

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 $AlH_3 \cdot nL$ * | 217 |
| III. Гидридоалюминаты щелочных металлов $MAIH_4$ и их комплексы $MAIH_4 \cdot nL$ | 221 |
| 1. Методы синтеза $MAIH_4$ | 221 |
| 2. Растворимость и комплексообразование | 223 |
| 3. Некоторые реакции гидридоалюминатов | 226 |
| IV. Строение комплексов $AlH_3 \cdot nL$ и $MAIH_4 \cdot nL$ | 227 |
| V. Электрохимия систем, содержащих гидрид алюминия | 238 |
| 1. Электропроводность растворов $MAIH_4$ | 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 H^+ — изучен достаточно полно. При исследовании анодного процесса достаточно оперировать с разрядом анионов типа $(M^{+m}H_n)^{-n+m}$, которые именно и существуют в неводных растворах. Поскольку энергия связи 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 в отсутствие растворимости — порядок прочности связи атомарного или молекулярного водорода с его поверхностью. Интерес к процессу разряда гидридного водорода, наблюдавшемуся впервые в работе¹ для расплава CaH_2 в эвтектике $LiCl-KCl$, а для неводных растворов — Циглером², побудил нас выделить AlH_3 и его комплексы типа $MAIH_4$ в отдельную группу из класса соединений $MAIR'_nR''_{4-n}$, электрохимические свойства которых были рассмотрены ранее³. 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 Al^{**} ,

* Обозначения в тексте: L — лиганд, M — металл, R — алкил, галоид или водород, NR_3 — третичный амин, Hal — галоид, μ — дипольный момент молекулы в единицах Дебая, $t_{кип}$, t — температуры кипения и плавления, к. ч. — координационное число, κ — удельная электропроводность $ом^{-1}см^{-1}$. Для обозначения тепловых эффектов применена термохимическая система знаков.

** Обзор работ Бреннера и сотрудников по электроосаждению алюминия из гидридных растворов приведен в³, см. также^{4,5}.

так и для получения растворов гидрида алюминия⁶, химический синтез которого довольно сложен.

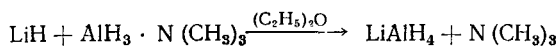
При анодном разряде иона AlH_4^- должны образовываться AlH_3 и H_2 . Дальнейшее поведение AlH_3 и его влияние на кинетику анодного процесса зависит от взаимодействия AlH_3 с компонентами раствора, т. е. от характера комплексообразования. Поэтому мы начинаем с рассмотрения свойств комплексов AlH_3 . Гидридоалюминаты* формально следует рассматривать как комплексы $\text{AlH}_3 \cdot \text{MH}$. Однако они обладают рядом характерных отличий от комплексов 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 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 $\text{AlH}_3 \cdot n\text{L}$

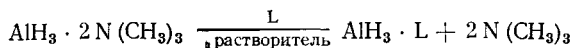
В индивидуальном состоянии в твердой фазе AlH_3 ** известен только в виде полимера. $(\text{AlH}_3)_x$ — белое не летучее вещество, обычно несвободное от диэтилового эфира. Гидрид алюминия нерастворим в инертных растворителях, однако растворим с образованием комплексов и деполимеризацией в тетрагидрофуране, диоксане, триэтиламин⁹, диаминах¹⁰, метилцеллосольве¹¹. Эфирный раствор AlH_3 полученный из LiAlH_4 и AlCl_3 по методу¹², нестабилен***, при стоянии из него выпадает содержащий эфир полимер $(\text{AlH}_3)_x$ ^{9, 14–16}, состав которого зависит от условий выделения^{9, 12, 15, 17}.

В табл. 1**** приводятся методы получения и доказательства существования, а также некоторые свойства комплексов AlH_3 . Значительная часть комплексов существуют только при низких температурах, выше которых начинается химическая реакция между AlH_3 и лигандом.

В зависимости от прочности связи лигандов с AlH_3 можно одни лиганды вытеснить другими с образованием более прочных комплексов, например NaNH_2 , LiH и CaH_2 вытесняют $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ из его комплексов с AlH_3 ²⁷ по реакции типа:



NNN'N'-тетраметилэтилендиамин (L), взятый в избытке, оказывает аналогичное действие³⁷:



Такие же реакции протекают и с NNN'N'-тетраметилпропандиамин¹⁰ и триметилгидразином³⁹.

* К сожалению, часто (например, в обзоре⁷, вышедшем после сдачи в печать данной статьи), пользуются устаревшей терминологией.

** В газовой фазе при низком давлении удалось получить мономер AlH_3 и димер Al_2H_6 при испарении алюминия с вольфрамовой проволоки в вакуумную систему с частично диссоциированным водородом⁸.

*** Для гидридогалогенидов алюминия известны более стойкие, чем для AlH_3 , эфиры, например $\text{AlHCl}_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $\text{AlHBr}_2 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ¹³.

**** 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, P_d — давление диссоциации, комп. — компоненты, смеш. — смешение, экстр. — экстракция. Остальные обозначения понятны из текста.

ТАБЛИЦА 1

Комплексы гидрида алюминия

| Система | Комплекс, получение или метод обнаружения | Свойства |
|----------------------------------|---|--|
| AlH_3 — тетрагидрофуран | $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}^*$, 1) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ вак. из р-ра AlH_3 в $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ при -45° ¹⁸ 2) ИК спектр ¹⁹ и ЯМР ¹⁸ в р-ре 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° (тензим. изм.) ¹⁸ $\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 1) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ вак. из р-ра AlH_3 в $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ при $t_{\text{комн.}}$ ^{9,20} 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° ¹⁸ | Устойчив при $t_{\text{комн.}}$ лишь в р-ре в $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ⁹ $R_d = 6$ мм рт. ст., -5° ; 15 мм рт. ст., $+20^\circ$ ¹⁸ Бел. крист. в-во, $t_{\text{пл}} = 56-57^\circ$ ^{16,20} , р-мо в э., ТГФ, д., б., циклогексане, изооктане ¹⁸ |
| 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 ¹⁹ и ИК спектр ^{9,16} 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 AlH_3 в $\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ ^{9,16} | Бел. крист. в-во, не плавится, р-мо в ТГФ, д., нер-мо в б. ¹⁶ |
| AlH_3 — триметиламин | $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$, 1) Обработка амином продуктов реакции в тлеющем разряде: $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 + n\text{H}_2 \rightarrow \text{Al}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}_n + n\text{CH}_4$ ¹³ , 2) $\text{N}(\text{CH}_3)_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ вак. из р-ра AlH_3^{**} и амина в э. при соотн. комп. 1:2 или изб. амина ^{9,16,23,24} . Очистка субл. ^{23,25} или экстр. б. ¹⁶ ; 3) конденсация амина на $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ²⁶ ; 4) тензим. титрование $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ газообр. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ²⁷ $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ *** 1) э. вак. из р-ра AlH_3 и $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ в э. при эквимоляр. соотн. комп. или изб. AlH_3 . Очистка субл. ^{9,16,23} или экстр. ^{9,16} ; 2) метод Раффа ^{25,31} $\text{LiAlH}_4 + \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{HCl} \xrightarrow[\text{э.}]{t_{\text{комн.}}} \text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{LiCl} + \text{H}_2$, э. вак., субл. комплекса. $\text{AlD}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$, метод Раффа ³¹ , см. выше $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, метод Раффа ³¹ , см. выше | Бел. крист. в-во, $t_{\text{пл}} = 94-95^\circ$ ^{16,23} , р-мо в э., ТГФ, б., циклогексане, изооктане ^{16,23} . Субл. неочищ. в-ва $30-40^\circ$, 1 мм рт. ст. ²³ или при $t_{\text{комн.}}$ ²⁴ . При $t_{\text{комн.}}$ устойчиво в крист. и в р-ре, в газе диссоц. ^{9,13,26,28} $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3 \rightleftharpoons \text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{N}(\text{CH}_3)_3$. Бел. крист. в-во, $t_{\text{пл}} = 74-76^\circ$ ^{16,23,26,29} , р-мо в э., ТГФ, б., д., циклогексане, изооктане ^{16,23} , $R_d = 2-3$ мм рт. ст. ²⁶ субл. неочищ. в-ва $35-40^\circ$, в вак. ^{26,31} , $50-60^\circ$, 1 мм рт. ст. ²³ $t_{\text{пл}} = 77-78^\circ$ ³¹ $t_{\text{пл}} = 12^\circ$ ³¹ |
| AlH_3 — диметиламин | $\text{AlH}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, смеш. в э. AlH_3 с изб. амина при -50° , э. и изб. амина вак. при -40° ³² $\text{AlH}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NH}$, метод Раффа $\text{LiAlH}_4 + (\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{HCl} \xrightarrow[\text{э.}]{-40^\circ \text{C}} \text{H}_2 + \text{LiCl} + \text{AlH}_3 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ ³¹ ; предполагается так же как предшествующее образованию $\text{AlH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ³² . | При $t > -20^\circ$ хим. реакция: $\text{AlH}_3 \cdot 2(\text{CH}_3)_2\text{NH} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{AlH}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_2$ ³² при $t > -10^\circ$ хим. реакция, см. выше ³² |

| | | |
|---|---|--|
| AlH ₃ — метиламин | AlH ₃ ·2 CH ₃ NH ₂ , смеш. комп. в э. при —55° при соотн. 1:2 или изб. амина ³³ AlH ₃ ·CH ₃ NH ₂ , смеш., эквимол. кол. комп. в э. при —55° ³³ | Бел. тв. в-во, при $t \geq -40^\circ$ хим. реакция $AlH_3 \cdot 2CH_3NH_2 \rightarrow 2H_2 + Al(NHCH_3)_2$ ³³ Бел. тв. в-во, при $t \geq -40^\circ$ хим. реакция, см. выше ³³ |
| AlH ₃ — аммиак | AlH ₃ ·2 NH ₃ , предполагается как предшествующее образованию H ₂ AlNH ₂ ·NH ₃ при t жидк. азота ³⁴ AlH ₃ ·NH ₃ , смеш. эквимол. кол. комп. в э. при —80° ³⁵ AlH ₃ ·2 C ₅ H ₅ N, смеш. комп. в э. при —30—40°, э. и C ₅ H ₅ N вак. ³⁶ | При —80° хим. реакция $AlH_3 \cdot 2NH_3 \rightarrow H_2 + H_2AlNH_2 \cdot NH_3$ ³¹ При —45° хим. реакция, см. выше ³⁵ |
| AlH ₃ — пиридин | AlH ₃ ·C ₅ H ₅ N, смеш. комп. в э. при —30° при эквимол. соотн. ³⁶ | Бел. крист. в-во, при 0° хим. реакция $AlH_3 \cdot 2C_5H_5N \rightarrow 2H_2 + Al(NC_5H_5)_2$ ³⁶ Бел. крист. в-во, при $t_{\text{комн.}}$ хим. реакция, см. выше ³⁶ |
| AlH ₃ — триэтиламин | AlH ₃ ·N(C ₂ H ₅) ₃ : 1) э. вак. из эквимол. р-ра комп. в э. ^{16,36} 2) метод Раффа ³¹ $LiAlH_4 + N(C_2H_5)_3 \cdot HCl \xrightarrow{\text{э.}} LiCl + H_2 + AlH_3 \cdot N(C_2H_5)_3$ AlH ₃ ·2 N(C ₂ H ₅) ₃ не образуется даже в р-ре AlH ₃ в N(C ₂ H ₅) ₃ ^{16,36} | Бел. крист. в-во ³⁶ $t_{\text{пл.}} = 18-19,2^\circ$ ^{31,36} , расплав легко переохлаждается до —60° ³⁶ , субл. 0°, выс. вак. ³⁶ , +30°, 4,5 мм рт. ст. ³⁶ , р-мо в э., б., триэтиламине ^{16,36} |
| AlH ₃ — трипропиламин | AlH ₃ ·N(C ₃ H ₇) ₃ : 1) метод Раффа ³¹ : $LiAlH_4 + N(C_3H_7)_3 \cdot HCl \xrightarrow{\text{э.}} LiCl + H_2 + AlH_3 \cdot N(C_3H_7)_3$; 2) смеш. комп. в э. ³⁶ | Бел. крист. в-во, $t_{\text{пл.}} = 79,6-81,0^\circ$ ^{27,29} , р-мо в э. и б. ³⁶ субл. 30—40°, в выс. вак. ³⁶ |
| AlH ₃ — трибутиламин | AlH ₃ ·N(C ₄ H ₉) ₃ , смеш. комп. в э. ³⁶ , очистка лишь перекристаллизацией из б. ³⁶ | $t_{\text{пл.}} = 41,5^\circ$, не сублим., т. к. распадается на комп. ³⁶ |
| AlH ₃ — NNN'N' — тетраметилэтилендиамин (L) | AlH ₃ ·L: 1) метод Раффа: $LiAlH_4 + L \cdot 2HCl \xrightarrow[\text{изб.}]{L} LiCl + H_2 + AlH_3 \cdot L$ ³⁷ ; 2) вытеснение N(CH ₃) ₃ из комплекса $AlH_3 \cdot 2N(CH_3)_3 + L \xrightarrow[\text{изб.}]{L} 2N(CH_3)_3 + AlH_3 \cdot L$ ³⁷ | Бел. тв. в-во, $P_d = 1,5$ мм рт. ст., 99,3°, 10,6 мм рт. ст. 119,3°, р-мо в L ³⁷ |
| AlH ₃ — NNN'N' — тетраметилпропандиамин **** (L) | AlH ₃ ·L, вытеснение N(CH ₃) ₃ из комплекса $AlH_3 \cdot N(CH_3)_3 + L \xrightarrow[\text{изб.}]{L} AlH_3 \cdot L + N(CH_3)_3$, очистка субл. ¹⁰ | Бел. тв. в-во, $t_{\text{пл.}} = +140^\circ$, субл. неочищ. в-ва 80°, 0,05 мм рт. ст. ¹⁰ |

* Методом изоляри. серий (вязкость, плотность, удельная электропроводность) показано ^{21,22}, что C₄H₈O образует комплексы с AlBr₃ и AlCl₃, например, в б. и C₄H₉NO₂ — комплекс AlBr₃·C₄H₈O.

** AlH₃ в э. получили $3LiAlH_4 + AlCl_3 \rightarrow 3LiCl + 4AlH_3$ ^{16,23} или $LiAlH_4 + HCl \rightarrow LiCl + H_2 + AlH_3$ ²⁴; использовали также полимер (AlH₃)_x, который растворяли в р-ре N(CH₃)₃ в э. ⁹.

*** Известны 1:1 аддукты N(CH₃)₃ с H₂AlCl, HAlCl₂, H₂AlBr, HAlBr₂ ²⁹, алкилгидриды алюминия также образуют комплексы, например, CH₃AlH₂·N(CH₃)₃, (CH₃)₂AlH·N(CH₃)₃ ³⁰.
**** Получены ¹⁰ также комплексы AlH₃ с другими полиаминами, однако в этих случаях возможны химические превращения, что затрудняет истолкование результатов. Комплекс AlH₃·L (L=триэтилендиамин) устойчивый до >200° и нерастворимый в обычных органических растворителях удалось получить ³⁸ в тетрагидрофуране из Al, H₂ и 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 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ²⁷ (из реакционной смеси был изолирован $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$). В¹⁹ 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^{16, 19} 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 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, $\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ указали⁹ 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 AlH_3 , а $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ — нет⁹.

Для объяснения растворимости 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 AlH_3 полимера $(\text{AlH}_3)_x$, содержащего эфир, устойчивость растворов AlH_3 в тетрагидрофуране и диоксане и эфирных растворов AlH_3 в присутствии LiBr или NR_3 , а также деполимеризующее действие тетрагидрофурана, третичных аминов, LiBr ^{3, 9, 16, 36} на полимерный AlH_3 позволяют заключить, что тетрагидрофуран, третичные амины, LiBr — более сильные комплексообразователи, чем диэтиловый эфир.

В соответствии с вышеизложенным может быть составлен ряд, в котором лиганды расположены по убыванию прочности связи с 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 $\text{AlH}_3 \cdot \text{L} \rightleftharpoons \text{AlH}_3 + \text{L}$. Для комплексов 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 реакциям⁴⁰ или каталитическому разложению MAiH_4 в эфирном растворе^{41, 42}.

ТАБЛИЦА 2

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

| Лиганд | $t_{\text{дис.}}$, °C | $t_{\text{пл.}}$, °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 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ | не диссоциирует при 140 | 136—140 | 10 |

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

Последовательность лигандов по склонности их комплексов к диссоциации с 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 каталитическим или термическим распадом 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 $AlH_3 \cdot L$ могут присоединять вторую молекулу лиганда ($AlH_3 \cdot L + L \rightleftharpoons AlH_3 \cdot 2L$).

Количественные данные, характеризующие эту способность, имеются лишь для комплексов с третичными аминами. В ²⁷ для определения взаимодействия между NR_3 и $AlH_3 \cdot NR_3$ криоскопическим методом был измерен средний молекулярный вес их смеси в бензоле и рассчитаны константы образования комплексов K для некоторых аминов: $AlH_3 \cdot 2N(CH_3)_2CH_2CH=CH_2$, $K=2 \cdot 10^2$; $AlH_3 \cdot 2N(C_2H_5)_2CH_3$, $K=3$; $AlH_2 \cdot 2N(C_2H_5)_3$, $K=8 \cdot 10^{-2}$. В случае $N(CH_3)_3$ образование комплекса 1 : 2 предполагается полным*.

Аналогичные криоскопические измерения были выполнены и для смешанных комплексов, на основании чего были определены константы их образования: $AlH_3 \cdot N(CH_3)_3 \cdot N(C_3H_7)_3$, $K=7 \cdot 10^{-1}$; $AlH_3 \cdot N(CH_3)_3 \cdot N(C_2H_5)_3$, $K=9$; $AlH_3 \cdot N(CH_3)_3 \cdot N(C_2H_5)_2CH_3$, $K=5 \cdot 10^2$.

По этим данным порядок стабильности аминоккомплексов следующий: $N(CH_3)_3 > N(CH_3)_2CH_2CH=CH_2 > N(C_2H_5)_2CH_3 > N(C_2H_5)_3 > N(C_3H_7)_3$.

Этот ряд подтверждается также качественными данными.

III. ГИДРИДОАЛЮМИНАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ $MAIH_4$ И ИХ КОМПЛЕКСЫ $MAIH_4 \cdot nL$

1. Методы синтеза $MAIH_4$

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

а. Реакция гидрида щелочного металла MH с $AlHal_3$, осуществляемая в различных растворителях, выбор которых зависит от природы M и Hal ^{12, 15, 41, 43-53}. Если MH нерастворим, то реакцию ведут в присутствии алкилов Al , роль которых сводится к переводу MH в растворимые комплексы $MAIHnR_3$ ^{51, 52}. Таким способом получают $LiAlH_4$, $NaAlH_4$ и $KAlH_4$, причем реакция LiH и $AlCl_3$ в $(C_2H_5)_2O$ служит для промышленного получения $LiAlH_4$.

По мнению авторов ^{44, 49, 53} реакция MH с $AlHal_3$ идет через промежуточное образование AlH_3 . Координационная ненасыщенность AlH_3 должна приводить, по нашему мнению, также к образованию растворимых комплексов состава $nMAIM_4 \cdot mAlH_3$. Очевидно, в начале реакции $m \gg n$, и в растворе практически преобладает гидрид алюминия, в конце реакции $n \gg m$, и в растворе преобладает $MAIH_4$. Обычно наблюдаемое разложение неперекристаллизованного $LiAlH_4$ связано, по видимому, прежде всего с распадом примесей $MAIH_4 \cdot nAlH_3$. Предположение о промежуточном образовании комплекса $LiAlH_4 \cdot AlH_3$ по

* Такое предположение вполне обосновано. Был определен молекулярный вес этого комплекса в эфире (эбуллиоскопия) и в бензоле (криоскопия) ^{8, 16, 26}. 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 ^{9, 26, 28, 37}. $AlH_3 \cdot 2N(CH_3)_3 \rightleftharpoons AlH_3 \cdot N(CH_3)_3 + N(CH_3)_3$; $AlH_3 \cdot N(CH_3)_3 \rightarrow (AlH_3)_x + N(CH_3)_3$. Образовавшийся полимер постепенно разлагается на Al и H_2 , т. е. за длительный срок может произойти полное разложение $AlH_3 \cdot 2N(CH_3)_3$. Избыток $N(CH_3)_3$ сдвигает равновесие влево.

данным спектров ЯМР⁵⁴, сделано также для реакции $3\text{LiAlH}_4 + \text{AlCl}_3 \rightarrow 3\text{LiCl} + 4\text{AlH}_3$.

б. Прямая реакция элементов или MH , Al и H_2 (Al специально активируется^{55–57}) при нагревании и давлении водорода в сольватирующих растворителях^{58–64}, или углеводородах в присутствии алкилов алюминия и аналогичных соединений как активаторов^{60, 61, 65}. В тетрагидрофуране и диглиме получены гидридоалюминаты Li , Na , K , в углеводородах — Na , K , Cs .

В сольватирующих средах прямой синтез осложняется реакциями расщепления растворителя, которые при определенной температуре и концентрации проходят взрывообразно. При реакциях расщепления образуются пиррофорные примеси^{58–61}. В ряду Li—Cs расщепление растворителя усиливается, так что KAlH_4 получается сильно загрязненным, а CsAlH_4 вовсе не может быть получен в диглиме^{60, 61}. Случаи взрывного расщепления диглима гидридоалюминатом лития, тетрагидрофурана — гидридоалюминатом натрия отмечены в^{66, 67} соответственно. Предельные температуры сосуществования LiAlH_4 с диглимом 200° , NaAlH_4 с $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 165° , NaAlH_4 с диглимом 180° ^{60, 61}.

Отгонка растворителя в вакууме после проведения синтеза из растворов MAlH_4 в тетрагидрофуране и диглиме приводит к загрязненным продуктам. При высаливании MAlH_4 из этих растворов эфиром или толуолом выпадают достаточно чистые Na , K , CsAlH_4 , однако этим способом не удается изолировать LiAlH_4 .

В углеводородах прямой синтез дает продукты с примесями алкилзамещенных MAlH_4 , образующихся в результате взаимодействия алкилов алюминия с гидридами щелочных металлов.

Активирующее действие алкилов алюминия объясняется образованием промежуточных растворимых комплексов $\text{MH} \cdot \text{AlR}_3$ ^{51, 52, 65}. Авторы^{56, 58, 65} предполагают в ходе прямого синтеза MAlH_4 промежуточное образование AlH_3 из элементов, хотя в^{60, 61} такое предположение ставится под сомнение, поскольку прямой синтез AlH_3 в условиях, аналогичных условиям прямого синтеза гидридоалюминатов, не был осуществлен⁵⁶. В то же время без допущения промежуточного образования AlH_3 или его субгидридов трудно понять, каким образом вовлекается в реакцию металлический Al .

Следует отметить, что удалось синтезировать в тетрагидрофуране при умеренных температурах и давлениях водорода³³ комплекс $\text{AlH}_3 \cdot \text{L}$ (L — триэтилендиамин) из Al , H_2 и L .

В рассматриваемой реакции вполне вероятно образование AlH_3 и полигидридоалюминатов (или их частичных алкилзамещенных) в результате гидрогенолиза соединений AlR_3 и $n\text{MAlH}_4 \cdot m\text{AlR}_3$ ^{68, 69}.



Частичные алкилзамещенные дают MAlH_4 в результате каталитического вытеснения α -олефинов при нагревании^{70, 71}.

Из анализа данных по прямому синтезу можно заключить, что образование LiAlH_4 из элементов, в конечном итоге, по-видимому, определяется величиной энергии сольватации, которая в тетрагидрофуране достаточна для образования 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/моль⁷² незначительно, чтобы быть определяющим фактором.

Для гидридоалюминатов Na , K и Cs изменение свободной энергии в приведенной реакции составляет значительную величину, для NaAlH_4

$\Delta G^0 = +3,0$ ккал/моль, KAlH_4 $\Delta G^0 = +14,9$ ккал/моль, CsAlH_4 $\Delta G^0 = +16,5$ ккал/моль⁷²; этим и определяется возможность их получения в несольватирующих средах.

В ряду NaAlH_4 , KAlH_4 , CsAlH_4 при образовании их из элементов ($125-150^\circ$) усиливается реакция расщепления растворителя. Прочность сольватов в том же ряду должна убывать (см. ниже).

в. Обменные реакции типа $\text{MAlH}_4 + \text{M'Hal} \rightarrow \text{M'AlH}_4 + \text{MHal}$ ^{58, 60, 61, 75} $\text{M'AlH}_4 + \text{MH} \rightarrow \text{MAlH}_4 + \text{M'H}$ ⁷⁴, протекание которых определяется соотношениями энергий образования исходных и конечных продуктов и факторами растворимости.

г. Реакция замещения амина гидридом металла²⁷ $\text{AlH}_3 \cdot \text{NR}_3 + \text{MH} \rightarrow \text{MAlH}_4 + \text{NR}_3$. Здесь гидрид щелочного металла выступает как более сильный донор сравнительно с амином.

В⁶⁵ предложена реакция: $\text{AlH}_3 + \text{MAlR}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{MAlH}_4 + \text{R}_2\text{AlH}$, $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$.

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

2. Растворимость и комплексообразование

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

ТАБЛИЦА 3

Сравнение растворимости MAlH_4 в различных растворителях при комнатной температуре

| Растворитель | MAlH_4 | | | | |
|-----------------|---|--------------------------------|---|----------------------------|-----------------------------|
| | LiAlH_4 | NaAlH_4 | KAlH_4 | CsAlH_4 | $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ |
| Диэтиловый эфир | $m=6,7-7,9^{12}$ $m=6,7^{17}$ $m=10,8^{76*}$ $c=7,9^{77}$ $c=0,83^{78}$ | нерастворим ^{49,59**} | | | |
| Тетрагидрофуран | $c=3; 20^\circ^{12}$ | $c=3; 20^\circ^{6,58}$ | плохо растворим ^{60,61} $c=0,03^{58}$ | | $c>0,25^6$ |
| Моноглим | $c=2,0; 20^\circ^{58}$ | растворим ⁴⁹ | | | |
| Диглим | $c=1,0; 20^\circ^{58}$ | $c=2,2; 20^\circ^{58}$ | растворим ^{60,61} | растворим ^{60,61} | |
| Триглим | $c=0,8; 20^\circ^{58}$ | $c=2,8; 20^\circ^{58}$ | | | |
| Тетраглим | $c=1,8; 20^\circ^{58}$ | | | | |

* Растворимость рассчитана авторами⁷⁴ из изотермы давление—состав.

** NaAlH_4 нерастворим в $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{CH}_3\text{OC}_3\text{H}_7$ ⁴⁹. Число растворителей для NaAlH_4 ограничено тетрагидрофураном и метиловыми эфирами моно- и полигликолей⁷⁹.

(m — моли на 1000 г растворителя, c — моли на литр раствора). Кроме того, для LiAlH_4 определена растворимость в диэтилкарбитоле $m=1,1^{12}$, дибутиловом эфире $m=0,5^{12}$, диоксане $m=0,025^{12}$, метилале $m>1,5^{60}$ (ацетали не восстанавливаются LiAlH_4). Новый растворитель для гид-

Комплексы гидridoалюминатов щелочных металлов

ТАБЛИЦА 4

| Система | Комплекс, получение или метод обнаружения | Свойства |
|--------------------------------------|---|--|
| LiAlH ₄ — диэтиловый эфир | LiAlH ₄ ·2 (C ₂ H ₅) ₂ O, э. вак. из р-ра LiAlH ₄ в э. при —60° до пост. веса ⁸³ LiAlH ₄ ·(C ₂ H ₅) ₂ O * 1) э. вак. из р-ра LiAlH ₄ в э. при —15° до пост. веса ⁸³ ; 2) тензиметр изм. в системе LiAlH ₄ — (C ₂ H ₅) ₂ O ^{78,83} | $t_{пл} \sim -70^\circ$, $P_d = 38$ мм рт. ст. 0°, л. р-мо в э., теряет э. уже при $t_{комн.}$ ⁸³ Э. лег. вак (аналогично при атм. давл.), переходя в LiAlH ₄ при немного повыш. t ^{12,58,83} . Изоляция из э. при добавлении б. ^{41,58,80} или углеводов, что дает LiAlH ₄ более высокой степени чистоты, чем вак. э. ⁸⁵ |
| LiAlH ₄ — тетрагидрофуран | LiAlH ₄ ·3 C ₄ H ₈ O, ТГФ, вак. из р-ра LiAlH ₄ в ТГФ ^{16,83,86} , напр. 17—20 мм рт. ст., $t_{комн.}$ или —20—0° ⁸³ LiAlH ₄ ·2 C ₄ H ₈ O, тензиметр изм. при превращении LiAlH ₄ ·3 C ₄ H ₈ O в LiAlH ₄ ·C ₄ H ₈ O ⁸³ ; 2) газ. хроматография при добавлении ТГФ в р-р LiAlH ₄ в э. ⁸⁷ LiAlH ₄ ·C ₄ H ₈ O, ТГФ, вак. из р-ра LiAlH ₄ в ТГФ 20—40° ^{83,86} , 40°, 3 мм рт. ст. ¹⁶ | Бесцвет. крист. масса, $t_{пл.} = 29-30^\circ$ ^{16,83,86} $P_d = 16$ мм рт. ст., 0°; 40 мм рт. ст., 40° ⁸³ , р-ма в э., ТГФ, б. ^{83,86} ; конц. р-р в э. расслаивается, нижн. слой LiAlH ₄ ·3 C ₄ H ₈ O, верх. — насыщ. р-р ⁸³ $P_d = 15$ мм рт. ст., 34° ⁸³ Бел. тв. в-во, $P_d = 1$ мм рт. ст., 20°, ~7 мм рт. ст., 34° ⁸³ хор. р-мо в э., ТГФ, почти нер-мо в б. ^{16,83} последние % ТГФ трудно вак. ^{58,60} |
| LiAlH ₄ — триметил-амин | LiAlH ₄ ·3 N(CH ₃) ₃ , смеш., комп. в э. при большом изб. амина при —80° ⁸⁸ LiAlH ₄ ·2 N(CH ₃) ₃ , смеш. эфирн. р-ров комп. при —50° ⁸⁸ LiAlH ₄ ·N(CH ₃) ₃ , смеш., эфирн. р-ров комп. ⁸⁸ | Амин вак. уже при —40°, >0° переходит в LiAlH ₄ ·N(CH ₃) ₃ ⁸⁸ Бел. крист. в-во, в вак. при $t_{комн.}$ переходит в LiAlH ₄ ·N(CH ₃) ₃ ⁸⁸ Бел. в-во, мал. р-мо в э., нер-мо в б., разлагается в вак. при 180—200° с выделением Al ⁸⁸ |
| LiAlH ₄ — триэтиламин | LiAlH ₄ ·N(C ₂ H ₅) ₃ ⁸⁹ | Жидк., $\kappa = 3,72 \cdot 10^{-3}$ ом ⁻¹ см ⁻¹ , 100° ⁶⁹ |
| LiAlH ₄ — триэтилалюминий | LiAlH ₄ ·4 Al(C ₂ H ₅) ₃ Нагрев комп. при 80° ^{68,69} LiAlH ₄ ·3 Al(C ₂ H ₅) ₃ Нагрев комп. при 80° ^{68,69} LiAlH ₄ ·2 Al(C ₂ H ₅) ₃ Нагрев комп. при 80° ^{68,69} LiAlH ₄ ·Al(C ₂ H ₅) ₃ Нагрев при 100° ⁶⁹ | Жидк., $\kappa = 2,55 \cdot 10^{-3}$ ом ⁻¹ см ⁻¹ , 100° ⁶⁹ $t_{пл} = 29^\circ$, $\kappa = 1,46 \cdot 10^{-3}$ ом ⁻¹ см ⁻¹ , 100° ⁶⁹ тв. в-во, р-мо в петрол. эфире ⁶⁹ , толуоле ⁶⁸ |

| | | |
|---|--|--|
| MAIN ₄ — гидриды трехвалентных эле- ментов | MAIN ₄ · n ЭН ₃ , n=0, 25—16, например, LiAlH ₄ · 1/2 AlH ₃ , NaAlH ₄ · 1/2 GaH ₃ , LiAlH ₄ · 1/2 InH ₃ , NaAlH ₄ · AlH ₃ , LiAlH ₄ · GaH ₃ ⁹⁰ , совмещение MAIN ₄ в орг. р-лях, кондуктом. и эбуллиоск. изм. ⁹⁰ . Ряд в-в выделены кристаллизацией в вак. ⁹⁰ . | р-мы в полярных р-лях (ТГФ, э.) ⁹⁰ |
| NaAlH ₄ — гидрид на- трия | NaAlH ₄ · 2 NaH, 1) NaAlH ₄ + 2 NaH → Na ₃ AlH ₆ в шаровой мельнице в гептане, или ксилоле, 20—100°; 2) 2 Na + NaAlH ₄ + H ₂ → Na ₃ AlH ₆ ^{65, 91} 3) 3 Na + Al + 3 H ₂ → Na ₃ AlH ₆ , 150—160°, давл. H ₂ 180—110 атм | Тв. в-во, нер-мо в орг. р-лях ⁹¹ |
| LiAlH ₄ — гидрид лития | LiAlH ₄ · 2 LiH, LiAlH ₄ + 2 C ₄ H ₉ Li → Li ₃ AlH ₆ + 3 C ₄ H ₉ смещ. р-ра C ₄ H ₉ Li в гексане с р-ром LiAlH ₄ в э. t _{ком.} ⁹² | Тв. в-во, нер-мо в орг. р-лях, разложение без плавления и субли. 210° ⁹² |

* Известен также комплекс NaAl (C₂H₅)₄ · (C₂H₅)₂O⁹⁴.

ридоалюмината лития «Т-сольвент» — тетрагидрофуфурокси - тетрагидрофуран. Растворимость LiAlH₄ при 90° равна 22%. «Т-сольвент» кипит при 238°, что позволяет проводить реакции при повышенных температурах⁸¹.

В третичных аминах LiAlH₄ растворим очень слабо¹².

Бросается в глаза большой разброс данных по растворимости LiAlH₄ в диэтиловом эфире, что связывают с качеством растворяемого продукта⁸². Свежеприготовленный LiAlH₄ растворим в эфире лучше, чем препарат, имеющийся в продаже⁷⁷. Растворимость MAIN₄ тесно связывают с сольватирующей способностью растворителей⁵⁸.

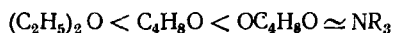
В ряде случаев растворимость гидридо-алюминатов может быть сопоставлена со свойствами комплексов, образуемых MAIN₄ с растворителем. В табл. 4 представлены свойства известных комплексных соединений.

Известен также ряд комплексов типа MAIN₄ · nЭR₃, где М — щелочной металл, Э=Al, In, Tl, R=алкил, n=1—4, которые получают нагреванием смеси компонентов⁶⁸. Свойства большинства этих комплексов не описаны, кроме NaAlH₄ · Al(C₂H₅)₃, t_{пл}=60°. Интересно также отметить вероятное существование LiAlH₄ · AlH₃⁵⁴ и NaAlH₄ · AlH₃⁶.

Непрочность комплексов MAIN₄ · n(C₂H₅)₂O иллюстрируется растворимостью только LiAlH₄ в (C₂H₅)₂O, низкой теплотой смешения эфира с LiAlH₄ (+1,95 ккал/моль⁷⁶) и легкостью выделения LiAlH₄ простой вакуумной отгонкой эфира из раствора.

Практическая нерастворимость KAlH₄, RbAlH₄ и CsAlH₄ в тетрагидрофуране. относительная легкость выделения чистого NaAlH₄ из C₄H₈O высаливанием эфиром⁵⁸ или толуолом⁶⁰ и невозможность этого для LiAlH₄, а также возможность высаливания KAlH₄, RbAlH₄ и CsAlH₄ из их растворов в диглиме толуолом и невыполнимость этого для LiAlH₄ и NaAlH₄⁶⁰ указывают на падение прочности сольватов в ряду LiAlH₄ → NaAlH₄ → KAlH₄ → RbAlH₄ → CsAlH₄. Существенную роль в растворимости играет, по-видимому, не только комплексообразование как таковое, но и сольватация ионов щелочных металлов. В ряду Cs, Rb, K, Na, Li сольва-

тация ионов эфирами должна возрастать. Кроме того, в ⁹³ 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 ¹². 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 $MAIH_4 \cdot n AlR_3$, где R — алкильный или водородный радикал. Уже выделены и частично охарактеризованы комплексы $MAIH_4 \cdot n AlR_3$, в том числе соединение $RbAlH_4 \cdot 4Al(C_2H_5)_3$ ⁶⁸. Остается неясным, действительно ли выделены в индивидуальном состоянии соединения $MAIH_4 \cdot n AlH_3$, либо их существование лишь предполагается в растворах. Любопытно, что недавно получены галоидные аналоги первого члена ряда гидридоалюминатов $LiAl_2H_7$: $LiAl_2Br_7$ и $LiAl_2I_7$ ⁹⁴.

3. Некоторые реакции гидридоалюминатов

Для электрохимии $MAIH_4$ существенно рассмотрение, в первую очередь, тех реакций, которые характеризуют термическую и каталитическую 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 $LiAlH_4$ — $NaAlH_4$ — $KAlH_4$ ^{95–99}. 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° ⁹⁶, 187—218° ⁹⁷, для $NaAlH_4$ $t_{пл} = 184^\circ$ ⁹⁷, для $KAlH_4$ 292—315° ⁹⁹. Вторая стадия отвечает распаду $MAIH_2 \rightarrow MH + Al + \frac{1}{2}H_2$, ее температура равна для $LiAlH_4$ 197—227° ⁹⁶, 228—282° ⁹⁷, для $NaAlH_4$ 290—298° ⁹⁸, для $KAlH_4$ 335—365° ⁹⁹. 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° ⁹⁶, 370—483° ⁹⁷, для $NaAlH_4$ 422—432° ⁹⁸ и для $KAlH_4$ 425—430° ⁹⁹. Разброс данных для гидридоалюмината лития обусловлен, вероятно, различной чистотой исследованных образцов вещества.

В работе ⁹⁶ все ступени разложения $LiAlH_4$ считаются эндотермическими. Однако авторы ⁹⁷ 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 ⁷². Все ступени распада $NaAlH_4$ и $KAlH_4$ эндотермичны. $NaAlH_4$ плавится практически без разложения.

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

Каталитическое разложение $LiAlH_4$. В соответствии с уменьшением свободной энергии при распаде $LiAlH_4 \rightarrow LiH + Al + \frac{3}{2}H_2$ ⁷² $LiAlH_4$ в

противоположность гидридоалюминатам Na, K, Cs метастабилен. Твердые препараты LiAlH_4 темнеют при длительном хранении, особенно на свету и постепенно разлагаются, особенно в присутствии каталитических добавок Ti, Si, Fe, Cu, B⁴¹. При всыпании порошка алюминия в эфирный раствор LiAlH_4 происходит бурное разложение вещества⁵⁸. Высокодисперсный алюминий, образующийся при распаде твердого LiAlH_4 , по-видимому, является причиной самоускорения процесса. В работе¹⁰⁰ распад LiAlH_4 связывают с первоначальным гомолитическим расщеплением LiAlH_4 на LiH и 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 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 кипячением¹⁰⁰, особенно в присутствии LiH ⁴², а также связыванием примесей в комплексы за счет введения добавок (до 6%) диоксана, диметилцеллосольва, триметиламина¹⁰¹. Образованные с AlH_3 комплексы способны регенерировать LiAlH_4 в эфирном растворе в присутствии гидрида лития⁴²: $\text{AlH}_3 \cdot \text{L} + \text{LiH} \rightarrow \text{LiAlH}_4 + \text{L}$. Стабилизирующее действие на LiAlH_4 оказывают, благодаря комплексообразованию, тетрагидрофуран и диглим, которые образуют с LiAlH_4 вполне устойчивые при комнатной температуре растворы^{58, 60}. В этом случае прочность сольватов LiAlH_4 настолько велика, что он не может быть освобожден от растворителя (см. стр. 225).

Реакции MAiH_4 с растворителями. Гидридоалюминаты щелочных металлов не вполне инертны по отношению к растворителям, особенно при нагревании (см. стр. 222).

Отмечены также взрывные реакции LiAlH_4 с диметилowym эфиром¹⁰² и перфторсукцинимидом¹⁰³, а также расщепление тетрагидрофурана, диоксана, диоксизтана и дибутилового эфира смесью LiAlH_4 и AlCl_3 ^{104, 105}. Данных о расщеплении $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ гидридоалюминатом лития не имеется.

IV. СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ $\text{AlH}_3 \cdot n\text{L}$ И $\text{MAiH}_4 \cdot n\text{L}$

Комплексы 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} ^{9, 26, 106}. В этом смысле они подобны анионам, образующимся в соединениях алюминия типа MAiR_4 (R — галлоид или алкил^{3, 107–109}). Аналогичным строением обладает и анион AlH_4^- в MAiH_4 ^{77, 93, 110} с расстоянием Al—H 1,61¹¹¹—1,66 Å¹¹², заключение об этом сделано на основе исследования ИК спектров и спектров комбинационного рассеяния в эфире^{77, 110} и твердом состоянии⁷⁷. Валентное состояние атома алюминия в таких соединениях отвечает sp^3 -гибридизации^{20, 113}. 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^{9, 16, 20, 114, 115}. 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 структуру²⁰.

Для комплекса $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ имеются данные по ИК спектрам в газе^{9, 26, 106}, инертных растворителях^{16, 20, 114, 115}, спектрам комбинационного рассеяния растворов^{26, 106} и строению кристаллов²⁴. 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)^{19, 20, 27}, группа симметрии D_{3h} ^{20, 26, 106} или D_3 ¹⁰⁶. По сходству спектров растворов AlH_3 в растворителях-комплексобразователях 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 $\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O} \cdot \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ ¹⁶.

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 см^{-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 $\sqrt{2}$ раз²⁶. Однако поглощение в этой области очень слабо, так что авторы⁹ 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 см^{-1} (спектр комбинационного рассеяния, в ИК спектре неактивно) и несимметричным — 460 см^{-1} (ИК спектр, неактивно в спектре комбинационного рассеяния)²⁶; 466 см^{-1} и 460 см^{-1} ¹⁰⁶. Близость этих значений представляется странной, так как в несимметричных колебаниях принимает участие легкий атом Al и, следовательно, сдвиг должен быть более значительным. В¹⁰⁶ 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 растворителя. В¹¹⁶ 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 $150-200 \text{ см}^{-1}$. Действительно, в спектре комбинационного рассеяния наблюдается поглощение¹⁰⁶ при 197 см^{-1} , приписанное авторами¹⁰⁶ деформационным колебаниям связи $\text{Al}-\text{N}$ и две полосы поглощения при 142 и 114 см^{-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^{24, 106}. 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 см^{-1} , наблюдавшаяся в бензольном растворе, по аналогии с соответствующей частотой в комплексе с $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ⁹. Однако в спектрах растворов AlH_3 и $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ в тетрагидрофуране не обнаружено выше 400 см^{-1} частот, которые могли бы быть отнесены к колебаниям $\text{Al}-\text{O}$ или $\text{Al}-\text{N}$ ^{9, 16}. 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 см^{-1} , предположительно отнесенная к валентным колебаниям $\text{Al}-\text{O}$ ⁹. 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 AlH_3 ¹⁶. 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 AlH_3 от прочности связи лиганда с алюминием. Цейль и сотрудники²⁰, 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 Гоффман¹¹⁵ сопоставили сдвиг частоты колебаний $\text{Al}-\text{H}$ с теплотой реакции AlH_3 с различными лигандами¹¹⁷ и обнаружили их симбатность. Позднее эта зависимость использовалась неоднократно, была обобщена и принята как общее правило^{9, 16, 114}. 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 $\text{Al}-\text{H}$ 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 $\text{Al}-\text{H}$ в разбавленных растворах комплексов AlH_3L в инертных растворителях при комнатной температуре, см^{-1}

| Комплекс | Растворитель | Валентное колебание | Ссылка на литературу | Комплекс | Растворитель | Валентное колебание | Ссылка на литературу |
|---|---------------------------|---------------------|----------------------|--|---------------------------|---------------------|----------------------|
| $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ | C_6H_6 | 1778 | 16 | $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3^*$ | C_6H_6 | 1778 | 16 |
| | C_6H_{12} | 1779 | 115 | | C_6H_{12} | 1786 | 16 |
| | | среднее 1778 | | | C_6H_{18} | 1786 | 16 |
| | | | | | C_6H_6 | 1786 | 114 |
| $\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ | C_6H_6 | 1778 | 16 | | C_6H_{12} | 1788 | 115 |
| | C_8H_{18} | 1786 | 16 | | C_6H_6 | 1803 | 315 |
| | C_6H_6 | 1786 | 114 | | среднее 1787 | | |
| | C_6H_{12} | 1794 | 16 | | | | |
| | | среднее 1786 | | | | | |

* В газообразном состоянии: 1792 см^{-1} ²²

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 (C_6H_{12} ¹¹⁵), 1702 (C_6H_6 ¹⁶) и 1690 (C_6H_6 ¹¹⁴) (среднее 1700) и 1709²⁶, 1709⁹ и 1711 см^{-1} ¹⁰⁶ (среднее 1710 см^{-1}) в газе. Для остальных комплексов, содержащих более одной молекулы лиганда на моле-

кулу 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 Al—H , поскольку они получены по ИК спектрам, в которых симметричные колебания неактивны.

ТАБЛИЦА 6

Валентные колебания связи Al—H в растворах комплексов $\text{AlH}_3 \cdot \text{L}$ в соответствующих растворителях L , см^{-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 | $\text{AlH}_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_9\text{O}$ | 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 Al—H в растворах комплексов $\text{AlH}_3 \cdot \text{L}$ в комплексообразующих растворителях L' , см^{-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. 1747 | |
| $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH}$ | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ | 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 AlH_3 в этом веществе^{9, 16, 26}. Во-вторых, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ обладает некоторой аномалией по сравнению с другими лигандами. Именно, в бензольном растворе, содержащем AlH_3 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ в соотношении 1:4, поглощение наблюдается при 1840 см^{-1} , а при 1800 см^{-1} остаются лишь «плечики». По-видимому, это следует понимать как указание на то, что в растворе 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, в¹⁶ высказано мнение, что при координационном числе 5 частота Al—H должна быть не выше 1750 см^{-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 связи 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 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 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁹.

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 C_6H_6 ¹¹⁴, можно показать, что сдвиг частоты Al—H при присоединении L' к $\text{AlH}_3 \cdot \text{L}$ зависит от природы L и L' , вопреки выводам¹⁶, 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 $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ¹⁹. К сожалению, из-за отсутствия данных в сопоставимых условиях нельзя определить сдвиг частоты при образовании AlH_4^- из AlH_3 . Однако разумные оценки при использовании данных по растворам 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 $60\text{—}100\text{ см}^{-1}$, 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 $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ ¹⁹. В то же время следует отметить, что симбатная 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 лигандов⁹, 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

Сдвиг частоты валентного колебания Al—H при переходе от $\text{AlH}_3 \cdot \text{L}$ к $\text{AlH}_3 \cdot \text{L} \cdot \text{L}'$

| L^* | L' | Условия получения спектра $\text{AlH}_3 \cdot \text{L} \cdot \text{L}'$ | $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$ | L | L' | Условия получения спектра $\text{AlH}_3 \cdot \text{L}$ | Условия получения спектра $\text{AlH}_3 \cdot \text{L} \cdot \text{L}'$ | $\Delta\nu, \text{см}^{-1}$ |
|------------------------------------|------------------------------------|---|-----------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---|---|-----------------------------|
| $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ | р-р в $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ | 70 | $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ | $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ | Инертный | р-р в C_6H_6 | 88 |
| $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ | р-р в $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ | 38 | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ | $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ | Инертный | р-р в $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ | 54 |
| $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ | $\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ | р-р в $\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ | 55 | | | | | |
| $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ | $\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ | р-р в $\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ | 39 | | | | | |
| $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ | р-р в C_6H_6 | 76 | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ | р-р в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ + $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ | р-р в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ | 40 |
| $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ | $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ | р-р в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ | 63 | | | | | |

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

Δν. Это видно из того, что поглощение при 1724 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 $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ¹¹⁴. В литературе эти факты объясняются стерическими затруднениями^{9, 114}, 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 $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{NCH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ²⁷.

Из данных табл. 6 и 7 видно, что в избытке комплексобразователя соединения $\text{AlH}_3 \cdot \text{L}$ ($\text{L} \neq \text{LiH}$) не дают комплексов с $n > 2$. Из данных табл. 8 следует, что наиболее благоприятно образование смешанных комплексов проходит при $\text{L} = \text{N}(\text{CH}_3)_3$. В то же время по данным¹¹⁴ колебание связи $\text{Al}-\text{H}$ растворов $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ в $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ [самый сильный комплексобразователь после $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ и в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ лежит при 1695 см^{-1} , а это же колебание растворов $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ в бензоле — при 1690 см^{-1}]. Отсюда видно, что комплексы с координационным числом алюминия 6 в таких смесях не образуются. Однако $\nu_{\text{Al}-\text{H}}$ 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 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 см^{-1} ¹⁶. Отсюда следует вывод (который следовало бы подтвердить более тщательным и подробным исследованием), что, видимо, возможны случаи комплексобразования 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 LiAlH_4 и NaAlH_4 в $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ⁹³. Авторы⁹² нашли, что спектры согласуются с существованием аниона $[\text{AlH}_4 \cdot 2\text{L}]^-$. Однако они могут быть интерпретированы и без этого допущения, нуждающегося 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 $\text{N}-\text{C}$ в молекуле $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ от 1040 см^{-1} в чистом $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ (газ) до 1005 см^{-1} в комплексах (газ)²⁶ или 1000 см^{-1} (раствор в C_6H_6)¹⁶. 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 см^{-1} соответственно¹⁶. Полосы поглощения $997-1002\text{ см}^{-1}$ наблюдались также в жидких комплексах 1 : 1 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ с $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlH}_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$, CH_3AlH_2 ³⁰. Для 1 : 2 соединений с $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ данные менее однозначны: Хейч и Кинсли¹⁰⁶ не наблюдали изменения в ИК спектре $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ в газообразном комплексе, а Дейтель и Цейль¹⁶ обнаружили полосу поглощения при 1015 см^{-1} в бензольном растворе комплекса. Они же¹⁹ не обнаружили химического сдвига линий ЯМР для протонов 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 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ близки к тетраэдрическим)¹⁹. 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 α - CH_3 -группе на 10 гц , в то время как в β - 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)¹⁹. Вполне вероятно, что изменение энергетического уровня молекул лигандов играет

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

ТАБЛИЦА 9

Степень ассоциации α комплексов по криоскопическим данным

| Комплекс | Растворитель | Концентрация моль/л | α | Ссылки на литературу |
|--|---------------------------|------------------------|-----------|-------------------------|
| $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ | C_6H_6 | 0,13—0,61 | 1,40—1,44 | 23, 25, 31, 114 |
| $\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ | C_6H_6 | | 1,55 | 114 |
| $\text{AlH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ | C_6H_6 | | 1,21 | 114 |
| $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | C_6H_6 | | 1,37 | 31 |
| $\text{AlH}_3 \cdot \text{NCH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ | C_6H_6 | 0,48—0,78 | 1,33 | 31 |
| | | | 1,10 | 31* |
| $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ | C_6H_6 | 0,19—0,39 | 1,57 | 23, 25 |
| $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ | C_6H_6 | 0,30—0,57 | 1,05 | 31 |
| $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_3$ | C_6H_6 | | 1,17 | 23, 25 |
| $\text{CH}_3\text{AlH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ | C_6H_{12} | | 1,95 | 30 |
| $(\text{CH}_3)_2\text{AlH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ | C_6H_{12} | | 1,34 | 30 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ | C_6H_{12} | | 1,60 | 30 |
| $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ | C_6H_{12} | | 1,18 | 30 |
| $\text{AlD}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ | C_6H_6 | | 1,43 | 31 |
| $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ | C_6H_6 | | 1 | 9, 16, 26 |

* Авторы³¹ затрудняются объяснить это расхождение с данными Виберга^{23,25}.

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 (μ порядка 3—5 D^{26, 115, 118}) или образованием Н-мостиков, на возможность чего для твердого AlH_3 впервые указано в¹¹⁹. 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 Al—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^{19, 20, 26, 31, 77, 115}. Более того, Виберг и сотрудники²⁵ установили, что при $t_{\text{кип}}$ растворов LiAlH_4 в диэтиловом эфире молекулярный вес 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^{77, 110} 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 ^{118, 120} была исследована ассоциация гидридов типа R_2AlH методами криоскопии, ИК спектров и спектров комбинационного рассеяния. Авторы установили, что в жидком состоянии, разбавленных растворах, инертных растворителях и в газе эти соединения тримерны за счет образования Н-мостиков с координационным числом алюминия 4. Очень сильные полосы поглощения $Al-H$ тримеров лежат в области 1770 см^{-1} и имеют полуширину около 100 см^{-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 ¹¹⁵) в зависимости от комплексообразователя. Последнее понятно, так как здесь имеет место наложение двух эффектов — смещение к высоким частотам при разрыве Н-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 $AlH_3 \cdot L$ ^{9, 14}. 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 α наиболее высока (табл. 9) и следовало бы ожидать значительного противоположного по знаку вклада от разрыва Н-мостиков. Водородные мостики отсутствуют в растворе AlH_3 в диэтиловом эфире, в котором AlH_3 мономерен ¹², 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 Н-мостики. Поэтому кажется маловероятным, что мостики могут образовывать молекулы AlH_3 , связанные с такими сильными донорами, как амины.

В ²⁹, рассматривая данные работы ¹²¹, посвященной растворам комплексов галогенидов алюминия, также считают, что ассоциация этих комплексов больше похожа на диполь-дипольное взаимодействие, чем на полимеризацию посредством галогидных мостиков.

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. ^{9, 13, 119, 122}).

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

Основным аргументом в пользу существования водородных связей в бензольных растворах Рафф и Виберг ^{23, 25, 31} 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 μ 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 ⁸⁸) 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 CH_2 -группы (для $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$). Такая возможность следует из расщепления линий ЯМР³⁰. Отметим, что именно за счет CH_2 -групп происходит димеризация $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, также исследованная методом ЯМР¹²³. Сомнения в образовании Н-мостиков неоднократно высказывались ^{16, 115, 123}. В частности в ¹⁶ считали, что: а) трудно допустить, что тетраэдрические 1:1-комплексы теряют симметрию и приобретают $sp^3\text{-}spd$ -гибридизацию* с координационным числом алюминия 5 из-за образования Н-мостиков и б) допущение о димеризации должно предполагать в растворе наличие равновесия между моно- и димерами, что должно обогащать спектр новыми линиями и чего не наблюдается на опыте. Позднее, правда, эти же авторы пришли к выводу о существовании димеров⁹, 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 C_6H_6 . В частности, они наблюдали появление слабых полос поглощения в области $1550\text{—}1650\text{ см}^{-1}$ в концентрированных растворах и в кристаллах и сдвиг частоты Al—H до 1762 см^{-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 авторов⁹, 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 катионов¹⁰⁸ 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 AlH_3 в кристаллическом состоянии, 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 | AlH_3^* | 1592 | 9 |
| | | | | 1600 | 16 |

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

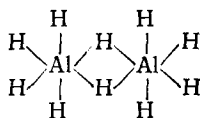
Наконец, ассоциация в бензольных растворах $\text{AlH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{AlH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ происходит, как полагают авторы³¹, скорее всего за счет связей $\text{Al}-\text{N}-\text{Al}$ по аналогии с $\text{BH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$, где такое строение было установлено рентгенографически¹²⁴.

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 $\text{Al}-\text{H}$ связей для ряда соединений.

Кристаллы $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ состоят из индивидуальных молекул комплекса²⁴ без направленных связей между ними^{9, 16}. Спектры кристаллов $\text{LiH} \cdot \text{AlH}_3$ согласуются с ионной структурой, в которой узлы решетки заняты тетраэдрическими ионами AlH_4^- с распределенными между ними ионами Li^+ ⁷⁷. Возможно, имеет место некоторое искажение правильной тетраэдрической формы аниона в поле катиона⁹³, подобное наблюдаемому в кристаллах $\text{LiAl}(\text{CH}_3)_4$ ¹⁰⁸ и ответственное за некоторое усложнение спектра, наблюдавшееся в более поздних исследованиях⁹. На основании сопоставления ИК спектров кристаллических гидridoалюминатов щелочных металлов авторы⁹³ считают, что такое искажение максимально у LiAlH_4 и минимально у CsAlH_4 , причем в первом случае симметрия снижается до C_{2v} за счет образования литием ковалентных связей с двумя водородами AlH_4^- . Структура 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 $\text{Al}-\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}-\text{Al}-\text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ 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 см^{-1} , соответствующей деформационным колебаниям диоксанового кольца и неактивной в ИК спектре при симметричной нагрузке молекулы диоксана¹⁶. 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^{9, 16} и их критика изложены выше. К критическим замечаниям следует добавить то, что ширина полос поглощения во всех приведенных в табл. 10 случаях, за исключением AlH_3 , близка. Напротив, полоса поглощения AlH_3 очень широка и не уступает по ширине соответствующим полосам в $(\text{R}_2\text{AlH})_3$ ^{118, 120}.

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

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

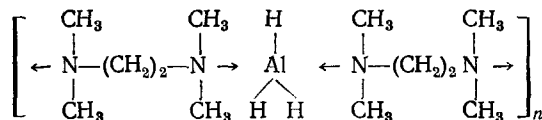


Частоты поглощения $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{AlH}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ с учетом того, что они содержат еще и координированный лиганд, лежат слишком высоко, а для $\text{AlH}_3 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ еще и очень близко к частоте поглощения в газе (1792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

Таким образом, можно согласиться с авторами^{9, 16} относительно полимеризации AlH_3 за счет образования Н-мостиков и считать их существование по меньшей мере недоказанным во всех остальных комплексах 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 NaAlH_6 ^{65, 91} и Li_3AlH_6 ⁸². 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—H смещается¹⁶ до 1674 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 AlH_3 возможна полимеризация, когда входящий в комплекс лиганд является бидентатным. Полимерные структуры вполне обоснованно предполагаются¹⁰ для комплексов AlH_3 с диаминами^{10 97}. Так, в¹⁰ для комплекса AlH_3 с тетраметилэтилендиамином приводится структура с элементарной ячейкой, содержащей 8 димерных единиц:



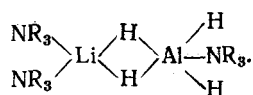
Высокие температуры плавления и сублимации таких комплексов и их термическая стойкость^{10, 37} также подтверждают наличие полимерной структуры. Аналогичное строение имеет, вероятно, и комплекс AlH_3 с триэтилендиамином³⁸.

Полимеризация за счет лиганда предположена и для комплекса $\text{AlH}_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8\text{O}$ ^{9, 16}. Комплексам $\text{AlH}_3 \cdot \text{NC}_5\text{H}_5$ ³⁶, $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3$ ⁸⁸, $\text{AlH}_3 \cdot \text{NaH} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ¹⁰⁸ и $\text{AlH}_3 \cdot \text{LiH} \cdot 3\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ⁸⁸ 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 тетрагидрофуране¹⁶ и газообразного $\text{AlH}_3 \cdot 2\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ^{9, 26}

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



Установление полной структуры подобных соединений требует дальнейших исследований.

У. ЭЛЕКТРОХИМИЯ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРИД АЛЮМИНИЯ

1. Электропроводность растворов LiAlH_4

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

Растворы LiAlH_4 в диэтиловом эфире имеют очень низкую электропроводность; κ одномолярного раствора при 15° составляет всего $4,43 \pm \pm 0,02 \cdot 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ¹²⁵, κ эфирных растворов LiAlH_4 примерно в 2,5 раза меньше, чем для таких же растворов LiClO_4 ¹²⁶. Отмечена также зависимость электропроводности растворов LiAlH_4 от степени их чистоты¹²⁷. Зависимость удельной электропроводности от концентрации LiAlH_4 показана на рис. 1, кривая *a*¹²⁷ и согласуется по порядку величины с ре

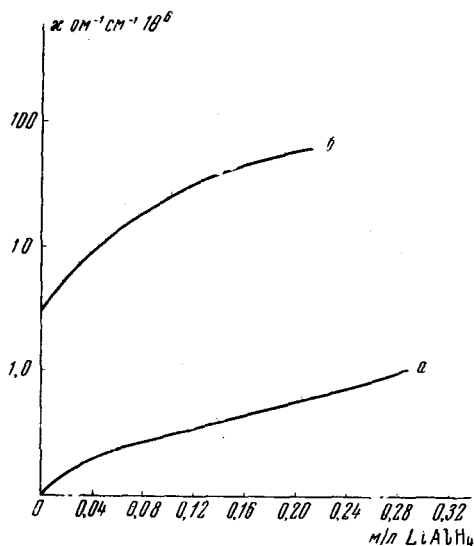


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности, κ , $\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ от концентрации LiAlH_4 . *a* — в чистом диэтиловом эфире, *б* — в диэтиловом эфире, содержащем AlH_3 0,394 моль/л

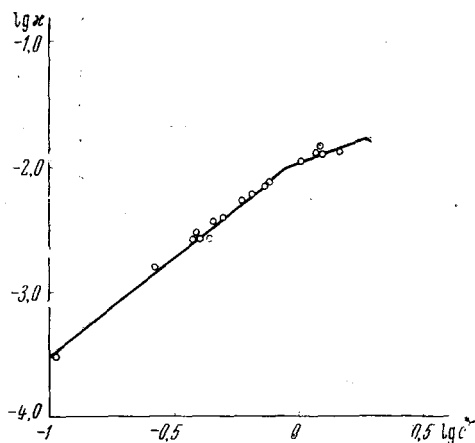


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности κ , $\text{ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ раствора LiAlH_4 в тетрагидрофуране от концентрации c , моль/л

зультатами работы¹²⁵, однако в работе¹²⁶ κ примерно на порядок меньше. Кривая *б* демонстрирует зависимость κ от концентрации LiAlH_4 при одновременном присутствии AlH_3 . В этом случае κ значительно выше аддитивной величины, подобно тому, как это имеет место в системах $\text{MnAl}-\text{AlR}_3$ ¹²⁸. Интересно также, что электропроводности эфирных растворов LiAlH_4 и AlH_3 при одинаковых концентрациях близки по величине¹²⁷.

В ¹²⁹ была измерена электропроводность растворов 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 NaAlH_4 в тетрагидрофуране также имеют высокую электропроводность: $\approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при $c = 3 \text{ моль/л}$ и 40° ($\approx 1 \text{ моль/дм}^3$ раствора KCl в воде равна $1,10 \cdot 10^{-1} \text{ ом}^{-1}$ при 25° ¹³⁰).

Электропроводность растворов в тетрагидрофуране значительно превосходит электропроводность растворов в диэтиловом эфире. Это объясняется, вероятно, тем, что последний является более слабым комплексообразователем, чем тетрагидрофуран по отношению к MAI_n , хотя некоторое влияние может оказать и несколько большая диэлектрическая постоянная тетрагидрофурана (7,87) по сравнению с соответствующей величиной для диэтилового эфира (4,34). Однако степень диссоциации LiAlH_4 даже в тетрагидрофуране все же невелика и составляет 1—10%, что можно оценить по эбуллиоскопическому значению молекулярного веса 38 ± 1 (рассчитанное значение 38)⁸³ и величине κ , если сделать разумные предположения о подвижности ионов в тетрагидрофуране.

Большинство авторов предполагает, что LiAlH_4 в диэтиловом эфире диссоциирует на Li^+ и AlH_4^- ^{40, 125, 126, 131}.

Однако такая схема вряд ли справедлива для растворов в тетрагидрофуране. Аномальная зависимость молярной электропроводности ¹²⁹ LiAlH_4 от концентрации * может объясняться сложным взаимодействием частиц растворенного вещества между собой^{132, 133} или с растворителем. Предположение о возникновении сложных соединений, ве-

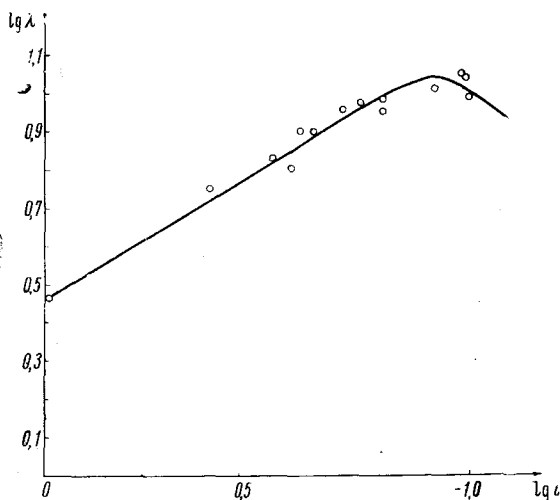


Рис. 3. Зависимость молярной электропроводности λ , $\text{ом}^{-1} \text{ см}^2 / \text{моль}$ раствора LiAlH_4 в тетрагидрофуране от концентрации c , моль/л

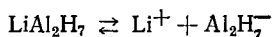
роятно с участием растворителя, подтверждается и тем, что электропроводность разбавленных растворов LiAlH_4 в тетрагидрофуране имеет отрицательный температурный коэффициент¹²⁹, что можно связать с разрушением образующихся соединений при повышении температуры. При высоких концентрациях гидридоалюмината лития в тетрагидрофуране температурный коэффициент электропроводности больше нуля¹²⁹. 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 (PCl_3 , BCl_3 и др.) гидридоалюминатом лития идет только в присутствии донорных растворителей, считают возможным дальнейшую диссоциацию^{82, 125} $\text{AlH}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^- + \text{AlH}_3$. При этом

* Рост молярной электропроводности при увеличении концентрации наблюдается также в растворах NaAlR_4 в диэтиловом эфире ($\text{R} = \text{алкил}$)⁸⁴.

роль донора состоит в сдвиге приведенного равновесия вправо за счет связывания AlH_3 в комплекс. Высказано также предположение о возможности существования в эфирных растворах LiAlH_4 катионов AlH_2^+ ^{82, 134}, что, очевидно, можно связать с дальнейшей диссоциацией: $2\text{AlH}_3 \rightleftharpoons \text{AlH}_2^+ + \text{AlH}_4^-$. Схема распада AlH_4^- с образованием H^- и AlH_3 кажется маловероятной в энергетическом отношении, хотя приведенная диссоциация AlH_3 в эфире сама по себе, по-видимому, имеет место³. Последнее подтверждается проводимостью эфирных растворов AlH_3 (для $\sim 0,4$ моль/л $\kappa = 3 \cdot 10^{-6}$ ом⁻¹ см⁻¹¹²⁷. По соображениям, изложенным в применении к соединениям MAlR_4 (R = алкил или галогид)³, следует, по-видимому, принять, что диссоциация LiAlH_4 до иона H^- не происходит. Диссоциация с образованием H^- иона отрицается и в работе¹³⁵, где восстанавливающим агентом считают ион AlH_4^- . Увеличение же восстановительной способности LiAlH_4 под влиянием донорных растворителей следует, по-видимому, связывать с образованием комплексов LiAlH_4 являющихся более активными восстановителями.

Анионы AlH_4^- в эфирном растворе LiAlH_4 вероятно сольватированы лишь в слабой степени. Это находится в соответствии с непрочностью эфирных комплексов LiAlH_4 (табл. 4) и с относительно большими размерами AlH_4^- иона⁴⁰ ($r = 2,45$ А, рассчитан из расстояния $\text{Al} - \text{H} = 1,66$ А), а также с отсутствием изменения ширины и положения полос поглощения ионов AlH_4^- в спектрах при изменении концентрации растворов^{77, 110}. Ионы Li^+ в эфирном растворе LiAlH_4 полагают сильно сольватированными⁵³. Это согласуется с ослаблением для растворов полосы поглощения в спектрах комбинационного рассеяния, соответствующей СО-группе эфира⁷⁷.

Существенное превышение аддитивной величины в значениях электропроводности эфирных растворов LiAlH_4 в смеси с AlH_3 (рис. 1) указывает на образование в таких растворах ионов иной природы, чем могут дать LiAlH_4 и AlH_3 порознь. В согласии с вышеизложенным^{3, 136} и по аналогии с наблюдаемым в системах $\text{MHal} - \text{AlR}_3$ в этом случае вполне естественно предположение об образовании комплексов $\text{MAlH}_4 \cdot n\text{AlH}_3$ или полигидридоалюминатов, в частности, гептагидридоалюмината лития LiAl_2H_7 . Диссоциация таких комплексов должна приводить к образованию полигидридоалюминат-ионов:



причем в виду больших размеров анионов степень диссоциации и, следовательно, электропроводность должны превышать соответственные значения для LiAlH_4 и AlH_3 ^{*}.

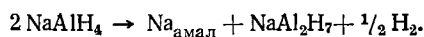
Относительно высокие значения электропроводности для комплексов $\text{LiAlH}_4 \cdot n\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ($n = 2-4$) и рост проводимости с увеличением числа молекул лигандов^(69, табл. 4) также говорят в пользу предположения об образовании $\text{LiAlH}_4 \cdot n\text{AlH}_3$ в смесях LiAlH_4 и AlH_3 .

* После написания обзора нам стало известно, что Г. Шрауцером (диссертация, Мюнхен, 1956) было установлено увеличение молярной электропроводности растворов гидридоалюминатов щелочных металлов в тетрагидрофуране с ростом концентрации и превышение электропроводности растворов LiAlH_4 в тетрагидрофуране аналогичной величины для раствора в диэтиловом эфире. Шрауцер также считает возможной схему диссоциации



2. Электродные процессы

В патенте Клазена⁶ рассматривается электролиз растворов 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 AlH_3 , а на аноде (по данным автора) выделялся H_2 по суммарной реакции $\text{NaAlH}_4 \rightarrow \text{Na}_{\text{амал}} + \text{AlH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2$. Автор⁶ предполагает, что накопление AlH_3 в растворе сопровождалось образованием комплекса NaAl_2H_7 :



После насыщения электролита продуктами электролиза из раствора начинает выпадать «чистый» AlH_3 . Под термином «чистый» автор, по-видимому, подразумевает AlH_3 , свободный от примесей хлоридов, в отличие от гидрида, получаемого химическим способом¹². Что же касается получения несольватированного 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 NaAlH_4 в тетрагидрофуране¹³⁷. 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, mA/cm^2 | Выход по току металла, % | Наличие газовыделения |
|----------------|----------------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Mg | 9 | 70 | + |
| Ga | 15 | 100 | — |
| Si | 15 | 124 (Si^{4+}) | — |
| 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 AlH -или молекулы 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 NaAlH_4 или LiAlH_4 в простых эфирах (табл. 13)¹³⁴.

ТАБЛИЦА 13

Свойства гидридов и гидридоалюминатов некоторых элементов

| Элемент | M (AlH ₃) _n | Температура разлож., °C | Растворимость в (C ₂ H ₅) ₂ O* | MH _n | Температура разлож. °C | Растворимость в (C ₂ H ₅) ₂ O |
|---------|-------------------------------------|-------------------------|--|--|------------------------|---|
| Mg | Mg (AlH ₃) ₂ | ~140 | + | MgH ₂ | >200 | + |
| Ga | Ga (AlH ₃) ₃ | 0 | + | GaH ₃ | >35 | + |
| Al | | | | AlH ₃ | | + |
| Be | Be (AlH ₃) ₂ | >комн. | + | BeH ₂ или BeH ₂ ·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 ₃) ₃ | >—40 | — | InH ₃ | 80 | — |
| Sn | Sn (AlH ₃) 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 NaAlH₄. 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 красноватого 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 Клазена⁶, 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: $M + nAlH_4^- \rightarrow nAlH_3 + MH_n$, где M — металл анода. Следует отметить, что конечными продуктами анодной реакции могут быть не только гидриды, но и M(AlH₃)_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: $\text{AlH}_4^- \rightarrow \text{AlH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2$.

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. Lehmkuhl, E. Lindner, Ber. **92**, 2320 (1959).
3. Ю. М. Кessler, Н. М. Алпатова, 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. ВИНТИ, 1651/0, М., 1961.
6. Пат. ФРГ 1141623 (1962); С. А., **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. cienc. exact. fis. quim y nat., Zaragoza, **10**, 35 (1955); С. А., **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, Am. pat. 2.567.972 (1951); С. А., **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. Honszerg, 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); С. А., **52**, 11371b (1958).
43. J. Mahé, J. Rollet, A. Willemart, Bull. soc. chim. France, **16**, 481 (1949).
44. В. И. Михеева, М. С. Селивохина, 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. Schnekenburger, 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. Barbaras, G. K. Barbaras, 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, *ЖОХ*, **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. Lehmkuhl, W. Pfohl, K. Zosel, *Lieb. Ann.*, **629**, 1 (1960).
57. А. Ф. Жигац, А. Ф. Попов, Л. Д. Вишневский, Л. М. Антипин, *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. Banus, 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. Banus, 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. Giraitis, Ам. пат. 3030400 (1962); С. А., **57**, 13801h (1962).
69. P. Kobetz, W. E. Becker, Q. C. Pinkerton, J. B. Honeycutt, *Inorg. Chem.*, **2**, 859 (1963).
70. S. M. Blitzer, A. P. Giraitis, 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. Chatteray, C. A. Hollingsworth, D. H. McDaniel, G. B. Smith, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 101 (1962).
77. L. D'Or, J. Fuger, *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. Marssel, 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. Антипин, Л. И. Захаркин, *Ж. неорг. химии*, **12**, 610 (1967); Л. И. Захаркин, В. В. Гавриленко, Л. М. Антипин, Ю. Т. Стручков, *Ж. неорг. химии*, **12**, 1148 (1967).
92. R. Ehrlich, A. R. Joung, H. G. Rice, J. Dvórok, P. 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. Garner, 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. Marktscheffel, 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. Knisely, 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. Schrötter, E. G. Hoffman, Ber., **68**, 627 (1964).
121. H. Ulich, W. Nespihal, Ztschr. angew. Chem., **44**, 750 (1931).
122. J. W. Smith, Science Progress, **35**, 515 (1947).
123. O. Yamamoto, I. Yamada, 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. Krafczyk, 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. Lehmkuhl, K. Reinert, Lieb. Ann., **629**, 33 (1960).
129. Н. М. Алпатова, О. Р. Осипов, Ю. М. Кесслер, Электрохимия, **3**, 102 (1967).
130. С. Глестон, Введение в электрохимию, ИЛ, М., 1951.
131. N. I. Paddock, Chem. Ind., **1953**, 63.
132. R. M. Fuoss, F. Accascina, Electrolytic Conductance, Interscience Publ., Inc., N.-Y., Interscience Publ., Ltd., London, 1959.
133. А. М. 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. Trevoу, 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. Курякова
АН СССР, Москва