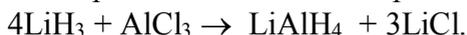


СИНТЕЗ АЛЮМОГИДРИДА ЛИТИЯ С АУТОИНИЦИИРОВАНИЕМ

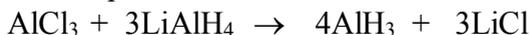
Х.Насрулоев, А.Бадалов, Д.Х. Насруллоева
Агентство по ядерной и радиационной безопасности
АН Республики Таджикистан

Первый представитель алюмогидридов металлов LiAlH_4 был получен Шлезингером с сотр. [1] по реакции гидрида лития и хлористого алюминия в среде диэтилового эфира:



Протеканию реакции способствует тонкое измельчение LiH_3 и введение в реакционную смесь небольшого количества LiAlH_4 в качестве инициатора [1,2].

Алюмогидрид лития, очевидно, действует автокаталитически, и промежуточным продуктом реакции является гидрид алюминия:



В настоящей работе нами представлен программированный синтез LiAlH_4 с аутоиницированием.

Вначале выбирается реагент AlCl_3 в количестве \dot{r}_1 моль. Тогда



В I шаге надо брать LiAlH_4 в количестве

$$\dot{r}_1 \cdot 3 \left(1 + \frac{b}{100}\right).$$

Здесь $\dot{r}_1 \cdot 3 \cdot \frac{b}{100}$ избыток LiAlH_4 , который обеспечивает аутоиницирование

Реагент LiH_3 берется в количестве: $4\dot{r}_1$.

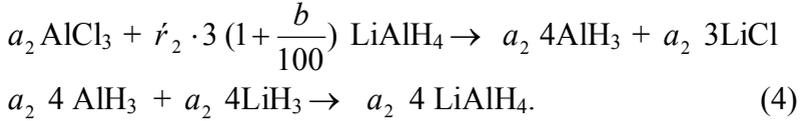
В результате двухступенчатой реакции образуется LiAlH_4 в количестве:

$$4r_1 + r_1 \cdot 3 \cdot \frac{b}{100} = 3 \cdot a_1 \left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100} \right),$$

т. е.

$$A_1 = 3 \cdot a_1 \left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100} \right). \quad (3)$$

Запишем данную реакцию во II шаге:



Во II шаге LiAlH_4 входит в реакцию в количестве A_1 . Поэтому надо записать равенство:

$$r_2 \cdot 3 \left(1 + \frac{b}{100} \right) = 3 \cdot a_1 \left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100} \right).$$

Отсюда находим a_2 :

$$a_2 = a_1 \frac{\frac{4}{3} + \frac{b}{100}}{1 + \frac{b}{100}}. \quad (5)$$

Во II шаге образуется LiAlH_4 в количестве:

$$3a_2 \left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100} \right),$$

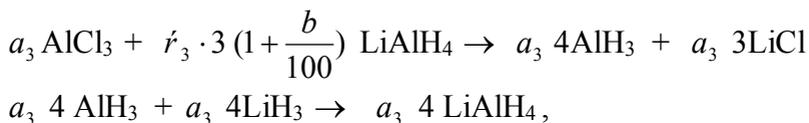
или с учетом (2):

$$A_2 = 3a_1 \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100} \right)^2}{1 + \frac{b}{100}}. \quad (6)$$

Количество реагента LiH_3 во II шаге следующее:

$$4a_2 = 4a_1 \frac{\frac{4}{3} + \frac{b}{100}}{1 + \frac{b}{100}} \quad (7)$$

Аналогично в III шаге будем иметь:



$$a_3 = a_1 \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}. \quad (8)$$

Продукция LiAlH_4 в III шаге будет

$$A_3 = a_1 \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^3}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}. \quad (9)$$

Реагент LiH_3 в III шаге:

$$4a_3 = 4a_1 \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^2}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^2}.$$

Анализируя формулы (5), (6), (8) и (9), можем записать эти формулы для n шага:

$$a_n = a_1 \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^n}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^n}, \quad (10)$$

$$A_n = a_1 \frac{\left(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}\right)^n}{\left(1 + \frac{b}{100}\right)^{n-1}}. \quad (11)$$

Полученные результаты представлены в таблице 1.

Выбирая $A=1$ моль, $b=10\%$ и составляя программу вычислений по приведенным формулам, вычисляем количество получаемого продукта LiAlH_4 в 20 шагах (табл.2)

Таблица 1

№ шага, реагенты	1	2	3	4	...	n
I Реагент AlCl_3	A	$A \frac{(\frac{4}{3} + \frac{b}{100})}{(1 + \frac{b}{100})}$	$\frac{A(\frac{4}{3} + \frac{b}{100})^2}{(1 + \frac{b}{100})^2}$	$\frac{A(\frac{4}{3} + \frac{b}{100})^3}{(1 + \frac{b}{100})^3}$...	$\frac{3(\frac{4}{3} + \frac{b}{100})^{n-1}}{(1 + \frac{b}{100})^{n-1}}$
LiH_4	4A	$4 \frac{(\frac{4}{3} + \frac{b}{100})}{(1 + \frac{b}{100})}$	$4 \frac{(\frac{4}{3} + \frac{b}{100})^2}{(1 + \frac{b}{100})^2}$	$4 \frac{(\frac{4}{3} + \frac{b}{100})^3}{(1 + \frac{b}{100})^3}$...	$\frac{4}{3(\frac{4}{3} + \frac{b}{100})^{n-1}} \cdot \frac{1}{(1 + \frac{b}{100})^{n-1}}$
Инициатор LiAlH_4	$3A(1 + \frac{b}{100}) =$ $3A + 3A \cdot \frac{b}{100}$	$3A(\frac{4}{3} + \frac{b}{100})$	$\frac{3A(\frac{4}{3} + \frac{b}{100})^2}{1 + \frac{b}{100}}$	$\frac{3A(\frac{4}{3} + \frac{b}{100})^3}{(1 + \frac{b}{100})^2}$...	$\frac{3A(\frac{4}{3} + \frac{b}{100})^{n-1}}{(1 + \frac{b}{100})^{n-2}}$
Продукт	$3A(\frac{4}{3} + \frac{b}{100}) =$ $4A + 3A \cdot \frac{b}{100}$	$\frac{3A(\frac{4}{3} + \frac{b}{100})^2}{1 + \frac{b}{100}}$	$\frac{3A(\frac{4}{3} + \frac{b}{100})^3}{(1 + \frac{b}{100})^2}$	$\frac{3A(\frac{4}{3} + \frac{b}{100})^4}{(1 + \frac{b}{100})^3}$...	$\frac{3A(\frac{4}{3} + \frac{b}{100})^n}{(1 + \frac{b}{100})^{n-1}}$

Таблица 2

	Реагент AlCl_3 на данном шаге	Сумма реагента AlCl_3	LiH_4 на данном шаге	Сумма LiH_4	Инициатор LiAlH_4	Продукт LiAlH_4	Затраты на иницирование, %
1	1,000	1,000	4,000	4,000	3,300	4,290	76,923
2	1,300	2,300	5,200	9,200	4,290	5,577	59,172
3	1,690	3,990	6,760	15,960	5,577	7,250	45,517
4	2,197	6,187	8,788	24,748	7,250	9,425	35,013
5	2,856	9,043	11,424	36,172	9,425	12,253	26,933
6	3,713	12,756	14,852	51,024	12,253	15,928	20,718
7	4,827	17,583	19,307	70,331	15,928	20,707	15,937
8	6,275	23,858	25,099	95,431	20,707	26,919	12,259
9	8,157	32,015	32,629	128,060	26,919	34,995	9,430
10	10,604	42,619	42,418	170,478	34,995	45,493	7,254
11	13,786	56,405	55,143	225,621	45,493	59,141	5,580
12	17,922	74,327	71,686	297,308	59,141	76,884	4,292
13	23,298	97,625	93,192	390,500	76,884	99,949	3,302
14	30,288	127,913	121,150	511,650	99,949	129,933	2,540
15	39,374	167,286	157,495	669,145	129,933	168,913	1,954
16	51,186	218,472	204,744	873,889	168,913	219,587	1,503

17	66,542	285,014	266,167	1140,055	219,587	285,464	1,156
18	86,504	371,518	346,017	1486,072	285,464	371,103	0,889
19	112,455	483,973	449,822	1935,894	371,103	482,434	0,684
20	146,192	630,165	584,768	2520,662	482,434	627,164	0,526

ЛИТЕРАТУРА

1. A.E. Finholt, A.C. Bond, H.I. Schlesinger // J. Am. Chem. Soc., 1947, v.69, p.1199.
2. H.I. Schlesinger, A.E. Finholt - Патент США №2567712 (1951) С.А. 1952. v.6, p.2762.