

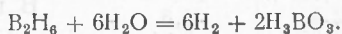
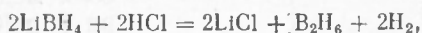
В. И. МИХЕЕВА и Е. М. ФЕДНЕВА

О ГИДРОЛИЗЕ БОРОГИДРИДА ЛИТИЯ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 11 IX 1954)

Двойные борогидриды представляют большой практический интерес как избирательно действующие восстановители. При проведении гидролиза образцов борогидрида лития для определения его активности было установлено, что в зависимости от условий среды гидролиз протекает в различной степени. С другой стороны, в практике применения борогидрида лития приходится считаться с потерей активности, связанной с частичным его гидролизом. Экспериментально показано ⁽¹⁾, что так называемые гипобораты — продукты взаимодействия диборана и тетраборана с КОН — могут рассматриваться как отдельные стадии гидролиза борогидрида калия, обладающие значительной степенью гидролиза. Полный гидролиз щелочных борогидридов требует для своего завершения кислой среды и специальных катализаторов ⁽²⁾. Весьма интересной в связи с этим является возможность доказать ступенчатый характер гидролиза борогидрида лития, соединения менее полярного по сравнению с борогидридами щелочных металлов.

Шлезингер и Бург ⁽³⁾, впервые получившие LiBH_4 , указывают на полноту гидролиза его при воздействии метилового спирта и на выделение диборана при действии хлористого водорода. Дэвис с сотр. ⁽⁴⁾ определяли чистоту препаратов LiBH_4 по количеству водорода, выделяющегося при обработке его разбавленной кислотой. Кильпатрик и Кинней ⁽⁵⁾, изучая кинетику гидролиза LiBH_4 в воднокислотных растворах, пришли к выводу, что реакция идет в две стадии. Сначала выделяется диборан, вступающий затем в реакцию с водой:



В работе Эллиота, Больдебука и Ределя ⁽⁶⁾ имеется указание, что для полноты гидролиза LiBH_4 необходимо применение в качестве катализатора солей кобальта.

Для опытов гидролиза мы применяли препарат с содержанием 95—97% LiBH_4 в виде белого порошка, полученный удалением эфира при 100° под вакуумом из моноэфирата LiBH_4 . Определение водорода проводилось газометрическим путем.

Реакция гидролиза борогидрида лития в зависимости от условий разложения протекает различно.

Действие небольших количеств воды на большую массу борогидрида или внесение большого количества борогидрида в воду вызывает бурную реакцию с сильным разогреванием, выделением диборана и самовоспламенением массы гидроксида.

При разложении борогидрида лития крепкой соляной кислотой также происходит бурное выделение диборана и воспламенение; при действии разбавленной соляной кислоты (1 : 1) одновременно с водородом в замеч-

ном количестве выделяется диборан, что приводит к заниженным результатам при определении активного водорода в препарате.

Дистиллированная вода при 0° растворяет борогидрид лития без заметного выделения водорода. Вода при 20° освобождает около 1/4 водорода, способного выделиться по уравнению



При 100° освобождается около 1/2 всего способного выделяться водорода (см. табл. 1).

Таблица 1

Влияние температуры и катализатора на гидролиз борогидрида лития

Навеска гидрида в г	Водород, выделившийся при действии воды, в %		Водород, выделив- шийся при действии подкисл. раствора NiCl_2 H_2Ni	Отношение $\text{H}_I : \text{H}_{II} : \text{H}_{III}$
	20° H_I	100° H_{II}		
0,0196	4,14	—	18,03	$\text{H}_I : \text{H}_{III} = 1 : 4,45$
0,0180	4,63	—	17,78	$\text{H}_I : \text{H}_{III} = 1 : 3,8$
0,0220	4,50	(6,4 при 60—80°)	17,05	$\text{H}_I : \text{H}_{III} = 1 : 3,8$
0,0230	4,60	10,56	17,92	$\text{H}_I : \text{H}_{II} : \text{H}_{III} = 1 : 2,3 : 3,9$
0,0366	3,381	7,78	18,1	$\text{H}_I : \text{H}_{II} : \text{H}_{III} = 1 : 2 : 4,5$

Количества водорода, выделяющегося при 20°, при 100° и всего способного выделиться при гидролизе водорода, относятся как 1:2:4. Слегка подкисленный весьма разбавленный раствор соли никеля NiCl_2 или $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ вызывает немедленное выделение водорода и образование черного осадка бороида

Таблица 2

Гидролиз борогидрида лития в щелочной среде

Среда	Активный водород в %	H_2 , выделяю- щийся при добавлении NiCl_2 , в %
Конц. NH_4OH	0,71	16
0,1 н NaOH	2,1	9,8
4 н NaOH	0,65	6,34

никеля. При этом полностью выделяется весь активный водород борогидрида лития (18,49%). То же самое наблюдается в присутствии солей кобальта (CoCl_2); соли меди (CuSO_4) и серебра (AgNO_3) менее активны.

В щелочной среде гидролиз идет менее интенсивно. Действие концентрированно-

го раствора аммиака, 0,1 и 4 н растворов едкого натра приводит к частичному выделению водорода (см. табл. 2). Последующее добавление раствора соли никеля (NiCl_2) к щелочным растворам вызывает дополнительное выделение водорода, но гидролиз до конца не завершается. Интересно отметить, что нагревание аммиачного раствора борогидрида лития с раствором никелевой соли дает прекрасное металлическое зеркало на стенках пробирки.

Данные опытов по разложению образцов борогидрида лития в различных условиях (табл. 1 и 2), если их сопоставить с составами соединений, являющихся промежуточными стадиями гидролиза (табл. 3), указывают на ступенчатый характер гидролиза. При 20° гидролиз в воде идет с выделением одного из четырех атомов водорода борогидрида лития с образованием соединения LiBH_3OH , устойчивого при данных условиях. При дальнейшем нагревании до 100° разложение идет дальше с замещением второго атома водорода на гидроксил и образованием продукта следую-

шей стадии гидролиза $\text{LiBH}_2(\text{OH})_2$. Действие подкисленного раствора NiCl_2 приводит к полному гидролизу борогидрида лития и образованию бората лития $\text{LiB}(\text{OH})_4$ или $\text{LiBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где все четыре атома водорода замещены на гидроксил.

Белый осадок, остающийся при растворении LiBH_4 в эфире, по своему составу (2,60—2,70% активного водорода и 18,0—22,9% бора) отвечает примерно эквивалентной смеси $\text{LiBH}_2(\text{OH})_2$ и $\text{LiBH}(\text{OH})_3$.

Он выделяет водород только при действии нагретой до 100° воды или при добавлении подкисленного раствора NiCl_2 .

Таблица 3

Содержание водорода и бора в различных продуктах гидролиза борогидрида лития

	LiBH_4	LiBH_2OH	$\text{LiBH}_2(\text{OH})_2$	$\text{LiBH}(\text{OH})_3$
H, % . .	18,49	8,00	3,75	1,44
B, % . .	49,65	28,64	20,11	15,50

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
24 VIII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Михеева, В. Ю. Сурс, ДАН, **93**, 67 (1953). ² H. J. Schlesinger, H. C. Brown et al., J. Am. Chem. Soc., **75**, 215 (1953). ³ H. J. Schlesinger, A. B. Burg, *ibid.*, **62**, 3429 (1940). ⁴ W. P. Davis, L. S. Mason, G. Stegeman, *ibid.*, **71**, 2771 (1949). ⁵ M. Kilpatrick, C. D. McKinney, *ibid.*, **72**, 5474 (1950). ⁶ J. R. Elliott, E. M. Boldebuck, F. Roedel, *ibid.*, **74**, 5047 (1952).