

В. И. МИХЕЕВА и В. Ю. СУРС

О РЕАКЦИИ БОРИДА МАГНИЯ С ВОДОЙ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 3 VI 1953)

Соединения металлов третьей группы с магнием по своим свойствам являются промежуточными между соединениями с металлическим характером связи и соединениями, производными от летучих гидридов. Так, у интерметаллической фазы γ системы алюминий — магний, в область которой попадает состав Al_3Mg_4 , преобладают металлические свойства. Соединение бора с магнием B_2Mg_3 в еще меньшей степени обладает металлическими свойствами и при действии кислот уже образует гидриды бора и продукты их гидролиза.

Ход реакции гидролиза борида магния и получающиеся при этом промежуточные продукты весьма интересны для понимания исторически первого метода получения бороводородов путем гидролиза борида магния в водокислотных средах.

Траверс и Рей (1) установили, что «так называемый борид магния по Штоку» — продукт восстановления борного ангидрида магнием, частично растворяясь в воде, выделяет водород в количестве одной молекулы на один атом растворенного бора. Желтоватый раствор при подкислении выделяет еще половину молекулы водорода на один атом бора и восстанавливает иод в количестве примерно одного эквивалента на эквивалент выделившегося водорода. Эти соотношения авторы объясняют существованием в растворе солей кислот производных от низших окислов бора B_2O_2 и B_4O_5 .

Позднее Рей (2) в своих многочисленных работах сообщал о выделении им обработкой едким кали соединения состава $K_2B_2O_2H_4$, существующего в виде двух изомеров α и β , которые были интерпретированы им как цис- и транс-изомеры в предположении двойной связи между атомами бора.



Позднее эти формулы строения были поддержаны Вибергом (3) и одобрены Штоком (4).

Следует отметить, что анализ на водород в работах Рея проводился лишь путем гидролиза и полного элементарного анализа проведено не было.

Мы в своих опытах исходили как из борида магния, полученного прокаливанием смеси борного ангидрида с магнием, взятых в отношении 1 : 2,2, так и из «синтетического» борида магния, получаемого спеканием бора с магнием в отношении, отвечающем формуле B_2Mg_3 . При настаивании этих препаратов с водой энергично выделяется водород

(v_1), при подкислении также выделяется водород (v_2) и при обработке подкисленной вытяжки иодом происходит обесцвечивание последнего. Однако отношения $v_1 : v_2$ и иода к водороду получаются другие, чем в работе Рея, и отличные для обоих препаратов борида: синтетический борид оказывается более активным как в отношении выделения водорода, так и в отношении обесцвечивания иода.

Таблица 1

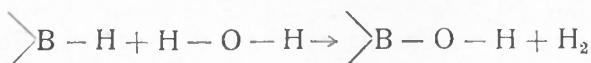
Отношение водной вытяжки борида магния к подкислению и к раствору иода

	v_1	v_2	0,1 N иод в мл	$\frac{v_1}{v_2}$	$\frac{H}{I}$
Водная вытяжка 20 г борида по Штоку в 200 мл воды	835,9	289,5	15,2	3,46	13,7
Водная вытяжка 20 г синтетического борида в 200 мл воды	1151	475	359	2,42	1,04

хорошо растворяются в воде и нерастворимы в спирте и эфире. При рассмотрении в поляризационном микроскопе проявляют анизотропию, при нагревании начинают разлагаться с выделением водорода лишь при 120°. Водный раствор полученных кристаллов обладает щелочной реакцией и энергично восстанавливает соли тяжелых металлов из их солей; с раствором сернистого никеля образуется борид никеля; при подкислении раствора выделяется водород.

Анализ выделенных кристаллов по ранее примененной Реем методике (определение водорода гидролизом) дал результаты, приведенные в табл. 2.

В обоих случаях в пересчете на атомные отношения, за вычетом окиси магния в случае борида по Штоку, получается формула, близкая к KH_2BO_3 , т. е. со значительно большим содержанием кислорода, чем это указывается предыдущими авторами. Это заставило нас изменить метод анализа. Определяя бор титрованием щелочью в присутствии маннита, калий в виде K_2SO_4 , мы водород определяли и путем гидролиза (активный водород), и путем прокаливания навески в токе кислорода и последующего поглощения воды перхлоратом магния — общий водород. При этом учитывалось, что по уравнению гидролиза



каждый «активный» водород, связанный непосредственно с атомом бора, выделяет в газовую фазу два атома водорода; водород, не входящий в состав гидроксильной группы, учитывается только методом сжигания.

Результаты анализа калиевой соли с определением как «общего», так и «активного» водорода даны в табл. 3, в.

Таблица 2

Анализ калиевых солей по методу Рея

	Соль из борида магния по Штоку в %	Соль из синтетич. борида магния в %
K	37,74	38,20
B	10,50	10,68
H	1,74	1,70
MgO	0,81	—
O (по разности)	49,21	49,42

Таблица 3

Состав калиевой соли по данным полного анализа

	Соль из борида по Штоку	Соль из борида B_2Mg_3	Соль из борида B_2Mg_3	$K[B_{(OH)_3}]^H$	$K_2B_2H_2(OH)_2$
	а	б	в	г	д
К	37,74	38,20	38,03	38,33	57,54
В	10,50	10,68	10,55	10,61	15,92
$H_{\text{общ}}$	3,48	3,40	4,02	3,95	2,99
$H_{\text{акт}}$	0,87	0,83	0,98	0,99	2,99
О (по разности)	49,28	47,72	47,40	47,11	23,55

Если данные, приведенные в графе в, пересчитать на атомные отношения, то получается формула $K_1B_1H_1(OH)_3$. Из четырех водородов только один является активным, т. е. присоединенным непосредственно к бору.

Пиролиз препарата показывает также выделение 0,96 вес. % водорода в хорошем согласии с данными гидролиза. Пересчет данных анализа, приведенных в табл. 2, на основе предположения, что содержание общего водорода в 4 раза больше содержания «активного водорода» (табл. 3, а и б), также приводит к формуле $KBH(OH)_3$, в которой один водород активен.

Учитывая способность бора к образованию комплексов $MeBX_4$, где X может быть водородом, галоидом или гидроксилем, мы считаем возможным приписать калиевой соли, выделяемой при обработке продуктов гидролиза борида магния едким кали, строение $K[B_{(OH)_3}]^H$, т. е. рассматривать ее как продукт неполного гидролиза двойного гидрида KBH_4 .

Поступило
1 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ M. Travers, R. Ray, Proc. Roy. Soc., 87A, 163 (1912). ² R. C. Ray, Trans. Farad. Soc. 33, 1260 (1937); J. Chem., Soc., 121, 1088 (1922). ³ E. Wiberg, Z. anorg. Chem., 173, 199 (1928); 191, 49 (1930). ⁴ A. Stock, Hydrides of Boron and Silicon, 1937.