

FORMATION KINETICS OF METALLIC ALUMINUM IN THERMOLYSIS OF ALUMINUM TRIHYDRIDE AND TRIDEUTERIDE AS PROBED BY NMR

A.V. Novikov, Yu.B. Muravlev, S.I. Bakum, V.P. Tarasov

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

α -AlH₃ and its deuterated analogue α -AlD₃ have three-dimensional polymeric structures formed by bridging hydrogen atoms: $r(\text{Al-H}) = 1.715 \text{ \AA}$ and $r(\text{Al-Al}) = 3.24 \text{ \AA}$ [1]. The decomposition of aluminum trihydride is described by a simple scheme $\text{AlH}_3(\text{solid}) \rightarrow \text{Al}(\text{solid}) + 3/2\text{H}_2\uparrow$. This reaction has been studied in detail by many researchers based on hydrogen evolution kinetics in thermolysis and photolysis [2]. In this paper, we report first results on quantitative identification of solid products of thermolysis of aluminum trihydride and trideuteride. In situ measurements were carried out for samples with a grain size less than 30 μm or more than 150 μm at fixed temperatures of 360, 370, 380, 390, and 400 K and at atmospheric pressure. ²⁷Al NMR (78.205 MHz) spectra in a field of 7.04 T were recorded as free induction decays (FID) followed by Fourier transform. To obtain the best signal-to-noise ratio, an FID signal was acquired for at least 30 s. This time was the smallest increment in kinetic measurements. Spherical ampoules 9 mm in o.d. were used; the sample weight was 0.3 g. The ²⁷Al NMR spectrum of the aluminum hydride is

characterized by a complex line shape. The line consists of the central transition ($\pm 1/2$) and two outer satellites ($\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$). The inner satellites ($\pm 1/2 \leftrightarrow 3/2$) are masked by dipole interaction of the aluminum spin with protons and are unobservable in the spectra. The quadrupole coupling constant $C_Q(^{27}\text{Al}) = 260 \pm 4 \text{ kHz}$ at the zero asymmetry parameter. The ²⁷Al NMR chemical shift is $(-15 \pm 3) \text{ ppm}$ with respect to 0.1 M Al(NO₃)₃ in water as an external reference. At fixed temperature, the change in the spectrum in time involves the emergence of a signal at $1630 \pm 10 \text{ ppm}$ that arises from metallic aluminum. The plots of the integrated intensities of these signals versus time are typical S-shaped curves typical of topochemical reaction. For each temperature, the S-shaped curve has three segments corresponding to the induction period τ_{ind} with the rate constant $k_1 = 1/\tau_{\text{ind}}$, acceleration period $\alpha^{1/3} = k_2 t$, and deceleration period $\ln(1-\alpha) = k_3 t$, where α is the content of the metallic aluminum. The inflection point at S-shaped curves is observed at 0.4–0.6 α . The resulting kinetic characteristics are summarized in the table.

T, K	360	370	380	390	400
$\tau_{\text{ind}}(\text{min})$	490	240	90	55	25
$k_1(\text{min}^{-1})$	2×10^{-3}	$4,8 \times 10^{-3}$	10^{-2}	$1,8 \times 10^{-2}$	4×10^{-2}
$k_2(\text{min}^{-1})$	5×10^{-4}	8×10^{-4}	$3,3 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-3}$	21×10^{-3}
$k_3(\text{min}^{-1})$	$4,9 \times 10^{-4}$	10^{-3}	$2,7 \times 10^{-3}$	$6,7 \times 10^{-3}$	18×10^{-3}

From the linear dependences $k_i = f(T^{-1})$, we determined the activation energies ($\pm 20\%$) for each of the segments of the kinetic curve: $E_1 = 97$ kJ/mol, $E_2 = 112$ kJ/mol, and $E_3 = 108$ kJ/mol. These rate constants and activation energies are in good agreement with corresponding values obtained from the data on gas evolution in the course of thermolysis of lithium tetrahydridoaluminate [3]. The grain size primarily influences the induction period. The induction period for aluminum deuteride is 1.5–2 times as large as that for aluminum hydride, the grain size being the same. Thus, we arrive to a qualitative conclusion that aluminum trihydride is decomposed faster than aluminum trideuteride. To quantitatively compare the kinetic parameters of decomposition of $(AlH_3)_n$ and $(AlD_3)_n$, sample with the same grain size should be

used. Note that the spectra of the all samples after the completion of thermolysis, regardless of the grain size, show a signal at ~ 30 ppm that arises from alumina formed upon the reaction of the active form of metallic aluminum with the glass tube walls. If thermolysis is carried out in a Teflon tube, alumina is missing in the reaction products. This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research, project no. 03-03-32812.

REFERENCES

1. Turley, J.W. and Rinn, H.W., *Inorg. Chem.*, 1969, vol. 8, p. 18.
2. Herley, P.J. and Irwin, R.H., *J. Phys. Chem. Solids*, 1978, vol. 39, p. 1013.
3. Herley, P.J. and Schaeffer, D.A., *J. Phys. Chem.*, 1978, vol. 82, p. 155.

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ ТРИГИДРИДА И ТРИДЕЙТЕРИДА АЛЮМИНИЯ ПО ДАННЫМ ЯМР

А.В. Новиков, Ю.Б. Муравлев, С.И. Бакум, В.П. Тарасов

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Структура α -AlH₃ и его дейтероаналога α -AlD₃ представляет собой трехмерный полимер, связь в котором осуществляется за счет мостиковых атомов водорода. Расстояния $r(\text{Al-H}) = 1,715\text{ \AA}$, $r(\text{Al-Al}) = 3,24\text{ \AA}$ [1] Разложение тригидрида алюминия описывается простой схемой $\text{AlH}_3 (\text{тв.}) \rightarrow \text{Al} (\text{тв.}) + 3/2\text{H}_2\uparrow$ и детально изучено многими авторами на основе кинетики газовой выделения водорода при термолизе и фотолизе [2]. В настоящей работе впервые приводятся результаты по количественной идентификации продуктов, находящихся в твердой фазе при термолизе тригидрида и тридейтерида алюминия. Измерения *in situ* на образцах с дисперсностью менее 30 мк и более 150 мк были проведены в изотермическом режиме при пяти температурах 360, 370, 380, 390 и 400 К и атмосферном давлении. Спектры ЯМР ²⁷Al (78,205 МГц) в поле 7,04 Т были получены в импульсном режиме как сигналы спада свободной индукции (ССИ) с последующим Фурье-преобразованием.

Для получения оптимального отношения сигнал/шум минимальное время получения ССИ составляло 30 сек. Эта величина являлась минимальным временным шагом при измерениях кинетических зависимостей. Измерения проводили в сферических ампулах с внешним диаметром 9 мм, навеска - 0,3 г. Спектр ЯМР ²⁷Al исходного гидрида алюминия характеризуется сложной формой линии, состоящей из центрального

перехода ($\pm 1/2$) и двух внешних квадрупольных сателлитов ($\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$). Внутренние сателлиты ($\pm 1/2 \leftrightarrow 3/2$) маскируются дипольными взаимодействиями спина алюминия с протонами и в спектрах не наблюдаются. Константа квадрупольного взаимодействия составляет $C_Q(^{27}\text{Al}) = 260 \pm 4$ кГц при нулевом параметре асимметрии. Хим. сдвиг равен ($- 15 \pm 3$) м.д. относительно внешнего эталона 0,1 М Al(NO₃)₃ в воде. При фиксированной температуре изменение спектра во времени сводится к тому, что помимо сигнала исходного гидрида алюминия при -15 м.д. наблюдается сигнал при 1630 ± 10 м.д., обусловленный фазой металлического алюминия.

Изменение интегральных интенсивностей этих сигналов в зависимости от времени представляют типичные S-образные кривые, характерные для топохимических реакций.

Для каждой температуры S-кривая разбивается на три участка, соответствующие индукционному периоду длительности $\tau_{\text{инд}}$ с константой скорости $k_1 = 1/\tau_{\text{инд}}$, периоду ускорения $\alpha^{1/3} = k_2 t$ и периоду замедления $\ln(1-\alpha) = k_3 t$, где α - содержание металлической фазы алюминия. Точка перегиба на S-кривых реализуется при значениях 0,4-0,6 α . В таблице приведены кинетические характеристики.

T, K	360	370	380	390	400
$\tau_{\text{инд}}$ (мин)	490	240	90	55	25
k_1 (мин ⁻¹)	$2 \cdot 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$
k_2 (мин ⁻¹)	$5 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$21 \cdot 10^{-3}$
k_3 (мин ⁻¹)	$4,9 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$18 \cdot 10^{-3}$

Из линейных зависимостей $k_i = f(T^{-1})$ определены энергии активации ($\pm 20\%$) для каждого участка кинетической кривой $E_1 = 97$ кДж/моль, $E_2 = 112$ кДж/моль, $E_3 = 108$ кДж/моль. Эти значения констант скоростей и энергий активации хорошо согласуются с соответствующими значениями, полученными по данным газовой выделенности при термолитизе тетрагидроалюмината лития [3]. Дисперсность образца в основном сказывается на индукционном периоде. При одинаковой дисперсности образцов для дейтерида алюминия $\tau_{\text{инд}}$ в 1,5-2 раза больше, чем для гидрида алюминия. Можно сделать только качественное заключение, что разложение тригидрида алюминия происходит быстрее, чем тридейтерида. Для количественного сравнения кинетических параметров разложения $(\text{AlH}_3)_n$ и $(\text{AlD}_3)_n$

необходимо проводить измерения на образцах с идентичной дисперсностью. Следует отметить, что в изученных образцах, независимо от их дисперсности, после завершения термолитиза в спектрах регистрируется сигнал при ~ 30 м.д. от окиси алюминия вследствие взаимодействия активной формы металлического алюминия со стенками стеклянной ампулы. Эксперименты, проведенные в тефлоновом контейнере не показывают присутствия окиси алюминия в продуктах реакции.

Литература

1. J.W. Turley, H.W. Rinn // Inorg. Chem. (1969), v.8, p.18
2. P.J. Herley, R.H. Irwin // J. Phys. Chem. Solids (1978), v.39, p.1013
3. P.J. Herley, D.A. Schaeffer // J. Phys. Chem. (1978), v.82, p.155.