

В. И. МИХЕЕВА и В. Ю. СУРС

О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ГИПОБОРАТА КАЛИЯ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 4 IX 1953)

Гипоборат калия — соединение, получающееся при взаимодействии гидридов бора с концентрированным раствором едкого кали, изучался многими авторами ввиду его интересных свойств: сильной восстановительной способности, непосредственному выделению металлических боридов из водных растворов солей тяжелых металлов и способности при нагревании сублимировать щелочной металл. Однако в вопросе состава и строения гипобората калия много неясного.

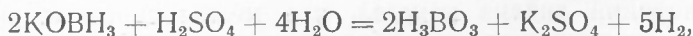
Шток (1), впервые получивший гипоборат калия, полагал его первоначально соединением, аналогичным метилату калия KOBH_3 , допуская четырехвалентность бора. Затем Хельригель (2), Виберг (3) и Шток (4) допускали для гипобората калия удвоенную формулу $\text{K}_2\text{B}_2\text{O}_2\text{H}_6$ и,

соответственно, строение $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{B}-\text{B}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \right] \text{K}_2$, что находится в согласии

с диамагнитностью этого соединения (5). Ф. Эфраим (6) считает, что наряду с удвоенной формулой для гипобората можно принять формулу $[\text{B}_{\text{H}_2}^0] \text{K}$. Б. В. Некрасов (7), полагая первым этапом реакции борводородов с щелочью образование иона HOVB_3^- , допускает существование двух гипоборатов: $\text{K}_2[\text{H}_3\text{VOVB}_2\text{OH}]$ и $\text{K}_2[\text{HOVB}_2:\text{VB}_2\text{OH}]$.

Наконец, Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина (8) принимают для гипобората калия формулу $\overset{+}{\text{K}}\text{VB}_3-\overset{-}{\text{VB}_3}\overset{+}{\text{K}}$ как для продукта присоединения металлического калия к диборану (9).

Пропуская диборан и тетраборан через растворы едкого кали различной концентрации и проводя затем анализ щелочных растворов на содержание бора и количество выделяющегося при подкислении водорода, мы определяли отношение Н:В. Для растворов диборана отношение это близко к 5, для концентраций щелочи не ниже 30 %, и несколько уменьшается для концентрации 20 %. Это хорошо отвечает уравнению Штока (4)



если допустить частично гидролиз для более разбавленных растворов щелочи.

Поглощением тетраборана растворами 30, 20 и 5 % KOH получают отношения Н:В, соответственно, около 6, 4 и 1 (см. табл. 1).

Свойства продуктов взаимодействия диборана и тетраборана с избытком едкого кали

	Растворы диборана			Растворы тетраборана		
	насыщ. КОН	30% КОН	20% КОН	30% КОН	20% КОН	5% КОН
Мл H_2 при подкислении 1 мл щелочн. раствора	30,00	7,90	4,63	4,39	0,74	0,17
Мл NaOH 0,08226 N на титрование 1 мл раствора	2,65	1,70	1,35	0,79	0,20	0,25
H:V	5,32	5,05	3,72	6,02	4,01	0,73

Данные табл. 1 относятся к свежеприготовленным растворам комнатной температуры; при длительном стоянии наблюдается непрерывное выделение пузырьков водорода и понижение отношения H:V. Если поглощение диборана и тетраборана вести щелочными растворами при температуре тающего льда, то при подкислении выделяются в значительной мере неизменные борводороды, следовательно, реакция образования гипобората идет в узком температурном интервале.

Для получения гипобората в чистом состоянии мы пытались воспроизвести опыты Штока (1), как путем насыщения растворов едкого кали с последующей отгонкой воды в вакууме, так и путем наращивания кристаллов гипобората на слегка увлажненных кусках едкого кали, находящихся в контакте с дибораном и тетрабораном. Большое число анализов отдельных проб, некоторые из которых приведены в табл. 2, показывает, что состав твердого продукта подвержен значительным колебаниям. Так, содержание калия изменяется в пределах 55—45 %, бора 13—12 %, общего водорода 5—4 % и активного, т. е. непосредственно связанного с атомами бора, 3,5—2,3 %.

Таблица 2

Данные анализа твердых продуктов реакции диборана и тетраборана с КОН и состав промежуточных стадий гидролиза KBH_4

	А			Б				
	Реакция с твердым КОН	Реакция с 30% раствором КОН		К $[BH_4]$	К $[B(OH)_3]$	К $[B(OH)_2]$	К $[B(OH)]$	К $O_2B_2H_4$ (гипоборат по Штоку)
		опыт 1	опыт 2					
К, %	51,03	48,7	47,95	72,48	55,90	45,50	38,33	56,4
В, %	12,05	12,02	12,5	20,05	15,46	12,60	10,61	16,0
H, %	4,42	4,35	4,44	7,47	5,76	4,68	3,95	4,3
N акт., %	2,31	2,07	2,03	7,47	4,28	2,33	0,99	3,4
O (по разности)	32,50	34,93	35,11	—	22,88	37,22	47,11	24,3
H:V при гидролизе	4,52	4,23	4,22	8	6	4	2	5

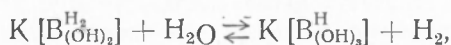
Рентгеновский анализ показал, что межплоскостные расстояния гипоборатов, полученных из диборана, совершенно идентичны таковым полученным из тетраборана. Длительно лежавшие на воздухе образцы препаратов показывают наряду с линиями гипобората линии соединения $B [K(OH)_2]$, выделенного нами ранее из продуктов гидролиза бориды магния (10).

Сопоставляя данные табл. 1 и 2 и результаты рентгеновского изучения, мы можем заключить, что твердые продукты взаимодействия диборана и тетраборана ничем не отличаются, ни по данным химического, ни по данным рентгеновского анализа. Состав их выражается формулой KBO_2H_4 ; если же учесть, что только два из четырех атомов водорода выделяются при гидролизе, то формулой $\text{K}[\text{B}(\text{OH})_2^{\text{H}}]$.

По величине отношения выделяемого при гидролизе водорода к бору для щелочных растворов тетраборана-6 и диборана-5, можно допустить в них существование соединения с большим числом атомов водорода, непосредственно присоединенных к атому бора: $\text{K}[\text{B}(\text{OH})_3^{\text{H}}]$.

Сопоставляя эти результаты со способностью выделения борородов из продуктов их взаимодействия с КОН при низких температурах, можно предполагать, что первой стадией реакции взаимодействия диборана и тетраборана с щелочью является образование продуктов присоединения $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot n \text{KOH}$ и $\text{B}_4\text{H}_{10} \cdot n \text{KOH}$ с последующим превращением их в соединение $\text{BH}_3 \cdot \text{KOH}$ или $\text{K}[\text{B}(\text{OH})_3^{\text{H}}]$.

Таким образом, состав продуктов реакции диборана и тетраборана с едким кали может быть объяснен на основе допущения равновесий:



В зависимости от концентрации щелочи, температуры и внешнего давления может осуществляться та или другая стадия гидролиза (табл. 2, Б) гидроида KBH_4 или наложение нескольких стадий.

Поступило
31 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. Stock, E. Kuss, Ber., 47, 810 (1914). ² W. Hellriegel, Zs. anorg. Chem., 185, 65 (1929). ³ E. Wiberg, ibid., 191, 49 (1930). ⁴ A. Stock, Hydrides of Boron and Silicon, 1933. ⁵ L. Клемм, W. Клемм, Zs. anorg. Chem., 225, 258 (1935). ⁶ Ф. Эфраим, Неорганическая химия, 2, 1933, стр. 277. ⁷ Б. В. Некрасов, ЖОХ, 10, 1156 (1940). ⁸ Я. К. Сыркин, М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946, стр. 478. ⁹ A. Stock, V. Sütterlin, F. Kurzen, Zs. anorg. Chem., 225, 225 (1935). ¹⁰ В. И. Михеева, В. Ю. Сурс, ДАН, 91, № 5 (1953).