

ВСЕСОЮЗНЫЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ И ОСОБО ЧИСТЫХ
ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

**ПРОМЫШЛЕННОСТЬ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ
И ОСОБО ЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ**

Выпуск 13 (19)



МОСКВА—1968

СИНТЕЗ НИТРИДА ЛИТИЯ ИЗ ЭЛЕМЕНТОВ

С. А. Кутолин, А. И. Вулих

Металлический литий взаимодействует с азотом уже при комнатной температуре; при хранении на воздухе он переходит в смесь окиси (гидроокиси, карбоната) и нитрида лития. Однако практическое получение чистого нитрида лития из элементов является сложной задачей.

Металлический литий в твердом состоянии реагирует с чистым азотом чрезвычайно медленно. Описан синтез небольших количеств нитрида лития длительным пропусканием азота над расплавленным металлом при температуре выше 180° [1]. Однако и при этих условиях, по-видимому, не был получен чистый нитрид, так как при растворении продукта реакции в воде наблюдалось воспламенение, которое может быть объяснено присутствием непрореагировавшего металла. Позднее синтез проводили при 450° , но в этом случае железная аппаратура подвергалась сильной коррозии [2]. Проводили также синтез при нагревании металла до 400° и даже до 800° [3], используя в качестве реакционных сосудов тигли из тугоплавких и коррозионностойких соединений; например, тигель из окиси циркония, покрытый фтористым литием. Условием успешного синтеза является чистота азота и поверхности металла. Синтезировано небольшое количество нитрида лития при комнатной температуре [4] под давлением азота 25—30 *ата* и выдержке в течение 24 часов. По американскому патенту [5] нитрид лития получают пропусканием очищенного азота через диспергированный в парафине расплавленный литий при 200° . Имеющиеся в литературе сведения о реакции лития с азотом противоречивы; например, в работе [6] указано, что «в токе сухого азота реакция протекает быстро, с полным переходом лития в нитрид, а при нагревании — с воспламенением». Напротив, в работе [7] показано, что взаимодействие лития с сухим чистым азотом характеризуется значительным индукционным периодом и в кинетической области протекает в течение нескольких часов.

В связи с потребностью в нитриде лития в качестве катализатора и промежуточного продукта для получения нитридов других металлов возникла необходимость в выборе или разработке промышленного метода его синтеза.

Нами исследованы три способа синтеза нитрида лития: пропусканием азота над расплавленным металлом; пропусканием азота через диспергированный в парафине металл; под давлением азота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов для получения нитрида лития использовали: литий металлический марки ЛЭ-2 (ГОСТ 8774—58), азот в баллонах технический.

Реакции проводили в реторте, установленной в вертикальную печь с нихромовым нагревателем. Температуру измеряли термометром с точностью до $0,1^{\circ}$ или хромель-копелевой термопарой и регулировали электронным потенциометром ЭПД-12.

*Синтез при пропускании азота над литием**. Азот, тщательно очищенный от кислорода и влаги (рис. 1), являющихся ингибиторами реакции [7], пропускали в реторту, куда помещали тигель с металлическим литием, предварительно промытым спиртом и высушенным. Применяли тигли из фарфора, кварца, корунда и нержавеющей стали. При температуре 150 — 170° (ниже температуры плавления лития) выдержка

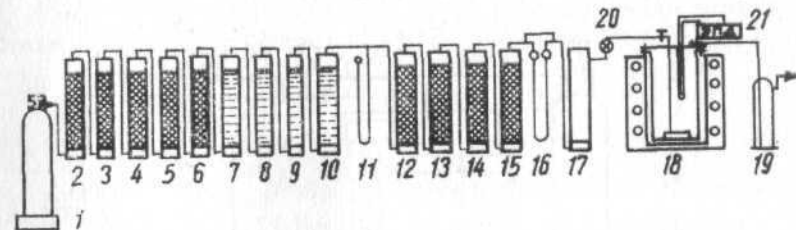


Рис. 1. Схема установки:

1—баллон с азотом; 2—6 — колонки с медной стружкой, нагреваемые до 700° для очистки от кислорода; 7—9 — склянки с раствором серной кислоты (1:4); 10 — склянка с концентрированной серной кислотой; 11, 16 — манометры; 12 — склянка с хлористым кальцием; 13—14 — склянка с P_2O_5 ; 15 — фильтр из стекловаты; 17 — предохранительная склянка; 18 — печь с реакционной ретортой; 19 — склянка с концентрированной серной кислотой; 20 — редуктор; 21 — ЭПД-12

в атмосфере азота в течение 48 часов привела лишь к частичному переходу лития (40%) в нитрид. Полное превращение лития в нитрид (в течение 4 часов) наблюдалось только при 450° , но при этом происходило частичное или полное разру-

* В этой части работы принимал участие Л. Д. Приходько.

шение тиглей. Если применяли неочищенный азот, то степень превращения лития в нитрид резко снижалась.

Синтез при пропускании азота через диспергированный в парафине литий. Расплавленный литий с помощью пропеллерной мешалки (1000 об/мин) диспергировали в расплавленном парафине и через полученную эмульсию пропускали очищенный азот (рис. 2). Температура синтеза изменялась от 190 до 220°, а продолжительность — от 2 до 7 часов. Во всех случаях гранулы продукта содержали наряду с нитридом металлический литий.

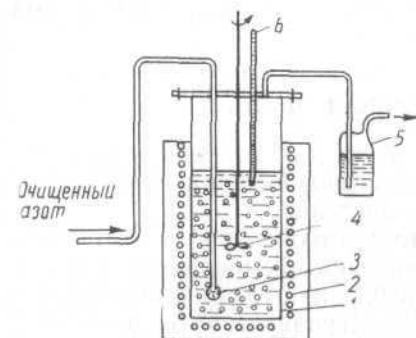


Рис. 2. Схема установки: 1—реактор; 2—печь; 3—барботер; 4—мешалка; 5—сосуд с концентрированной серной кислотой; 6—термометр

Синтез под давлением азота [8]. Для опытов изготовили реторту, рассчитанную на 30 *атм*. Реторту помещали в печь и соединяли или непосредственно с баллоном азота (рис. 3), или через систему его очистки. В реторту помещали тигель

из нержавеющей стали с пластинками металлического лития толщиной 3—5 мм. Реторту продували азотом в течение не-

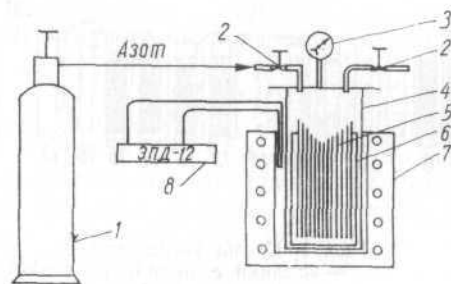


Рис. 3. Схема установки: 1—баллон с азотом; 2—редуктор; 3—манометр; 4—реторта; 5—пластинки металлического лития; 6—тигель из стали, 1X18H9T; 7—печь; 8—ЭПД-12

скольких минут, после чего давление азота и температуру постепенно повышали (в течение 1—2 часов). По достижении заданных значений температуры и давления давали выдержку в течение 3—6 часов.

Установлено, что при 160—170° (ниже температуры плавления лития), давлении азота 6—8 *атм* и выдержке 4—6 ча-

сов достигается количественный переход лития в нитрид (Li_3N). Нитрид лития получают в виде пластинок темно-красного или черного цвета, сохранивших форму исходного металла, но легко разрушающихся при измельчении. Никакой коррозии материала тигля и реторты не наблюдается.

Состав продукта устанавливали химическим и рентгенофазовым анализами. Образцы полностью растворялись в воде; выделяющийся аммиак поглощали кислотой и определяли обратным титрованием щелочью; литий в форме гидроксиды определяли титрованием кислотой и весовым методом. Атомное отношение $\text{Li}:\text{N}$ составляло от 3,00 до 3,02. Содержание железа в Li_3N — 0,005%. Качество продукта, полученного с применением как очищенного, так и неочищенного азота, оказалось одинаковым, т. е. заметного взаимодействия лития с кислородом, содержащимся в азоте, и ингибирующего действия кислорода на реакцию с азотом не отмечено. Данные рентгенофазового анализа образца нитрида лития [3] подтверждают, что полученный продукт является соединением Li_3N .

Укрупненные опыты с загрузкой до 300 г металлического лития дали аналогичные результаты и подтвердили возможность применения процесса синтеза нитрида лития под давлением азота для производственного получения этого продукта.

Вывод

Установлено, что количественный переход лития в нитрид стехиометрического состава (Li_3N), не загрязненный примесями из аппаратуры, достигается нагреванием лития до 160—170° под давлением азота 6—8 *атм* в течение 4—6 часов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Guntz. Compt. rend., 120, 777 (1895); 121, 945 (1895); 122, 246 (1895); 123, 997 (1896).
2. F. Dafert, R. Miklausz. Monatsh. Chem., 31, 981 (1910); 32, 63 (1912).
3. F. Gallais, E. Masdupuy. Compt. rend., 227, 635 (1948); Inorg. Synth., 4 (1953); E. Zintl, G. Brauer. Z. Electrochem., 41, 102 (1935).
4. B. Neumann, C. Kröger, H. Häblar. Z. anorgan. und allgem. Chem., 204, 81 (1932).
5. Пат. США, 2910347 (1959).
6. Краткая химическая энциклопедия, 2. М., «Советская энциклопедия», 1963, стр. 979.
7. В. М. Климаев. Сб. «Редкие щелочные элементы». Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1960, стр. 31.
8. С. А. Кутюлин, А. И. Вулих. Авт. свид. 192893. Изобретения. Пром. образцы. Товарные знаки, № 6 (1967).