в тетрагидрофуане. В качестве катода авторы использовали ртуть, анод — алюминиевый стержень. При электролизе на катоде образовалась амальгама Na, в растворе накапливался  $\text{AlH}_3$ , а на аноде (по данным автора) выделялся  $\text{H}_2$  по суммарной реакции  $\text{NaAlH}_4 \rightarrow \text{Na}_{\text{амал}} + \text{AlH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2$ . Автор<sup>6</sup> предполагает, что накопление  $\text{AlH}_3$  в растворе сопровождалось образованием комплекса  $\text{NaAl}_2\text{H}_7$ :



После насыщения электролита продуктами электролиза из раствора начинает выпадать «чистый»  $\text{AlH}_3$ . Под термином «чистый» автор, по-видимому, подразумевает  $\text{AlH}_3$ , свободный от примесей хлоридов, в отличие от гидрида, получаемого химическим способом<sup>12</sup>. Что же касается получения несolvатированного  $\text{AlH}_3$  данным способом, то, как это видно из ранее приведенных данных, полностью освободить гидрид от растворителя невозможно. Поэтому, с этой точки зрения, подобный электрохимический процесс не имеет никаких преимуществ по сравнению с обычным химическим синтезом.

Недавно были опубликованы данные по электролизу раствора  $\text{NaAlH}_4$  в тетрагидрофуране<sup>137</sup>. В качестве анодов использовался ряд различных металлов и низкоомные Ge и Si *p*-типа, катодом служила платина (табл. 12).

ТАБЛИЦА 12

Поведение ряда анодов в  $\text{NaAlH}_4 + \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

Анод	Плотность тока, $\text{mA/cm}^2$	Выход по току металла, %	Наличие газовыделения
Mg	9	70	+
Ga	15	100	—
Si	15	124 ( $\text{Si}^{14+}$ )	—
Ge	10—18	13	+
Na	10	не определялся	—
Pt, Cu, Hg, Zn	15—22	0	+

Даже из чисто качественного рассмотрения анодного растворения металлов видно, что существует резкое различие не только между «благородными» и сильно электроотрицательными металлами, но и между последними, как, например, в случае Mg и Zn. Существование «свободных» ионов поливалентных металлов в растворе маловероятно, поскольку они склонны к комплексообразованию. Кроме того, если предположить, что первоначальным электродным актом является разряд ионов  $\text{AlH}_3$  — или молекулы  $\text{NaAlH}_4$ , то выделяющийся при этом атомарный водород может образовывать гидриды с металлом электрода. Поэтому существует определенная вероятность того, что в процессе анодного растворения металлов будут образовываться гидриды или гидридоалюминаты соответствующих металлов. В связи с этим интересно сопоставить некоторые свойства этих соединений со способностью соответствующих металлов растворяться при анодной поляризации в растворах  $\text{NaAlH}_4$  или  $\text{LiAlH}_4$  в простых эфирах (табл. 13)<sup>134</sup>.

ТАБЛИЦА 13

## Свойства гидридов и гидридоалюминатов некоторых элементов

Элемент	$M(AlH_4)_n$	Температура разлож., °C	Растворимость в $(C_2H_4)_2O^*$	$MH_n$	Температура разлож., °C	Растворимость в $(C_2H_4)_2O$
Mg	$Mg(AlH_4)_2$	~140	+	$MgH_2$	>200	+
Ga	$Ga(AlH_4)_3$	0	+	$GaH_3$	>35	+
Al				$AlH_3$		+
Be	$Be(AlH_4)_2$	>комн.	+	$BeH_2$ или $BeH_2 \cdot LiH$	>комн.	-
Si				$SiH_4$		
Ge				$GeH_4$		
Cu				$CuH$	>60	-
Hg				$HgH_2$	-125	-
Zn				$ZnH_2$	90	-
Ag	$Ag AlH_4$	-50	-			
Cd				$CdH_2$	-20	-
In	$In(AlH_4)_3$	>-40	-	$InH_3$	80	-
Sn	$Sn(AlH_4)_4$	-40	-	$SnH_4$		-

\* + растворим  
— нерастворим

По аналогии с данными по растворимости гидридоалюминатов Na и Li можно предположить, что гидридоалюминаты Mg, Ga, Be растворимы и в тетрагидрофуране. Гидриды Si и Ge являются газами, и если имеют растворимость в эфирах, то незначительную. Гидрид Na нерастворим, однако хорошо растворим  $NaAlH_4$ . Если теперь сопоставить эти данные с табл. 12 по электролизу, то видно, что анодно растворяются те металлы, гидриды или гидридоалюминаты которых растворимы в данном растворителе. В случае Ge продукты анодного растворения могут удаляться в виде газов. В случае Si вопрос остается неясным, поскольку в процессе электролиза выделяется мало газа, а на поверхности образуется пленка краснобурого цвета, которая на воздухе быстро белеет и осыпается, обнажая гладкую поверхность травления. Таким образом, если выдвинутое предположение о связи анодного растворения металлов с растворимостью их гидридов или гидридоалюминатов верно, то можно ожидать, что в данном электролите будут растворимы не только перечисленные металлы, но и Be и Al. Последнее противоречит данным Клазена<sup>6</sup>, который не наблюдал анодного растворения Al. Однако следует отметить, что автор патента не проводил измерений выхода по току металла, а газовыделение, во-первых, легко спутать с кипением растворителя у поверхности электрода и, во-вторых, газовыделение обычно наблюдается в начале электролиза в процессе разрушения поверхностной окисной пленки металла.

На основании изложенного процесс для растворимых анодов с определенной степенью достоверности можно описать уравнением:  $M + nAlH_4^- - ne \rightarrow nAlH_3 + MH_n$ , где M — металл анода. Следует отметить, что конечными продуктами анодной реакции могут быть не только гидриды, но и  $M(AlH_4)_n$ . Вероятность образования последнего зависит от его физико-химических свойств.

На нерастворимых анодах в процессе электролиза наблюдается обильное газовыделение, что свидетельствует о разряде гидридных ионов (молекул). Поэтому в этом случае анодный процесс представ-

ляется более простым и его можно описать уравнением:  $\text{AlH}_4^- - e \rightarrow \text{AlH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2$ .

Рассмотренные здесь электролиты являются весьма сложными. Поэтому, несмотря на экспериментальные трудности, необходимо дальнейшее накопление фактического материала, поскольку механизм реакции может резко изменяться в зависимости от природы материала анода. Помимо этого, изучение кинетики на нерастворимых анодах может дать интересный материал по перенапряжению водорода при разряде гидридных ионов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. D. C. Bardwell, J. Am. Chem. Soc., **44**, 2499 (1922).
2. K. Ziegler, H. Lehmkühl, E. Lindner, Ber. **92**, 2320 (1959).
3. Ю. М. Кесслер, Н. М. Аллатова, О. Р. Осипов, Усп. химии, **33**, 261 (1964).
4. T. Hayashi, T. Ishida, Bull. Univ. Osaka Prefecture, Ser. A, **7**, 43 (1959).
5. Такэда, Кипдзоку, **29**, 923, (1959), перев. ВИНИТИ, 1651/0, М., 1961.
6. Пат. ФРГ 1141623 (1962); C. A., **58**, 6457i; (1963).
7. E. C. Ashby, Adv. in Inorg. Radiochem., **8**, 183 (1966).
8. P. Breisacher, B. Siegel, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5053 (1964); **87**, 4255 (1965).
9. H. Roszinski, R. Dautel, Ztschr. phys. Chem. (Frankfurt), **36**, 26 (1963).
10. N. R. Fetter, D. W. Moore, Can. J. Chem., **42**, 885 (1964).
11. G. Barbaras, G. D. Barbaras, A. E. Finholt, H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **70**, 877 (1948).
12. A. E. Finholt, A. C. Bond, мл., H. I. Schlesinger, J. Am. Chem. Soc., **69**, 1199 (1947).
13. E. Wiberg, Angew. Chem., **65**, 16 (1953).
14. E. Wiberg, R. Usón, Rev. acad. ciens. exact. fis. quim y nat., Zaragoza, **10**, 35 (1955); C. A., **52**, 12634g (1958).
15. В. И. Михеева, Е. М. Феднева, З. Л. Шниткова, Ж. неорг. химии, **1**, 2240 (1956).
16. R. Dautel, W. Zeil, Ztschr. Elektrochem., **64**, 1234 (1960).
17. H. I. Schlesinger, A. E. Finholt, Ам. пат. 2.567.972 (1951); C. A., **46**, 2762f (1952).
18. E. Wiberg, W. Gösele, Naturforsch., **11b**, 485 (1956).
19. R. Dautel, W. Zeil, Ztschr. Elektrochem., **62**, 1139 (1958).
20. W. Zeil, R. Dautel, W. Honsberg, Там же, **60**, 1131 (1956).
21. Е. Я. Горенбейн, Г. Г. Русин, Ж. неорг. химии, **10**, 458 (1965).
22. Е. Я. Горенбейн, Г. Г. Русин, А. Г. Безнис, Там же, **11**, 571 (1966).
23. E. Wiberg, H. Graf, F. Usón, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **272**, 221 (1953).
24. C. W. Heitsch, C. E. Nordman, R. W. Parry, Inorg. Chem., **2**, 508 (1963).
25. E. Wiberg, H. Graf, M. Schmidt, R. Usón, Naturforsch., **7b**, 578 (1952).
26. G. W. Fraser, N. N. Greenwood, B. P. Straughan, J. Chem. Soc., **1963**, 3742.
27. J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., **83**, 535 (1961).
28. C. W. Heitsch, Nature, **195**, 995 (1962).
29. J. K. Ruff, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1798 (1961).
30. F. M. Peters, B. Bartocha, A. J. Bilbo, Can. J. Chem., **41**, 1051 (1963).
31. J. K. Ruff, M. F. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2141 (1960).
32. E. Wiberg, A. May, Naturforsch., **10b**, 234 (1955).
33. E. Wiberg, A. May, Там же, **10b**, 239 (1955).
34. E. Wiberg, A. May, Там же, **10b**, 230 (1955).
35. E. Wiberg, A. May, Там же, **10b**, 229 (1955).
36. E. Wiberg, A. May, Там же, **10b**, 236 (1955).
37. J. M. Davidson, T. Wartik, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5506 (1960); Angew. Chem., **73**, 174 (1961).
38. E. C. Ashby, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1882 (1964).
39. N. R. Fetter, B. Bartocha, Can. J. Chem., **39**, 2001 (1961).
40. D. M. S. Wheeler, J. W. Huffman, Experientia, **16**, 516 (1960).
41. E. Wiberg, R. Bauer, M. Schmidt, R. Usón, Naturforsch., **6b**, 393 (1951).
42. E. Wiberg, Пат. ФРГ 893339 (1953); C. A., **52**, 11371b (1958).
43. J. Mahé, J. Rollet, A. Willemart, Bull. soc. chim. France, **16**, 481 (1949).
44. В. И. Михеева, М. С. Селивокина, В. В. Леонова, Ж. неорг. химии, **4**, 2436, 2705 (1959).

45. E. Wiberg, M. Schmidt, *Ztschr. Naturforsch.*, **7b**, 59 (1952); Пат. ФРГ 893789 (1953); С. А., **52**, 11872i (1958).
46. Англ. пат. 707851 (1954); С. А., **48**, 13181c (1954).
47. O. E. Schultz, J. Schnakenburger, Пат. ФРГ 1086217 (1957); С. А., **56**, 3121a (1962).
48. J. Vit, V. Prochazka, F. Petru, *Chem. prumysl.*, **10**, 183 (1960).
49. A. E. Finholt, G. D. Barbargas, G. K. Barbargas, G. Urry, T. Wartik, H. I. Schlesinger, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 317 (1955).
50. Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 2246.
51. Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, ЖХХ, **32**, 689 (1962).
52. H. Jenkner, *Chem. Ztg.*, **85**, 264 (1961).
53. В. Г. Браун, Органические реакции, под ред. Р. Адамса, т. 6, ИЛ, М., 1953, стр. 409.
54. R. F. Nickerson, U. S. Atomic Energy Comm. UCRL-8089, 93 pp (1957).
55. Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, О. Ю. Охлобыстин, Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 100.
56. K. Ziegler, H. Gellert, H. Lehmkohl, W. Pfohl, K. Zosel, *Lieb. Ann.*, **629**, 1 (1960).
57. А. Ф. Жигач, А. Ф. Попов, Л. Д. Вишневский, Л. М. Антипов, Хим. пром., **1962**, 24.
58. H. Clasen, *Angew. Chem.*, **73**, 322 (1961).
59. E. C. Ashby, Франц. пат. 1235680 (1958); *Chem. a. Ind.*, **1962**, 208.
60. E. C. Ashby, G. J. Brendel, H. E. Redman, *Inorg. Chem.*, **2**, 499 (1963).
61. M. D. Vanus, Ам. пат. 3112989 (1963); С. А., **60**, 5107h (1964).
62. Англ. пат. 910133 (1962); С. А., **58**, 7636h (1963).
63. J. C. Powers, Ам. пат. 3119651 (1964); С. А., **60**, 10259h (1964).
64. M. D. Vanus, Ам. пат. 3124417 (1964); С. А., **60**, 1418a (1964).
65. Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, ДАН, **145**, 793 (1962).
66. H. R. Watson, *Chem. a. Ind.*, **1964**, 665.
67. *Chem. Eng. News*, **39**, 57 (1961).
68. A. P. Giriatis, Ам. пат. 3030400 (1962); С. А., **57**, 13801h (1962).
69. P. Kobetz, W. E. Becker, Q. C. Pinkerton, J. B. Нопеускотт, *Inorg. Chem.*, **2**, 859 (1963).
70. S. M. Blitzer, A. P. Giriatis, J. R. Lietz, Ам. пат. 3098706 (1963); С. А., **60**, 226b (1964).
71. Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 644.
72. M. B. Smith, G. E. Bass, *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 342 (1963).
73. Англ. пат. 905985 (1962); С. А., **58**, 2180h (1963).
74. Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, Изв. АН СССР, ОХН, **1962**, 1146.
75. Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, Ж. неорг. химии, **11**, 977 (1966).
76. S. C. Chattooray, C. A. Hollingsworth, D. H. McDaniel, G. B. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 101 (1962).
77. L. D'Or, J. Fugier, *Bull. Soc. Roy. Sci., de Liege*, **25**, 14 (1956).
78. H. Gilman, T. N. Goreau, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2939 (1951).
79. Л. И. Захаркин, Д. Н. Маслин, В. В. Гавриленко, Изв. АН СССР, ОХН, **1964**, 561.
80. E. Bernatek, *Acta chem. Scand.*, **8**, 874 (1954).
81. *Angew. Chem.*, **75**, 450 (1963).
82. В. Мичович, М. Михайлович, Алюмогидрид лития и его применение в органической химии, ИЛ, М., 1957.
83. E. Wiberg, H. Nöth, R. Usón, *Naturforsch.*, **11b**, 487 (1956).
84. M. C. Day, H. M. Barnes, A. J. Cox, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2595 (1964).
85. G. C. Robinson, Ам. пат. 3180700 (1965); С. А., **63**, 3927a (1965).
86. Пат. ФРГ 944188 (1956); С. А., **52**, 19042c (1958).
87. L. V. Guild, C. A. Hollingsworth, D. H. McDaniel, S. K. Podder, *Inorg. Chem.*, **1**, 921 (1962).
88. E. Wiberg, H. Nöth, R. Usón, *Naturforsch.*, **11b**, 486 (1956).
89. K. Weiss, C. I. Marsel, U. S. Dept. Com. Office Tech. Serv., AD 274499, 58 pp (1961); С. А., **59**, 6425a (1963).
90. Англ. пат. 840572 (1958); С. А., **56**, 4366c (1962).
91. В. В. Гавриленко, Г. А. Егоренко, Л. М. Антипов, Л. И. Захаркин, Ж. неорг. химии, **12**, 610 (1967); Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, Л. М. Антипов, Ю. Т. Стручков, Ж. неорг. химии, **12**, 1148 (1967).
92. R. Ehrlich, A. R. Young, II, G. Rice, J. Dvorok, R. Shapiro, H. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 858 (1966).
93. Т. Г. Адикс, В. В. Гавриленко, Л. И. Захаркин, Л. А. Игнатьева, Прикл. спектроскопия, **6**, 806 (1967).
94. F. Klanberg, A. W. Kollscheitter, *Ber.*, **94**, 781 (1961).
95. W. E. Gagneg, E. W. Haycock, *Proc. Roy. Soc.*, **211**, 335 (1952).

96. В. И. Михеева, М. С. Селивохина, О. Н. Крюкова, ДАН, **109**, 541 (1956).
97. J. Block, A. P. Gray, Inorg. Chem., **4**, 304 (1965).
98. Т. Н. Дымова, Н. Г. Елисеева, М. С. Селивохина, ДАН, **148**, 589 (1963).
99. Т. Н. Дымова, М. С. Селивохина, Н. Г. Елисеева, ДАН, **153**, 1330 (1963).
100. A. E. Finholt, E. C. Jacobson, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3943 (1952).
101. R. W. Bragdon, Ам. пат. 2656243 (1953); С. А., **48**, 2995g (1954); Ам. пат. 2680059 (1953); С. А., **48**, 11740 f (1954).
102. R. M. Adams, Chem. Eng. News, **31**, 2334 (1953).
103. Там же, **29**, 3042 (1951).
104. W. J. Bailey, F. Marktschafel, J. Org. Chem., **25**, 1797 (1960).
105. B. E. Legetter, U. S. Diner, R. K. Brown, Can. J. Chem., **42**, 2113 (1964).
106. C. W. Heitsch, R. N. Kniselly, Spectrochim. Acta, **19**, 1385 (1963).
107. R. L. Gertis, Univ. Microfilms, Order N 64—6063, 86 pp, Dissertation Abstr., **25**, 88 (1964).
108. K. Mach, J. Organometal. Chem., **2**, 410 (1964).
109. N. C. Baenziger, Acta Cryst., **4**, 216 (1951).
110. E. R. Lippincott, J. Chem. Phys., **17**, 1351 (1949).
111. D. A. Brown, J. Chem. Phys., **29**, 451 (1958).
112. L. A. Woodward, H. L. Robertz, Trans. Faraday Soc., **52**, 1458 (1956).
113. R. J. Gillespie, J. Chem. Soc., **1952**, 1002.
114. R. Ehrlich, A. R. Young, B. M. Lichstein, D. D. Perry, Inorg. Chem., **2**, 650 (1963).
115. G. Schomburg, E. G. Hoffman, Ztschr. Elektrochem., **61**, 1110 (1957).
116. I. R. Beattie, T. Gilson, J. Chem. Soc., **1964**, 3528.
117. E. Bonitz, Ber., **88**, 751 (1955).
118. E. G. Hoffman, G. Schomburg, Ztschr. Elektrochem., **61**, 1101 (1957).
119. H. C. Longuet-Higgins, J. Chem. Soc., **1946**, 139.
120. H. W. Schröter, E. G. Hoffman, Ber., **68**, 627 (1964).
121. H. Ulich, W. Nespiral, Ztschr. angew. Chem., **44**, 750 (1931).
122. J. W. Smith, Science Progress, **35**, 515 (1947).
123. O. Iamamoto, I. Iamada, Tokyo Kogyo Shikensho Hokoky, **59**, 480 (1964).
124. M. Trefonas, W. N. Lipscomb, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4435 (1959).
125. N. L. Paddock, Nature, **167**, 1070 (1951).
126. G. Jander, K. Kraifczyk, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **283**, 217 (1956).
127. G. G. Evans, J. K. Kennedy, мл., F. P. Del Greco, J. Inorg. Nucl. Chem., **4**, 40 (1957).
128. K. Ziegler, R. Köster, H. Lehmkühl, K. Reinert, Lieb. Ann., **629**, 33 (1960).
129. Н. М. Алпатова, О. Р. Осипов, Ю. М. Кесслер, Электрохимия, **3**, 102 (1967).
130. С. Глесстон, Введение в электрохимию, ИЛ, М., 1951.
131. N. I. Paddock, Chem.a. Ind., **1953**, 63.
132. R. M. Fuoss, F. Accascina, Electrolytic Conductance, Interscience Publ., Ing., N.-Y., Interscience Publ., Ltd., London, 1959.
133. А. Сухотин, Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, Госхимиздат, Л., 1959.
134. Н. Гейлорд, Восстановление комплексными гидридами металлов, ИЛ, М., 1959.
135. L. W. Trewoon, W. G. Brown, J. Am. Chem. Soc., **71**, 1675 (1949).
136. H. Nöth, Англ. пат. 820513 (1959); С. А., **54**, 3885b (1960).
137. О. Р. Осипов, Н. М. Алпатова, Ю. М. Кесслер, Электрохимия, **2**, 984 (1966).

Институт электрохимии

АН СССР

Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова  
АН СССР, Москва