



В. С. Хаин
Н. Н. Мальцева
А. А. Волков

БОРОГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ

Том I.
Борогидриды
щелочных металлов
и тетраалкиламмония



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



УХТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ УПРАВЛЕНИЯ,
ИНФОРМАЦИИ И БИЗНЕСА



В.С. Хаин, Н.Н. Мальцева, А.А. Волков

БОРОГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ

**Том I.
Борогидриды
щелочных металлов
и тетраалкиламмония**

Монография

Ухта 2001

УДК 546.04:271

X 15

Хаин В.С. Борогидриды металлов. Том.І. Борогидриды щелочных металлов и тетраалкиламмония: монография - Ухта: УГТУ, 2001. - 223с.: ил. 23

ISBN 5-88179-166-5

В первом томе монографии изложены и обсуждены способы получения, очистки, количественного определения борогидридов щелочных металлов и тетраалкиламмония. Подробно описаны их строение, физико-химические и термодинамические свойства. Большое внимание уделено реакциям борогидридов с различными веществами в водных растворах, в среде органических растворителей, в отсутствие растворителей. Обсуждаются кинетика, вероятный механизм различных процессов.

Монография предназначена для научных работников, специалистов в области неорганической, аналитической и физической химии, для инженерно-технических работников, технологов, а также преподавателей, студентов и аспирантов высших учебных заведений.

Рецензенты академик РАН Кузнецов Н.Т. (ИОНХ РАН г. Москва), профессор Крупенский В.И. (УГТУ г. Ухта),

© Ухтинский Государственный технический университет, 2001

© Институт управления и международного бизнеса, 2001

© В.С.Хаин, Н.Н.Мальцева, А.А.Волков, 2001

ISBN 5-88179-166-5

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ГЛАВА 1. БОРОГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ IА ГРУППЫ	9
Общая характеристика	9
Получение и очистка	9
Количественное определение	16
Анализ технических препаратов	16
Анализ чистых препаратов	19
Определение MBH_4 в щелочных растворах	20
Определение MBH_4 в среде органического растворителя	23
Физико-химические свойства, термическая устойчивость и структура	24
Литература	37
ГЛАВА 2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРОГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ IА ГРУППЫ	49
Общая характеристика	49
Растворимость в различных растворителях. Образование сольватов	49
Взаимодействие MBH_4 с простыми веществами	62
Изотопный обмен	62
Окисление кислородом	62
Реакции с азотом	62
Реакции с серой	62
Реакции с галогенами	63
Реакции с псевдогалогенами	66
Взаимодействие MBH_4 со сложными веществами	66
Реакции с оксидами	66
Реакции с гидроксидами	69
Реакции с солями кислородсодержащих кислот	70
Реакции с галогеноводородами и псевдогалогеноводородами	71
Реакции с галогенидами	72
Обменные реакции	81
Реакции нуклеофильного замещения и комплексообразования	86
Литература	92
ГЛАВА 3. РЕАКЦИИ БОРОГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ IА ГРУППЫ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ	114
Реакции с простыми веществами	114
Реакции с кислотами	115
Гидролиз BH_4^- - иона	115
Каталитический гидролиз BH_4^- - иона	123
Механизм гидролиза	128

Реакции обмена	130
Окислительно-восстановительные реакции	131
Восстановление катионов металлов	132
Восстановление благородных металлов	142
Восстановление платиновых металлов	146
Восстановление кислородсодержащих соединений рутения и осмия	148
Восстановление металлов из комплексных соединений	151
Восстановление оксоанионов металлических элементов	157
Каталитические реакции	165
Восстановление оксоанионов неметаллических элементов	168
О некоторых закономерностях и особенностях окислительно-восстановительных реакций с участием борогидрид - аниона	171
Литература	176
ГЛАВА 4. ОНИЕВЫЕ БОРОГИДРИДЫ	195
Общая характеристика	195
Борогидриды аммония и четвертичных аммониевых оснований	195
Получение и очистка	195
Физико-химические и термодинамические свойства. Строение	199
Растворимость в различных растворителях	202
Химические свойства	203
Борогидрид бис - (амин) борония	209
Получение	209
Строение	210
Свойства	211
Борогидрид бис - (алкиламин) борония	212
Борогидрид гидразония	214
Борогидрид гуанидиния	214
Борогидриды сульфония, фосфония, арсония, и иодония	216
Литература	217

ПРЕДИСЛОВИЕ

Комплексные гидриды бора, борогидриды металлов, представляют собой один из основных классов химических соединений, которые имеют большое фундаментальное и прикладное значение для развития химии, химической технологии, ряда смежных дисциплин, таких как физика твердого тела, энергетика, материаловедение, металлургия и др. Исследование комплексных гидридов бора внесли существенный вклад в координационную химию. Разработаны довольно простые методы получения соединений с анионами BH_4^- во внутренней и внешней сфере, изучены их физические и химические свойства, структура. Высокая реакционная способность борогидридов металлов определяется, прежде всего, легкостью разрыва и образования новых химических связей в их координационной сфере. Поэтому приобретает особую важность систематизация данных о характере связей различных элементов в комплексах.

Интерес к химии комплексных гидридов бора в настоящее время чрезвычайно высок. Это плодотворное направление привлекает внимание многих ученых во всем мире, активные исследования в этой области проводятся в различных странах Европы, Азии и Америки. Поэтому поток научных публикаций, патентов, обзорных статей непрерывно увеличивается, что вызывает настоятельную необходимость их систематизации и обобщения. Опубликованные ранее монографии Иенсена Е. (Изучение борогидрида натрия. Копенгаген, 1954. 219с.), Гейлорда Х. (Восстановление комплексными гидридами металлов. М.: ИЛ, 1959. 912с.), разделы в книгах Жигача А.Ф. и Стасиневича Д.С. (Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. 676с.), Хайоша М. (Комплексные гидриды в органической химии. Л.: Химия, 1971. 624с.), ряд обзоров, опубликованные 30-35 лет тому назад, не отражают всех аспектов химии борогидридов металлов. Изданная в 1975 г. книга, написанная коллективом авторов (Гидриды переходных металлов. Под ред. Мюттертиза Э. М.: Мир, 1975. 305с.), лишь в одном разделе содержит данные о получении ряда комплексов борогидридов переходных металлов, применяемых в качестве катализаторов в органическом синтезе. Монографии Маккея К. (Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968. 242с.), Мальцевой Н.Н. и Хаина В.С. (Борогидрид натрия. М.: Наука, 1985. 207с.), Мирсаидова У. и Дымовой Т.Н. (Борогидриды переходных металлов. Душанбе: Дониш, 1985. 123 с.), Мирсаидова У. и др. (Свойства тетрагидридоборатов щелочных металлов. Душанбе: Дониш, 1994. 358с.) посвящены частичному описанию свойств борогидридов металлов, либо только борогидридам щелочных и редкоземельных металлов.

Предполагаемую вниманию читателей новую монографию следует рассматривать как первую в мировой практике попытку изложения современного состояния химии борогидридов металлов на основе более или менее полной систематизации данных о способах получения, свойствах, структуре, реакционной способности, применении всех известных к настоящему времени борогидридов металлов и тетраалкил-аммония. Книга, по мнению авторов, может служить своего рода справочником, ко-

торый поможет при поиске и разработке новых способов синтеза, анализа комплексных гидридов бора, их новых превращений, при изыскании новых путей использования в химической технологии и смежных с химией отраслях.

Основоположником химии гидридов бора является А. Шток, который получил впервые комплексные гидриды бора. Результаты его работ были опубликованы в 1912 г. Автор назвал продукты реакций диборана (B_2H_6) с амальгамой натрия (калия) "гипоборатами". Дальнейшие исследования показали, что последние представляют собой смесь $Na(K)BH_4$ с $Na(K)OBH_3$. Потребовались десятилетия, чтобы доказать это. Эти вещества были сильно гигроскопичны, они восстанавливали соли тяжелых металлов до свободных металлов, а сульфат никеля до бориды никеля и т.д. Чистые комплексные борогидриды были получены Шлезингером, Сэндерсоном, Бергом и Г. Брауном в Чикагском университете в 1939-1950 годах.

В 1939 г. впервые синтезирован борогидрид алюминия, $Al(BH_4)_3$, из которого реакцией его с этиллитием получен в 1940 г. $LiBH_4$. В этом же году получают борогидрид бериллия, $Be(BH_4)_2$, а в 1942г. - $Ga(BH_4)_3$. В следующем году синтезирован борогидрид натрия, а затем борогидриды урана, плутония и нептуния. Но все это стало известно лишь в 1953 г. после открытых публикаций. Дело в том, что борогидридам металлов придавали военное значение. Так, $U(BH_4)_4$ применяли вместо гексафторида урана для разделения его изотопов, а другие комплексы - в качестве легко транспортируемых интенсивных источников водорода.

Основы препаративного использования борогидридов были заложены Г.Брауном (лауреат Нобелевской премии). Дальнейшее развитие химии неорганических гидридов бора и его аналогов продолжили Виберг с сотрудниками (Германия), ученые США и России (Михеева В.И., Жигач А.Ф., Мочалов К.Н.). В последующие годы появляются работы, посвященные изучению природы химической связи, особенностей структуры комплексных соединений бора. Стимулом развития подобных исследований явилось использование борогидридов в качестве высококалорийных топлив для реактивных двигателей.

Высокая термическая стабильность, растворимость в различных средах, водных и неводных, большая реакционная способность открыли широкие возможности практического применения борогидридов и тем самым способствовали проведению работ по детальному изучению химии этих соединений. К настоящему времени эта область гидридных соединений бора выделилась в самостоятельный раздел химии. В итоге значительно обогатилась препаративная неорганическая, органическая и элементарноорганическая химия, появилась возможность решить ряд важнейших задач аналитической химии и катализа. Химики-синтетики получили хорошие реагенты для осуществления тонкого неорганического и органического синтеза, изучения строения соединений (например, конформационный анализ), кинетики химических реакций.

Большое научное и практическое значение комплексных соединений металлов, содержащих как во внутренней, так и во внешней сфере BH_4 - группы, явилось той

причиной, которая побудила нас взять на себя труд по написанию данной монографии, хотя мы хорошо сознаем всю ответственность и все трудности, связанные с выполнением подобного рода работы. В книге впервые объединены сведения о борогидридах металлов всех групп Периодической системы. Достаточно полно представлены и обсуждены результаты теоретических и экспериментальных исследований, что позволяет получить представление о развитии и современном состоянии химии комплексных соединений бора (тетрагидридоборатов) в целом.

Учитывая большой объем материала и различные интересы будущих читателей, мы решили издать монографию отдельно в трех томах.

В первом томе (главы 1-4) описываются способы получения, свойства и строение борогидридов щелочных металлов и тетраалкиламмония. Критически рассмотрены методы анализа; предложены наиболее рациональные из них. Описана растворимость в различных растворителях, образование сольватов. Приведены изотермы и политермы растворимости. Подробно рассматриваются реакции с неорганическими веществами в водной, неводной средах и в отсутствие растворителя, кинетика и механизм процессов. Обсуждаются особенности и закономерности окислительно-восстановительных реакций с участием BH_4^- - аниона, предлагается модель подобного рода превращений. Прогнозируется целесообразность и перспективность предложенного авторами нового подхода к изучению редокс - реакций с участием BH_4^- - иона в водной среде. Естественно, что такого рода прогнозы всегда оставляют за собой возможность дискуссий, в которых авторы всегда готовы принять участие.

Во втором томе (главы 5-8) обсуждаются вопросы синтеза борогидридов металлов II-УП групп Периодической системы. Раскрывается сущность наиболее экономичных способов их получения, очистки, анализа. Описаны физические, термодинамические, кристаллохимические свойства, растворимость в различных растворителях, приводятся диаграммы различных систем с участием борогидридов металлов. Обсуждаются различные точки зрения на природу химической связи в ковалентных борогидридах и их структуру. Рассматриваются аспекты химического поведения борогидридов, их реакционная способность, образование различных производных. Определенный интерес представляют как с теоретической, так и с практической стороны электрохимические свойства борогидридного аниона.

Последний раздел (3-й том) книги (9 глава) посвящен описанию наиболее интересных областей практического применения борогидридов металлов: получение водорода, катализаторов процессов гидрирования и изомеризации непредельных соединений (более активных, чем катализаторы Адамса и Ренея), диборана и других летучих гидридов элементов IV и VA групп, металлизация различных поверхностей, получение активных золь элементов или их оксидов (благородных металлов, рения, селена, теллура, олова, сурьмы, мышьяка, таллия и др.), порошков различных металлов, извлечение из отработанных лабораторных и производственных растворов редких и благородных металлов, как восстановителей в качественном и количественном

анализе неорганических и органических соединений, синтез новых борогидридных комплексов. Описаны металлические покрытия (медные, кобальтовые, железные, золотые, платиновые, родиевые и др.), образующиеся с применением борогидридных соединений, которые содержат в своем составе бор, что открывает также перспективы для получения сплавов, отличающихся повышенной твердостью, износо- и коррозионной стойкостью, высокой температурой плавления. В заключении даются практические рекомендации по технике безопасности, правилам обращения, технике проведения работ с использованием борогидридов как в лабораторных условиях, так и в промышленном масштабе.

Использование комплексных гидридов бора, содержащих в своем составе анионы BH_4^- , определяется рядом преимуществ перед другими известными реагентами. Во-первых, их можно применять как в твердом, так и в растворенном виде. Во-вторых, избыток комплексов легко разрушается действием разбавленных кислот. Далее, реакции с их участием в водной среде можно проводить в широком диапазоне значений pH от 0 до 14. Если они используются как восстановители, то восстановление различных веществ и ионов происходит количественно до строго определенной степени окисления элементов. Способы синтеза комплексных соединений, используемых как катализаторы в органическом синтезе, отличаются простотой в исполнении и достаточно эффективны. Существенным преимуществом комплексных гидридов бора перед другими восстановителями является также их высокая селективность по отношению к различным функциональным группам органических соединений.

Учитывая потребность в справочном материале, авторы стремились дать необходимые таблицы и графики и старались, не только показать современное состояние химии борогидридов металлов, но и наметить те перспективы, которые открываются в будущем в результате дальнейшего ее развития.

В целом книга отражает современное состояние химии борогидридных соединений (с BH_4^- - анионом), включенный в нее материал представляет несомненный интерес для химиков-неоргаников, специалистов в области органического синтеза, физики и химии твердого тела, водородной энергетики, материаловедения, катализа, электрохимиков.

Авторы надеются, что данная монография привлечет еще большее внимание ученых к этой весьма интересной и перспективной ветви химии и будет способствовать дальнейшему развитию области координационных соединений бора.

Предлагаемая вниманию читателей книга должна быть полезна как широкому кругу исследователей, так и преподавателям, аспирантам и студентам институтов, колледжей, интересующихся химией бора.

Авторы выражают глубокую признательность академику РАН Кузнецову Н.Т. за просмотр монографии и существенные критические замечания, Коношенку В.И. и Толстых И.В. за помощь в подготовке рукописи к изданию, а также всем тем, кто не останется равнодушным к данной книге и пришлет нам свои замечания и пожелания.

ГЛАВА 1

БОРОГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ IА ГРУППЫ

Общая характеристика

Борогидриды щелочных металлов представляют собой типичные соли с ионной кристаллической решеткой, диссоциирующие в растворах на ионы щелочного металла и BH_4^- . Они сравнительно стабильны при нагревании и растворении в воде. Наибольшее практическое применение находят борогидриды лития, натрия и калия как более доступные и менее гигроскопичные вещества. Методы их получения и свойства в настоящее время достаточно хорошо исследованы. Имеющиеся данные обобщены в ряде монографий и обзоров [1-11,54].

Образование иона BH_4^- можно рассматривать как процесс комплексообразования кислоты и основания Льюиса, при котором вакантная s- орбиталь BH_3 акцептирует электронную пару гидрид - иона:



Иными словами, BH_4^- - ион образуется за счет sp^3 - гибридных орбиталей центрального атома бора и s - АО водорода и характеризуется тетраэдрическим расположением химических связей В — Н в пространстве. Энтальпия образования BH_4^- по уравнению (1.1), а также изменение энтропии и свободной энергии для этой реакции соответственно равны: $\Delta H^\circ_{298} = - 17.9$ кДж/моль; $\Delta S^\circ_{298} = 6.1$ Дж/моль·К; $\Delta G^\circ_{298} = - 15.9$ кДж/моль [12], т.е. образование BH_4^- из борана и гидридного водорода протекает с выделением значительного количества энергии, что обуславливает сравнительную устойчивость борогидрид - иона.

Получение и очистка

Первым из борогидридов был получен борогидрид натрия, по-видимому, Штокком [13] действием диборана на амальгаму натрия. Однако открытие NaBH_4 принадлежит Шлезингеру, поскольку Шток привел иную формулу соединения - NaB_2H_6 - и имел фактически дело со смесью NaBH_4 и NaB_3H_8 , как было показано впоследствии [14]. Методы получения борогидридов щелочных металлов изложены в обширной, главным образом патентной литературе. Условно их можно разделить на две группы: синтез с использованием диборана и методы, исключаяющие его применение. С другой стороны, все рассматриваемые методы подразделяются на низкотемпературные, которые проводятся при температурах от комнатной до 250-300°C с газообразными и жидкими соединениями, как правило, в среде растворителя, и высокотемпературные, идущие при 300-600°C в твердой фазе в отсутствие растворителя.

Наиболее распространенными являются способы [6,8,15-43], основанные на реакциях диборана с алкилом, алкоголем, гидридом, триметоксиборогидридом (или тетраметоксиборатом) или амидом металла; взаимодействии гидрида металла с эфимидом.

ратами галогенидов бора.

Казалось бы, что наиболее простым способом получения борогидридов щелочных металлов должна быть реакция между гидридом металла, МН, и дибораном. Однако в данном случае исключительное значение приобретает правильный подбор среды, в котором ведется процесс.

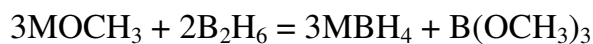
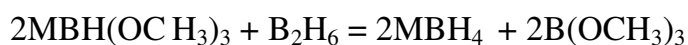
Так, гидриды лития, натрия и калия /19,20/ не реагируют с дибораном в отсутствие растворителя. Эта реакция идет легко и количественно, если LiH суспендировать в диэтиловом эфире /19/.

Реакцию NaH с B₂H₆ проводят при 40-50°C в среде диметилового эфира диэтиленгликоля (диглима), который хорошо растворяет образующийся борогидрид натрия /21,22/.

Борогидриды щелочных металлов также могут быть получены действием газообразного диборана на алкилы металлов. Следует упомянуть идущую энергично при комнатной температуре реакцию диборана с этиллитием, по которой впервые был получен борогидрид лития в 1940 г. /16/:



При взаимодействии метилатов, этилатов /16,23,24/, эфиров борной кислоты /25-29/, триметоксиборогидрида /19,26,27/ с B₂H₆ получаются борогидриды с хорошим выходом:

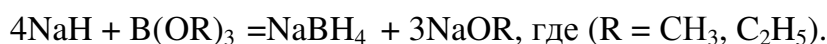


Распространенными методами синтеза являются методы, основанные на реакции гидрида щелочного металла с эфирами борной кислоты /28-31/.

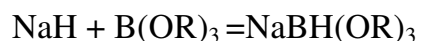
Сравнительно легко при незначительном нагревании (90-120° С) протекают реакции галогенидов бора (BF₃ и BCl₃) с гидридами лития /28, 31-34/, натрия /17,35,36/.

Захаркин и Гавриленко /37/ показали, что борогидриды натрия и калия могут быть получены реакцией галогенидов бора с МН в углеводородной среде (бензол, толуол) в присутствии незначительных количеств катализирующих веществ (триэтилламина, диалкилалюминий - гидрида и т.д.). Предложенный метод прост и дает значительный выход (90%). NaBH₄ образуется также при взаимодействии трифторида бора с NaH в диглиме /38/. Наряду с соединениями бора типа BX₃ (X- галоген, алкокси - группа) в реакциях с гидридами металлов могут участвовать и более сложные вещества, например, борный ангидрид, бораты, фторобораты, алкилы бора /3,17,18,30,39/.

Шлезингер и др. /30/ установили, что при нагревании смеси гидрида натрия и триалкилбората при температуре 225-250°C в отсутствие растворителя образуются борогидрид и алкоксид натрия:



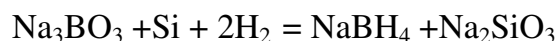
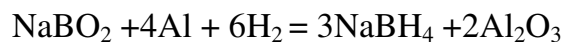
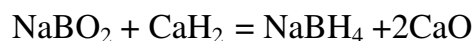
В качестве промежуточного продукта этой реакции образуется триалкоксиборогидрид натрия:



который затем диспропорционирует. Метод характеризуется высоким выходом и используется для промышленного производства NaBH_4 . Технологически удобно проводить эту реакцию с суспензией гидрида натрия в минеральном масле /40/, который реагирует в этих условиях с метилборатом в 10 раз быстрее, чем сухой гидрид. В данном случае реакция идет при атмосферном давлении и выход повышается от 76-86 до 95%. Образование борогидридов происходит и при взаимодействии соединений бора с водородом в присутствии щелочного металла, если, например, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ обработать при повышенной температуре (450-500°C) и давлении $3.04 \cdot 10^5$ Па натрием и водородом в присутствии диоксида кремния, металлического алюминия или хлорида кальция /17,41,42/:

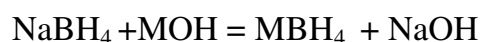


Из других боратов используются CaB_4O_7 , NaCaB_5O_9 , $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}$, MgB_4O_7 , метабораты кальция, натрия и др. В реакцию с боратами натрия вступают также гидриды щелочных и щелочноземельных металлов или алюминий, кремний в присутствии водорода:



Реакции соединений бора и водорода, протекающие в присутствии щелочного металла при 500°C с образованием MBH_4 , рассмотрены в работах /18,43/. Авторы /18/ проанализировали 37 реакций образования MBH_4 . Приведены тепловые эффекты и значения свободной энергии Гиббса для реакций метабората натрия с водородом в присутствии кремния и алюминия, а также оксидов натрия и кальция. Даны также термодинамические характеристики реакций между метаборатом и гидридами магния и кальция.

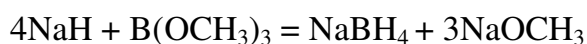
В связи с тем, что в 50-е годы борогидрид натрия становится более доступным, появляются работы по получению борогидридов других щелочных металлов методом двойного обмена /24,44-47/



Для получения борогидрида лития чаще всего применяют борогидрид натрия, реже - борогидрид калия. Литий обычно берут в виде хлорида, а в качестве растворителей - изопропиламин, этиламин, метиламин, тетрагидрофуран, диоксан, диметилформамид /6/. Все эти вещества растворяют борогидрид лития, но не растворяют образующийся хлорид натрия (или калия).

В лабораторных условиях LiBH_4 образуется /47/ при добавлении избытка хлорида лития к раствору NaBH_4 в изопропиламин. Раствор кипятят, отделяют выпавший осадок, растворитель отгоняют. Продукт содержит 97.6% основного вещества. В производственных условиях для получения борогидрида лития к суспензии LiCl в изопропиламин добавляют концентрированный раствор борогидрида натрия в том же растворителе /6/. Аналогично можно получить LiBH_4 в абсолютном этиловом спирте при -10°C /47,48/.

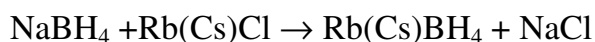
Борогидрид калия /24, 48/ получают из NaBH_4 в водно-спиртовой или водно-щелочной среде с последующим промыванием выпавшего в осадок борогидрида калия ледяным этиловым спиртом и высушиванием в вакууме или токе инертного газа. В качестве исходного вещества берется обычно гидроксид калия или такая калийная соль, чтобы образующаяся соль натрия хорошо растворялась в данном растворителе (вода, метанол, этанол, жидкий аммиак, изопропиламин, ацетонитрил и т.д.). Вместо чистого борогидрида натрия удобно использовать реакционную смесь, содержащую NaBH_4 , который образуется по реакции /30/



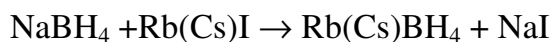
Этот способ применяют в промышленности /49/.

Впервые борогидриды рубидия и цезия были получены Банусом и др. /24/ реакцией NaBH_4 с метилатами рубидия и цезия в безводном этаноле. Михеева и Архипов /49/ предложили более простой способ синтеза $\text{Rb}(\text{Cs})\text{BH}_4$ обменной реакцией борогидрида натрия с гидроксидами рубидия и цезия ($0-5^\circ\text{C}$) в водно-метанольном растворе. Если брать минимальное количество воды, то борогидриды выпадают в осадок, который сушат при 50°C в вакууме. Общий выход продукта 82-88%, чистота 98-99%.

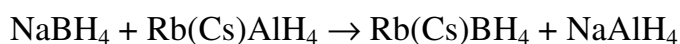
Предложено /50/ четыре способа получения чистых борогидридов рубидия и цезия обменными реакциями некоторых солей этих металлов с NaBH_4 в среде диглима. По реакции



выход составляет ~90% через 12 часов после начала процесса. Чистота продукта 98.0 - 98.5%. Согласно другому варианту борогидриды рубидия и цезия получали по уравнению



Через 20 часов реакция заканчивается, и образуются $\text{Rb}(\text{Cs})\text{BH}_4$ с чистотой не менее 99%. Выход не указан. Если в качестве исходных солей использовать алюмогидриды щелочных металлов, то выход продуктов можно повысить с 30 - 40% до 90% в результате добавления к послереакционному раствору примерно равного объема эфира:



И, наконец, борогидриды рубидия и цезия образуются по реакции

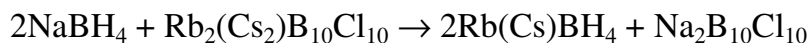
Таблица 1.1

Основные методы получения борогидридов щелочных металлов

Продукт	Исходные вещества	Среда	t, °C	τ, ч	Выход, %	Литература
LiBH ₄	LiC ₂ H ₅ , Al(BH ₄) ₃	-	20	-	-	/16/
	LiC ₂ H ₅ , B ₂ H ₆	-	То же	2	-	/16/
	LiH, BF ₃	Диэтиловый эфир	120-130	1	-	/34, 51/
	То же	То же	5-10	2-3	до 46	/34/
	LiH, B(OCH ₃) ₃	-	225-275	-	70	/30/
	LiH, B ₂ H ₆	Диэтиловый эфир	20	3-4	-	/19,26,52/
	LiOC ₂ H ₅ , B ₂ H ₆	-	-	-	-	/19/
	LiB(OCH ₃) ₄ , B ₂ H ₆	-	-	-	-	/19/
	LiBH(OCH ₃) ₃ , B ₂ H ₆	-	20	-	65	/53/
	LiAlH ₄ , B ₂ H ₆	-	70-90	-	-	/54/
	То же	Тетрагидрофуран	20	-	-	/54/
	LiNH ₂ , B ₂ H ₆	-	-	-	-	/8/
	LiCl, NaBH ₄	Тетрагидрофуран	20	8	5	/55/
	То же	Этанол	-10	-	85-90	/48/
	"	Изопропиламин	20	-	94	/47/
NaBH ₄	NaH, BF ₃ (в присутствии NaOR)	-	150-400	-	-	/3/
	NaH, BCl ₃	Толуол, катализатор (C ₂ H ₅) ₃ Al	70-90	0.33	-	/37/
	NaH, B ₂ O ₃	-	330-350	20-48	64	/34,35,57/
	NaH, B(OCH ₃) ₃	Масляная суспензия	250-270	1	87-96-	/58/
	То же	Тетрагидрофуран, диэтиленгликоль или диглим	20	-	-	/31,40,58/
	Na, H ₂ , B(OCH ₃) ₃	То же	-	-	-	/19/
	То же	-	225-275	1-24	94	/30,49,59,60/
	NaH, NaBH(OCH ₃) ₃	-	250-270	0.5	78	/30,59/
	NaBH(OCH ₃) ₃	(диспропорционирует)	230	-	78.6	/30,59/
KBH ₄	KH, BCl ₃ (в присутствии (C ₂ H ₅) ₃ Al)	Толуол	75-85	0.3	-	/37/
	KOCH ₃ , B ₂ H ₆	-	20	34	-	/19/
	KB(OCH ₃) ₄ , B ₂ H ₆	-	-80	-	-	/19,26,59/
	KBO ₂ , H ₂ , CaH ₂	-	450	-	97	/6/
	K, B, H ₂ (15195 кПа)	-	650	-	96	/6/

Окончание таблицы 1.1

Продукт	Исходные вещества	Среда	t, °C	τ, ч	Выход, %	Литература
KBH ₄	KOH, NaBH ₄	H ₂ O-KOH	20	-	85-90	/6,26,49/
	То же	То же	0	-	90	/62,63/
	KI, NaBH ₄	H ₂ O, CH ₃ OH или изопропиламин, метанол	20	-	-	/6/
	KCH ₃ COO, NaBH ₄	То же	То же	-	-	/6/
	То же	Метанол	"	-	-	/6/
	KOCH ₃ , NaBH ₄	То же	"	-	-	/6/
	KCNS, NaBH ₄	Изопропиламин	"	-	-	/6/
	NaBH ₄ , KX (X=I, Br, CNS, CH ₃ COO)	Изопропиламин - вода	"	-	-	/6/
	KCNS, NaBH ₄	Этилендиамин - пиридин - метанол	"	-	-	/6/
	KNH ₂ , NaBH ₄	Жидкий аммиак	"	-	-	/6/
	KCNS, NaBH ₄	Бутиламин и ацетонитрил	"	-	-	/6/
	KF, NaBH ₄	Вода	"	-	-	/6/
	K ₂ C ₂ O ₄ , NaBH ₄	То же	"	-	-	/6/
RbBH ₄	RbOCH ₃ , NaBH ₄	Метанол	"	-	95.3	/24/
	RbOH, NaBH ₄	Вода-метанол	0-5	-	88.5	/44/
	RbOH, NaBH ₄	То же	20	-	68-82	/44/
CsBH ₄	CsOCH ₃ , NaBH ₄	Метанол	То же	-	85	/24/
	CsOH, NaBH ₄	Вода-метанол	0-5	-	82	/44/
Rb(Cs)BH ₄	Rb(Cs)Cl, NaBH ₄	Диглим	20	12	~90	/50/
	Rb(Cs)I, NaBH ₄	То же	То же	20		/50/
	Rb(Cs)AlH ₄ , NaBH ₄	"	"	-	90	/50/
	Rb ₂ (Cs ₂)B ₁₀ Cl ₁₀ , NaBH ₄	"	"	-		/50/



Предложенные способы получения RbBH_4 и CsBH_4 позволяют избежать использования метанола и воды, выход и чистота продуктов малоразличимы.

В табл.1.1. представлены те из известных способов синтеза борогидридов щелочных металлов, которые, по нашему мнению, могут вызвать интерес у читателей, и будут им полезны в выборе практического метода получения MBH_4 .

Чистый несольватированный борогидрид лития можно получить двойной перекристаллизацией из эфирного раствора /19/ при смешивании с равным объемом бензола с последующей отгонкой эфира.

Известные методы рафинирования борогидрида натрия, позволяющие получать препараты с содержанием основного вещества более 99%, основаны на экстракции или перекристаллизации NaBH_4 из различных растворителей: вода /64/, жидкий аммиак /58,65,66/, изопропиламин /40,56/, пиридин /67,68/, этанол /6/, диглим /31,56,69/.

Очистку из водного раствора проводят при температуре $\leq 5^\circ\text{C}$. Применение жидкого аммиака требует еще более низких температур. Очистка с помощью изопропиламина заключается в экстракции борогидрида натрия кипящим безводным растворителем. Перекристаллизацией из насыщенного при 5°C раствора борогидрида натрия в пиридине получают несольватированный NaBH_4 , а из этанола при $-10-16^\circ\text{C}$ - высаливанием петролевым эфиром.

Метод очистки NaBH_4 с применением растворителя - диглима (ДГ) основан на специфической особенности температурной зависимости растворимости борогидрида натрия в ДГ: максимальная ~ 108 г/л наблюдается при 40°C , а понижается она как при повышении температуры, так и при понижении /31/. Известны две схемы перекристаллизации борогидрида /31/ через сольват и несольватированный NaBH_4 . По первой продукт прибавляют к диглиму в атмосфере азота и 30 мин перемешивают при 40°C . После охлаждения до 0°C выпавшие кристаллы отделяют от раствора и высушивают вакуированием при 60°C в течение 4 ч. Методика перекристаллизации по второй схеме отличается тем, что насыщенный при 40°C раствор борогидрида натрия нагревают до 80°C в течение 2 ч, быстро отфильтровывают при этой температуре выпавший мелкокристаллический осадок несольватированного NaBH_4 , который затем сушат в указанных выше условиях. Для выделения NaBH_4 из диглима используют также жидкие углеводороды при $2-25^\circ\text{C}$: гексан, гептан, изооктан или бензин при массовом соотношении раствор - углеводород 1 : (0.5 - 1) /69/.

Перекристаллизацию борогидрида калия обычно проводят из насыщенного водно-щелочного раствора (1М КОН) с последующим фильтрованием кристаллического борогидрида под давлением аргона, промыванием осадка холодным 0.5 М КОН и охлажденным до 0°C абсолютным этиловым спиртом. Конечный продукт высушивают в токе инертного газа /46/. Перекристаллизация из водно-щелочных растворов является наиболее простым дешевым способом очистки NaBH_4 /1/. Для этой цели

технический продукт растворяют в 1 М растворе щелочи (~50 г NaBH_4 в 50 мл 1М NaOH), перемешивают при температуре 35-36°C и фильтруют в токе азота. Прозрачный раствор в плотно закрытой колбе ставят в холодильник на 12-24 ч. Выпавшие кристаллы отделяют от маточника фильтрованием, хорошо отжимают между листами фильтровальной бумаги. Кристаллы дигидрата борогидрида натрия помещают в вакуумный эксикатор при комнатной температуре и выдерживают около 24 ч. Окончательное обезвоживание проводят эвакуированием с постепенным повышением температуры сначала до 36, а затем до 100°C, и выдерживанием в течение 3-4 ч. Полученный продукт содержит до 98.5 % NaBH_4 .

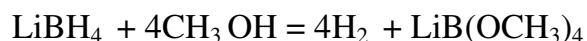
Количественное определение

В связи с расширяющимся использованием борогидридов щелочных металлов в различных отраслях промышленности назрела необходимость обобщения и критического анализа, опубликованных лишь в периодической литературе методов анализа чистоты препаратов MBH_4 , стандартизации их растворов. Технические MBH_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) содержат, как правило, не более 95% основного вещества. Присутствующие примеси - щелочь, борат, гидрид металла, этокси - и метоксисоединения, возможны железо и карбонаты. Наряду с техническими препаратами часто используют борогидриды после предварительной очистки перекристаллизацией. Содержание комплексного гидрида в очищенном продукте колеблется в пределах 98-99.5 масс.%; остальное - борат, щелочь, вода.

Выбор метода анализа препаратов MBH_4 или количественного определения BH_4^- иона в растворах, будет определяться как квалификацией борогидрида, так и природой среды, значением pH водных растворов, в которых протекают реакции с участием MBH_4 .

Анализ технических препаратов MBH_4 . Для определения MBH_4 в присутствии простого гидрида (MH), например, в производственных смесях, MH предварительно разлагают водой. Вместо воды можно использовать спирты (например, метилцеллозольв), так как реакции с ними простого гидрида протекают спокойно /49/. Затем определяют количество борогидрида с помощью одной из нижеописанных методик.

Для газовойолунометрического определения LiBH_4 используют реакцию метанолиза /16/:

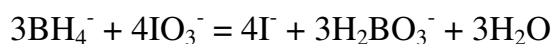


которая протекает гладко и приводит к образованию единственного летучего вещества - водорода. При нагревании твердого продукта тетраметоксибората лития выделяется триметилловый эфир борной кислоты:



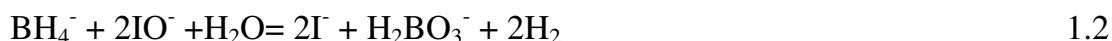
Его поглощают водой и определяют бор в виде борной кислоты титрованием раствором гидроксида бария.

Иодатный метод определения BH_4^- - иона в препаратах MBH_4 /1,70/ заключается в том, что определенную навеску растворяют в 0.5 М NaOH, добавляют избыток KIO_3 и через 5 мин определяют (после подкисления серной кислотой) количество не прореагировавшего иодата:

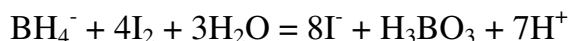


Титруют стандартным раствором тиосульфата иод, который выделяется при подкислении в результате взаимодействия избытка KIO_3 с иодидом калия. Относительное стандартное отклонение ($n = 10$) равно 0.060 /1/, а по данным работы /71/ - 0.087 ($n = 8$).

Наиболее оптимальное количество иодата по рекомендациям ряда авторов /1,70,72/ составляет 1.5-2.0 - кратный избыток по отношению к гидрид - аниону, иначе получаются заниженные результаты (на несколько процентов) /71/. Причины следующие. Борогидридный анион не реагирует в щелочной среде непосредственно с иодатом, его окисление начинается лишь при подкислении раствора (в присутствии иодид - иона), когда проводят определение избытка KIO_3 . Считается, что BH_4^- реагирует с выделяющимся свободным иодом, причем скорость окисления первого превалирует над скоростью его гидролиза. Но специально проведенный эксперимент /71/ показал, что борогидрид - ион окисляется даже в такой щелочной среде, в которой свободный иод не образуется. Это можно объяснить окисляющим действием активного промежуточного продукта, образующегося во время подкисления, по-видимому, гипоиодита. Поэтому при иодатометрическом определении BH_4^- (особенно при небольшом избытке окислителя) ошибки возникают как за счет частичного гидролиза (вследствие местного подкисления раствора при добавлении кислоты), так и за счет возможной побочной реакции неполного окисления BH_4^- :



Таким образом, для успешного определения борогидрида необходим такой интервал значений pH, при котором скорость реакций его окисления сильно превалирует над скоростью гидролиза. Этот фактор имеет особенное значение при иодометрическом определении MBH_4 /71-75/, в основу которого положена реакция



При понижении pH увеличивается скорость реакции BH_4^- с I_2 , но при этом возрастает скорость гидролиза первого. При высоких значениях щелочности среды иод, реагируя с гидроксид - ионами, образует гипоиодит, который может диспропорционировать, давая частично менее активный окислитель - иодат:



Предложен как прямой, так и обратный методы титрования. Определенную на-

веску препарата MBH_4 отсыпают в раствор иода, предварительно разбавленного равным объемом 2 М щелочи. В этом случае при добавлении избыточного количества серной кислоты (1:4) сразу восстанавливается окраска иода. Избыток оттитровывают стандартным раствором тиосульфата натрия. Результаты хорошо воспроизводимы /75/. Видимо, скорость окисления BH_4^- превосходит в условиях проводимого определения скорость гидролиза борогидрид - аниона. Относительная погрешность метода не превышает $\pm 0.40\%$. При изменении порядка сливания, т.е. при прибавлении раствора иода к щелочному раствору MBH_4 на титрование расходуется больше тиосульфата, и результаты получаются заниженными и невоспроизводимыми. В этом случае наблюдается незначительное выделение водорода вследствие неполного окисления BH_4^- - аниона /71/ по уравнению (1.2). Отмечается при этом /74/, что чем выше щелочность раствора в интервале 1-3 М NaOH, тем больше выделяется водорода. Однако прямое титрование дало результаты, близкие к истинному содержанию борогидрида. Как полагает автор работы /74/, вследствие протекания реакций (1.3) и (1.4) в щелочной среде и частичного образования иодата при прямом титровании дополнительно расходуется некоторое количество ($\sim 0.5\text{-}1\%$) раствора иода. Но с другой стороны, при высокой щелочности в ходе реакции окисляется по уравнению (1.2) также примерно $0.5\text{-}1\%$ борогидрида. Тем самым указанная выше погрешность компенсируется и становится возможным прямое титрование. Так, предложен потенциометрический метод прямого титрования BH_4^- в растворах чистой соли и химического никелирования /74/ с ошибкой $\pm 0.40\%$ при определении $0.25\text{-}0.75$ г/л NaBH_4 .

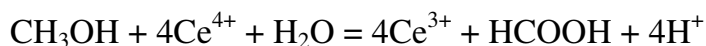
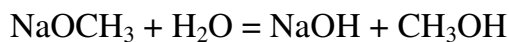
Точные и правильные результаты получаются /74/ методом обратного титрования в менее щелочной ($\text{pH} \sim 13$) среде. В таких разбавленных растворах разложение борогидрида натрия во время прибавления иода не наблюдается; достаточно лишь небольшого избытка (например, $0.3\text{-}0.5$ мл) 0.05 М раствора окислителя. Оттитровывать его тиосульфатом в кислой среде можно сразу же.

При определении борогидридов других щелочных металлов - лития, калия, рубидия и цезия - получаются результаты аналогичные описанным выше. Можно рекомендовать /71/ общие оптимальные условия титриметрического определения MBH_4 иодом, соблюдение которых дает возможность получать наиболее точные результаты. Во-первых, при проведении реакций следует брать избыток (достаточно ≥ 1 мл 0.05 М раствора) окислителя и к нему приливать анализируемый раствор восстановителя. Во-вторых, реакцию целесообразнее проводить в интервале концентрации щелочи порядка $0.1\text{-}0.2$ М.

Определение примеси бората в борогидриде основано на образовании в щелочной среде (0.6 М NaOH) в присутствии маннита - борноманнитового комплекса - с последующим его поляриметрическим определением /76/. Удельное вращение комплекса во много раз больше удельного вращения самого маннита. Определение лучше проводить не позднее, чем через 10 мин после растворения NaBH_4 в щелочном растворе маннита, чтобы уменьшить влияние побочного процесса гидролиза.

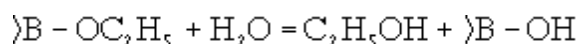
Косвенное определение борсодержащих примесей /77/ можно проводить по разности общего бора и бора в борогидриде, найденного, например, иодатным методом.

Количественный метод определения метоксильной группы в борогидриде натрия основан на окислении церийаммонийнитратом метанола, который образуется при разложении водой образцов NaBH_4 /78/:



Избыток стандартного раствора реагента оттитровывают раствором арсенита в присутствии индикатора фенантролина. Данная методика применима к анализу торговых препаратов, содержащих также гидрид натрия, борат и углерод; влияние углерода устраняется, если навески борогидрида натрия предварительно разлагать в присутствии азотной кислоты. Точность способа составляет $\pm 0.5\%$.

Хроматографический метод определения этоксигрупп в LiBH_4 в водном растворе основан на образовании этанола по реакции /79/:



Использован хроматограф Цвет-4 с пламенно-ионизационным детектором. Смесь этанола и воды отгоняют в течение 2 ч при атмосферном давлении, в качестве сорбента применяют хроматон - N-AW. Количественное определение этоксигрупп проводят по методу сравнения площадей пиков искусственных смесей - "меток" с площадями пиков анализируемых растворов. Результаты статистической обработки показывают, что ошибка при определении 0.2-0.06% этоксигрупп не превышает $\pm 3\%$. Чувствительность определения этанола $5 \cdot 10^{-5}\%$. Метод также позволяет определять до 0.05 % диэтилового эфира.

Анализ чистых препаратов MBH_4 . Для анализа борогидридов щелочных металлов, очищенных перекристаллизацией, используют описанные выше методики. Кроме того, в связи с практическим отсутствием в этих препаратах примесей простых гидридов, карбонатов (при правильном хранении, т.е. в атмосфере инертного газа) можно применять газовольюмометрический метод, основанный на измерении объема водорода, выделяющегося в процессе гидролиза BH_4^- - иона:



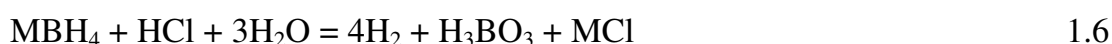
Для разложения MBH_4 лучше применять разбавленную соляную кислоту /1,19,64,80/, либо проводить процесс в присутствии катализаторов гидролиза, роль которых выполняют соединения переходных металлов (никель, кобальт, железо, платина, палладий, родий, рутений, серебро). Измерение количества выделившегося водорода можно проводить различными способами. В работе /64/ предложено перекачивать водород с помощью насоса в термостатируемую бюретку. Давление измеряет-

ся с применением катетометра с точностью 0.1 мм, температура поддерживается с точностью $\pm 0.01^\circ\text{C}$. Это дает возможность измерять объем водорода с ошибкой, не превышающей $\pm 0.1\%$. Наиболее простым способом является измерение объема выделившегося водорода с помощью термостатированной газовой бюретки /1/. По данным Иенсена /1/ относительное стандартное отклонение не превышает 0.19 ($n=10$).

Можно газовольнометрический анализ проводить, не применяя соляную кислоту, а нагревая водный раствор, например, борогидрида калия /19/ до 100°C . При этом выделяется практически весь гидридный водород.

При гидролизе борогидрида лития водород также выделяется количественно /19,52,64/ согласно уравнению (1.5). Применение катализирующих добавок солей кобальта или никеля приводит к более быстрому образованию H_2 /52,81,82/.

Борогидриды щелочных металлов можно непосредственно оттитровать кислотой /1,64/. Для проведения анализа определенную навеску MBH_4 растворяют в воде и титруют 0.1М раствором соляной кислоты потенциометрически или в присутствии индикатора метилового оранжевого /64/. Относительное стандартное отклонение при выполнении десяти параллельных определений составляет 0.11 /1/. Расчет ведут согласно следующему стехиометрическому уравнению:

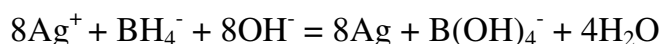


Затем определяют с точностью ± 0.42 борную кислоту, образующуюся по ур. (1.6), титрованием в присутствии маннита (или глицерина) стандартным 0.1 М раствором NaOH /19,52,64/.

Количественное определение примесей в очищенных препаратах борогидридов щелочных металлов проводят так, как описано выше (см. анализ технических MBH_4). Определить воду или OH^- можно лишь качественно с помощью ИК - спектроскопического метода /83/.

Определение MBH_4 в щелочных растворах. Борогидриды щелочных металлов обычно хранят в твердом виде в атмосфере инертного газа или вакууме, либо в щелочных растворах, которые в зависимости от концентрации щелочи устойчивы до 1-2 месяцев /84/ (изменение концентрации не более чем на 1 %). При более длительном хранении вследствие гидролиза его концентрация значительно уменьшается ($> 1\%$) /84/. Поэтому стандартизация свежеприготовленных растворов MBH_4 , а также постоявших какое-либо время, несомненно, имеет определенное значение.

Для определения содержания борогидридов натрия, калия и лития в сильнощелочных средах (0.5-2.0 М MOH) применяют аргентометрический метод /72,85/, сущность которого заключается в том, что к избытку стандартного раствора нитрата серебра, содержащего этилендиамин в качестве комплексообразующего реагента, добавляют щелочной (2М MOH) раствор борогидрида:



Избыток AgNO_3 оттитровывают известными способами. Метод достаточно точный.

При содержании MBH_4 в количестве 0.8-1.8 мг/мл $S_r = (3-6) \cdot 10^{-3}$. Присутствие таких веществ, как циклогексан, ацетон, этанол, формиат, бензальдегиды, хлорат калия, не мешает определению.

В растворах с $C_{\text{МОН}} > 2$ М наиболее точным следует считать определение MBH_4 с помощью $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в присутствии катализатора OsO_4 /86/:



Точное определение BH_4^- возможно лишь тогда, когда щелочной (≥ 1 М NaOH) раствор борогидрида прибавляют к избытку щелочного (1-3 М NaOH) раствора гексацианоферрата(III), содержащего 3-4 капли 0.1%-ного раствора катализатора в 0.3 М NaOH . При этом необходимо иметь в виду, что в случае применения KOH щелочность раствора не должна превышать 2 М, так как при большей концентрации гидроксида калия наблюдается частичное разложение раствора окислителя вследствие действия восстанавливающих примесей. А это приводит к завышенным и невоспроизводимым результатам. Можно определять избыток непрореагировавшего 0.1 М гексацианоферрат(III) калия потенциометрическим титрованием раствором арсенита или сульфата гидразина, или $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, образовавшегося по уравнению (1.7), титрованием раствором сульфата церия(IV) или перманганата калия. В данном варианте можно эквивалентную точку устанавливать как потенциометрически, так и с помощью индикатора ферроина.

Описан чувствительный и быстрый фотометрический метод определения NaBH_4 /87/. В растворе 0.02 М NaOH борогидрид образует с тринитробензолсульфокислотой ($2 \cdot 10^{-3}$ М) окрашенное соединение с $\lambda_{\text{эф}} = 460$ нм. Можно определять до 0.3 мкмоль NaBH_4 в 0.1 мл раствора. Окраска развивается в течение 15 мин и устойчива 3 ч. Мешают NH_4^+ и первичные амины. В более разбавленных щелочных растворах (10^{-3} М МОН) /88/ определяют $\text{Na}(\text{K})\text{BH}_4$ с помощью ацетона также спектрофотометрически, но в ультрафиолете по $\lambda_{\text{эф}} = 265$ нм с точностью $\pm 0.3\%$ ($n = 9$).

Применение для определения борогидридов таких окислителей, как гипогалогениты, затруднено из-за их малой инертности и повышенной способности к диспропорционированию. При использовании электрогенерированных титрантов эти нежелательные побочные явления устраняются. Авторы /89/ исследовали поведение борогидрида лития при титровании различными электрогенерированными (внутренняя генерация) окислителями с целью выбора условий количественного определения LiBH_4 . Титрование борогидрида лития или его моноэфирата электрогенерированными Br_2 , I_2 и BrO^- приводит к заниженным результатам, несмотря на 100%-ный выход по току титранта. Вероятно, в этих условиях (0.1 М KBr в 80%-ной CH_3COOH ; 2М KI или KBr в 1 М NaHCO_3 ; pH 8.6) наряду с окислением протекает гидролиз BH_4^- в зависимости от pH среды. При титровании генерированным IO^- (2 М KI в 0.5 М NaOH ; pH 13) результаты по сравнению с другими окислителями значительно лучше при стабилизации температуры электролита (20°C). Возможно также определение комплексов боро-

гидрида лития с пиридином, диоксаном, диглимом, диэтиловым эфиром, тетрагидрофураном, диметилформамидом. Результаты получаются вполне удовлетворительные /89,90/. Метод кулонометрического титрования электрогенерированным иодом может быть применен для определения NaBH_4 в воздухе производственных помещений до $0.01\text{--}0.5 \text{ мг/м}^3$ ($5 \cdot 10^{-6}$ - $2 \cdot 10^{-4}\%$ масс.) борогидрида натрия в течение 1 ч /91/.

Полезную информацию получают, пользуясь номограммой для нахождения периода полупревращения ($\tau_{1/2}$, мин) борогидрид - иона в боратных буферных растворах с pH 8-11 в интервале $15\text{--}35^\circ\text{C}$ /92,93/. Используя зависимости $\tau_{1/2}$ от pH и температуры, авторы получили уравнение /92/

$$\lg \tau_{1/2} = \text{pH} - (0.032t + 7.19),$$

которое было применено для построения соответствующей номограммы, с помощью которой можно быстро и с удовлетворительной точностью ($\pm 0.04\%$) определить время разложения BH_4^- на 50% от исходного, что важно знать при длительном хранении MBH_4 в растворах (рис.1.1 (а)). Из номограммы приведенной на рис.1.1. видно, что

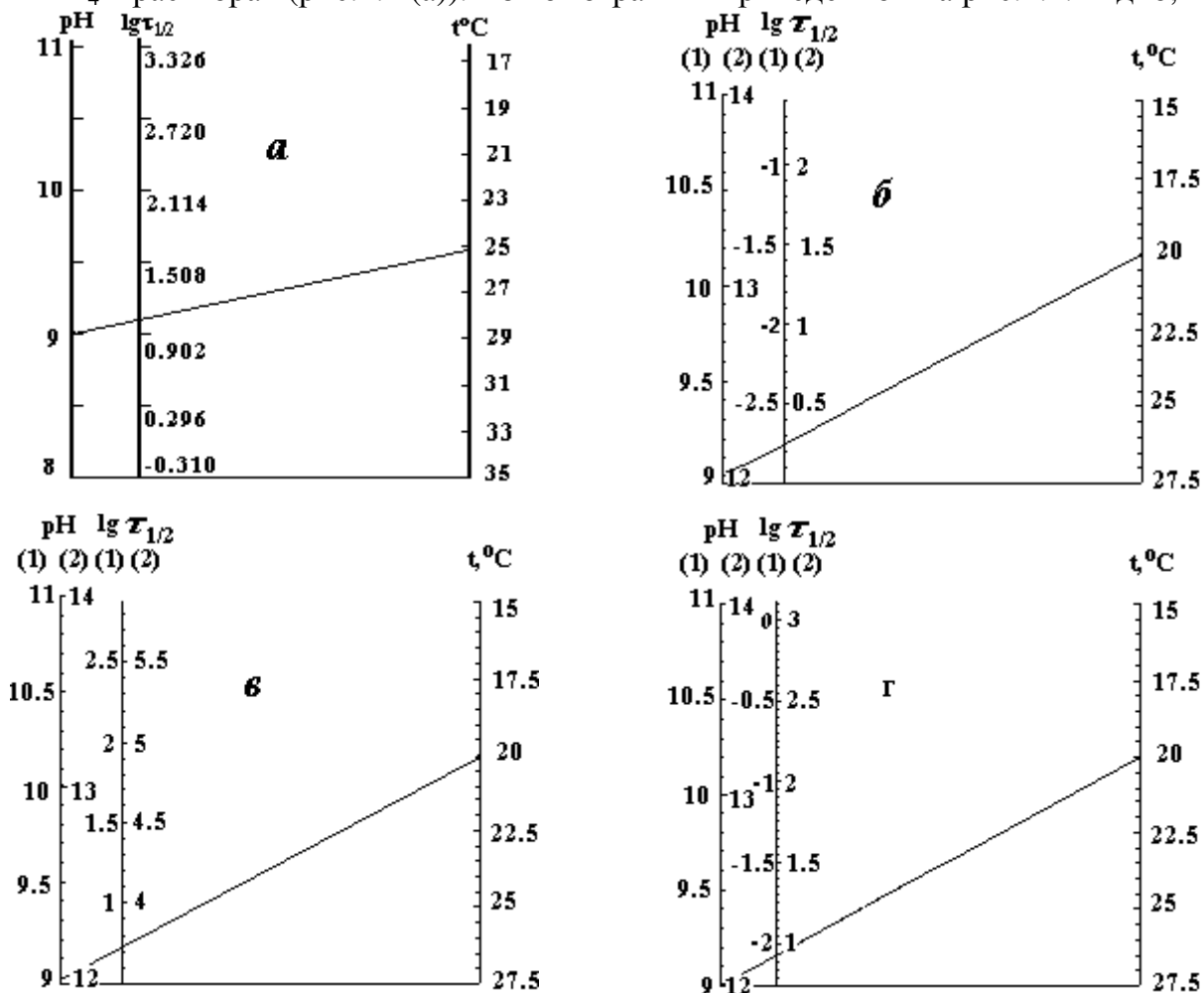
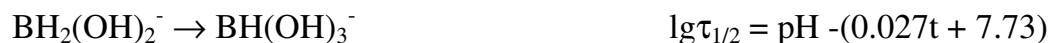
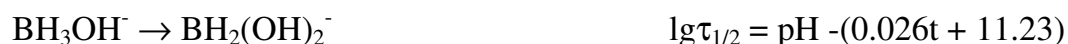


Рис.1.1. Номограммы для расчета глубины превращения: а - BH_4^- в B(OH)_4^- ; б - BH_3OH^- в $\text{BH}_2(\text{OH})_2^-$; в - $\text{BH}_2(\text{OH})_2^-$ в BH(OH)_3^- ; г - BH(OH)_3^- в B(OH)_4^- .

для определения величины $\lg \tau_{1/2}$ при данных значениях pH и температуры необходимо соединить прямой линией отметки шкал pH и $t^\circ\text{C}$, соответствующие значениям

этих факторов и на пересечении этой линии со шкалой $\lg\tau_{1/2}$ прочесть искомое значение.

Уравнения зависимости $\lg\tau_{1/2}$ от pH и t для процессов гидролитического превращения ионных продуктов гидролиза BH_4^- следующие /93/:



Из номограмм, приведенных на рис.1.1(б,в,г), можно определять период полуреакции гидролиза гидроксопроизводных BH_4^- иона с достаточной точностью. Отклонения от значений, рассчитанных по уравнениям, не превышают $\pm 0.5\%$.

Определение MBH_4 в среде органического растворителя. Определение борогидрида натрия окислением его хлорамином Т с последующим иодометрическим определением избытка последнего проводят в сухом боксе в атмосфере азота /94/. Способ может быть применен для определения NaBH_4 , растворенного в щелочных растворах ($\sim 2\text{--}3$ М NaOH), либо в органических растворителях, например, в диоксане, относительное стандартное отклонение не превышает 0.06 ($n = 4$).

Для определения борогидридов натрия и калия применяют ацидиметрическое титрование, используя в качестве титрантов 0.1 М растворы пикриновой и хлорной кислот, а также н-толуолсульфокислоты в диметилформамиде /95/.

Применение подходящей неводной среды позволяет проводить прямое потенциометрическое титрование MBH_4 нитратом серебра /96/. Реакция борогидрида калия с AgNO_3 в диметилформамиде протекает при строгом мольном соотношении $\text{BH}_4^- : \text{Ag}^+ = 1:1$. Можно рекомендовать метод для количественного определения KBH_4 в ДМФА с ошибкой $\leq 0.70\%$.

Разработана методика иодометрического определения борогидридов натрия и калия также в среде диметилформамида /97/. NaBH_4 и KBH_4 в ДМФА диссоциируют практически полностью /95/; эти растворы устойчивы 1.5-2.0 месяца. В качестве титранта используют растворы иода в диметилформамиде, титр которых за 50-60 суток заметно не меняется. При взаимодействии борогидридов с иодом на 1 моль Na(K)BH_4 расходуется 1 моль I_2 . Эквивалентную точку фиксируют визуально. Некоторое завышение результатов по сравнению с содержанием основного вещества, найденным с использованием методики /75/, объясняется тем, что в ДМФА практически отсутствуют гидролиз борогидрид-иона и различные побочные реакции, о которых говорилось выше, и которые приводят к небольшому занижению результатов. При содержании основного вещества $\geq 70\%$ и навеске порядка 0.07-0.10 г в 50 мл раствора относительное стандартное отклонение не превышает величину, равную 0.032.

Представляет интерес способ определения составляющих в различных гидрид-

ных материалах по гидролитическим данным. Разлагают продукт кислотой, а также последовательно водой и кислотой, определяют общий объем выделившегося водорода и вклад в эту величину MH , M и MBH_4 . Находят содержание бора (моль) в растворе и несвязанный бор (%) в нерастворившемся остатке. По предложенным уравнениям /98/ производят соответствующие расчеты и определяют компоненты в таких системах, как $Na-B-NaBH_4$, $KAlH_4-KBH_4$, $NaAlH_4-NaBH_4$, $KAlH_4-KBH_4-Al$, $NaAlH_4-NaBH_4-Al$ и др.

Физико-химические свойства, термическая устойчивость и структура

Борогидриды щелочных металлов представляют собой при комнатной температуре бесцветные вещества без запаха с плотностью (ρ , $кг/м^3$), которая равна соответственно для солей с катионами от лития до цезия: 674; 1064; 1142; 1799; 2292 (табл.1.2). Борогидрид лития очень гигроскопичен и при соприкосновении с небольшим количеством воды может воспламениться. Находясь на воздухе в течение 2-3 мин, покрывается оксидной пленкой. Борогидрид натрия менее гигроскопичен, однако на воздухе довольно быстро притягивает влагу, превращаясь в дигидрат, который стоек при комнатной температуре. Борогидриды калия, рубидия и цезия практически не гигроскопичны.

Таблица 1.2

Физико-химические свойства MBH_4

MBH_4	Молярная масса, у.е.	ωH , масс. %	ρ , $кг/м^3$	Показатель преломления, n_D^{22}	Поляризуемость BH_4^- , нм /107/
$LiBH_4$	21.760	18.50	666 /108/, 681 /64/		
$NaBH_4$	37.843	10.65	1074/19,99/, 1080/99/, 1040/24/	1.547/24/, 1.542/107/	0.406
KBH_4	53.951	7.47	1110/24/, 1175/7,26/	1.490 /24/, 1.491/107/	0.396
$RbBH_4$	100.332	4.02	1710/24/, 1771/44/, 1930/4/	1.487/24/, 1.483/44,107/	0.394
$CsBH_4$	147.762	2.73	2110 /24/, 2361/44/, 2430/4/	1.498/24/, 1.496/44,107/	0.378

Известные в литературе теплоты, энтропии и свободные энергии образования борогидридов щелочных металлов приведены в соответствующих литературных источниках /6,8,11,64,100-107/ и обобщены нами в таблицах 1.3 и 1.4.

Термодинамические константы показывают, что образование BH_4^- из борана (диборана) и гидрида металла, или из простых веществ (табл.1.4) протекает с выделением значительного количества энергии, что обуславливает сравнительно высокую устойчивость, как солей, так и BH_4^- - аниона по сравнению с другими гидрид - ионами. Устойчивость солей комплексных гидридов зависит не только от сродства к электрону элемента, входящего в состав аниона, но и от акцепторной силы иона металла. Поэтому борогидриды щелочных металлов довольно стабильны, так как ионы этих металлов не могут конкурировать с BH_3 - группой в "борьбе" за обладание электроном.

Таблица 1.3

Термодинамические свойства MBH_4

Соединение	$-\Delta H_f^\circ$, кДж/моль	ΔS_f° , Дж/моль·К	$-\Delta G_f^\circ$, кДж/моль
LiBH_4	184.3 /3/, 187.2 /100/, 193.9 /101/	76.5 /101/, 75.8 /105/	128.5 /101/, 141 /110/
LiBH_4 (ж) /110/	211±10	45	127
NaBH_4	183.2 /102/, 201.9 /104/, 190.6 /101,103/, 186.5±5 /110/	101.2 /101/, 99.0 /110/, 101.4/103,106/, 102.2 /111/	119.5 /102/, 126.2 /101/, 122/110/
NaBH_4 (ж)/110/	169±5	79	103
KBH_4	242.4 /12/, 240.3 /104/, 228.7 /100,112/, 239 /110/	106.5 /101,103/, 108 /110/	183.9 /102/, 161.8 /101/, 148±5 /110/
KBH_4 (ж) /110/	213±5	70	132
RbBH_4	246.6 /12,103/, 240.3/104/, 243/110/	120.8 /101/, 118.8 /103/, 122 /110/	179.7 /101/, 134 /110/
RbBH_4 (ж) /110/	208	65	157
CsBH_4	263.3 /12,103/, 243.7/104/, 241/110/	133.8 /101/, 126.6 /103/, 132 /110/	200.6 /102/, 192.3 /101/, 138/110/
CsBH_4 (ж) /110/	211	96	162
FrBH_4 (тв) /110/	245	136	139
FrBH_4 (ж) /110/	214	100	170

Одной из важнейших характеристик борогидридов щелочных металлов, имеющих практическое значение, является их термическая устойчивость. Процесс термического разложения, по-видимому, по крайней мере на ранних стадиях обратим /113,114/. Об этом свидетельствует повышение температуры разложения в присутствии водорода по сравнению с температурой разложения в вакууме или инертной атмосфере /114,115/, а также наличие /115,115/ быстрого изотопного обмена между борогидридами и дейтерием при температуре выше 350°C.

Подтверждением обратимости термического разложения MBH_4 является возможность прямого синтеза борогидридов из элементов. Термодинамика процессов терморазложения представлена в таблице 1.5.

Борогидрид лития при нагревании в вакууме начинает разлагаться при 250-275°C. Термографические исследования показывают /117,126/, что при 108-112°C происходит полиморфное превращение LiBH_4 , а при 268-286°C - его плавление. Основное разложение наблюдается при температуре выше 380°C с образованием гидроксида лития, бора и водорода (80%). При повышении давления до 1 МПа температура разложения повышается с 470 до 535°C в соответствии с уравнением /113/:

$$\lg P = 12.47 - 9265/T.$$

Таблица 1.4

Значения свободной энергии Гиббса (Дж/моль) реакций образования MBH₄/103/

MBH ₄	T, K	ΔG_T реакции $\frac{1}{2}M + \frac{1}{2}B + H_2 \rightarrow \frac{1}{2}MBH_4$	T, K	ΔG_T реакции $\frac{1}{2}MH + \frac{1}{4}B_2H_6 \rightarrow \frac{1}{2}MBH_4$
LiBH ₄	298-454	-97080+109.5T (±1254)	298-1000	-56221+21.7T (±7942)
LiBH ₄	454-863	-99776+115.4T (±4180)		
NaBH ₄	298-371	-95427+108.2T (±1254)	298-854	-71917+18.0T (±7106)
NaBH ₄	371-854	-97728+114.4T (±4180)		
KBH ₄	298-336	-114950+112.3T (±2508)	298-996	-91249+22.4T (±10450)
KBH ₄	336-996	-116538+116.9T (±6270)		
RbBH ₄	298-312	-123310+112.4T (±25080)	298-1066	-103329+26.7T (±41800)
RbBH ₄	312-1066	-124564+117.0T (±37620)		
CsBH ₄	298-312	-131670+112.4T (±25080)	298-1137	-110352+27.6T (±41800)
CsBH ₄	312-1137	-132924+117.4T (±37620)		

Многостадийность процесса термического разложения борогидрида лития в вакууме и более сложный состав газообразных продуктов наблюдали авторы работ /127-129/ при проведении масс - спектрометрических исследований. В условиях большого избытка водорода при протекании реакции в замкнутом объеме образуются газообразные борводороды /127,128/. При нагревании LiBH₄ в режиме непрерывной откачки /129/ первая стадия протекает в интервале температур 20-100°C с максимумом при 90-95°C с выделением водорода, воды, небольших количеств борана и диборана. Кинетика начального газовыделения в области температур $\leq 90^\circ\text{C}$ характеризуется энергией активации $E_a \sim 70$ кДж/моль и описывается следующим кинетическим уравнением:

$$V(t) - V_{\text{мин}} = V_0/(1 - t/\tau)^2,$$

где τ - характерное время спада скорости (~ 40 мин), V_0 - начальное (максимальное) значение скорости. Вторая стадия разложения LiBH₄, протекает в интервале 110-200°C с максимумом при 140°C с выделением тех же продуктов, но с заметным увеличением количества диборана. Третья стадия (220-310°C), а четвертая с максимумом 340°C, протекают в интервале температур 310-450°C, и интенсивность наблюдаемых масс в масс-спектре резко снижается.

Авторы /129/ дают следующее объяснение выделения газообразных продуктов при нагревании LiBH₄. На первой стадии учитываются три возможных канала газоразделения:

- 1). Термическое разложение (с убывающей скоростью) поверхностных слоев

Таблица 1.5

Термодинамические характеристики терморазложения борогидридов щелочных металлов

Вещество	t пл., °C	t разл., °C	Расч. ур.	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/моль·К	ΔG°_T , кДж/моль	Коэффициенты в уравнении $\lg P_{H_2} = A - B/T$	
							A	B
LiBH ₄	275 /16/, 269 /117/	275 /16/, 380 /117/	1	-	232.0 /122/	-193.8+0.219T /113/ -103.2+0.15T /4,44,113/ 99.9 /102/	12.47/113/	9265/113/
			2	-113.2 /122/				
			3	117.0 /102/, 191.4 /125/				
LiBH ₄ (ж)			2	119.9	207.0	58.3		
NaBH ₄	505 /118/, 498 /119/, 515 /120/	565 /118/, 615 /120/, 595 /119/	1	-242.5 /123/	345.5 /123/	-190.7+0.216T /113/ -134.3+0.149T /113/ 130 /102/	8.58 /34/	7460 /34/
			2					
			3	146.7/102/, 226.4 /125/				
NaBH ₄ (ж)			1	169.4/123/	239.2 /123/	98.1 /123/		
KBH ₄	590 /62/, 595 /121/	640 /62/, 675 /121/	1	-269.4 /124/	384.8 /124/	-241.2+0.224T /113/ -170.9 + 0.155T /44,113/ 164.7 /102/	5.19 /34/	4975 /34/
			2					
			3	184.7/102/, 260.4/125/				
KBH ₄ (ж)			1	212.9 /124/	273.0 /124/	131.5 /124/		
RbBH ₄		600 /7,44/	2	-		-149.9 /44/		
			3	254.9 /125/				
CsBH ₄		600 /7,44/	2	-		-163.0 /44/		
			3	227.4 /102/, 310.6 /125/				

*1 - $MBH_4 \rightarrow M + B + H_2$; 2 - $MBH_4 \rightarrow MH + B + 1.5H_2$; 3 - $MBH_4 \rightarrow MH + BH_3$

кристаллов по схеме

$n\text{LiBH}_4 \leftrightarrow \text{Li}_n(\text{BH}_4)_{n-1} + \text{BH}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2$; $2\text{BH}_3 \leftrightarrow \text{B}_2\text{H}_6$ Процесс неполной диссоциации может включать стадии теплового возбуждения электрона на локальный уровень Т



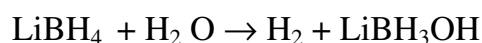
миграции частицы к поверхности борогидрида



рекомбинации образовавшихся частиц и их десорбция в газовую фазу. В этом случае реакция $\text{H}_{\text{адс}} + \text{H}_{\text{адс}} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ объясняет наблюдаемый второй порядок в кинетике выделения водорода.

2) Термическое разложение поверхностных слоев LiBH_4 , контролируемое адсорбированной водой.

3) Гидролиз борогидрида лития



Вторая стадия газовыделения сопряжена с полиморфным переходом LiBH_4 из орторомбической структуры в кубическую.

Третья стадия совпадает с плавлением и энергичным разложением борогидрида. Зафиксировано образование элементного бора (появление новых пиков 10 и 11 m/e). Образующийся диборан подвергается термическому разложению и превращению в высшие бороводороды с начальных реакций:



На четвертой стадии разложения LiBH_4 происходит выделение в основном водорода и образование продуктов (с m/e > 50) превращения бороводородов. Механическая активация борогидрида лития статическим сжатием ускоряет газовыделение при нагревании особенно в области полиморфного перехода.

Борогидрид натрия в отсутствие влаги - вещество термически устойчивое. При нагревании в вакууме в атмосфере водорода, азота или аргона до 400-500°C разложение NaBH_4 не наблюдается /4,19,102,114/. Разложение в атмосфере водорода с изменением первоначальной массы вещества начинается /114/ при высокой температуре 512°C, тогда как в атмосфере азота - при 503°C, и протекает, по-видимому, сложным путем, включающим частичное улетучивание бора (в виде диборана) и натрия. Оставшийся нелетучий продукт - темное, частично растворимое в воде твердое вещество непостоянного состава, содержащее натрий и бор; с незначительным выходом образуются также соли полиэдрических анионов /130/. Адамс /4/ отмечает, что при разложении NaBH_4 наблюдается образование зеркала бора в горячей зоне и натрия в холодной. Количество выделившегося водорода составляет лишь ~85% от теоретически содержащегося в исходном борогидриде /121/.

До данным термографии борогидрид натрия плавится при 505°C /107/ с незна-

чительной потерей водорода; разложение, сопровождающееся бурным выделением газа, происходит при 560°C /121/. Температура разложения зависит от давления /113,131/: с повышением давления до 1 МПа она увеличивается до 720°C в соответствии с уравнением $\lg P = 8.53 - 7460/T$.

Борогидрид калия устойчив в сухом воздухе до 350°C. Термическое разложение в атмосфере азота и водорода /114/ начинается соответственно при 584 и 676°C. Интенсивно разлагается KBH₄ при 680-700°C /126/. При увеличении давления до 0.5 МПа температура разложения повышается до 825°C в соответствии с уравнением $\lg P = 5.19 - 7460 / T$ /113/. При 7 - 10 МПа борогидрид калия не разлагается при длительном нагревании при 538°C /6/, в то время как при давлении ниже атмосферного разложение наблюдается уже при 430°C /4,62,115 /.

Борогидриды рубидия и цезия /24,44/ при нагревании в инертной атмосфере начинают разлагаться соответственно с 650 и 660°C. RbBH₄ в вакууме стоек лишь до 560, а CsBH₄ - до 570°C. Плавление борогидридов сопровождается разложением.

Борогидрид лития кристаллизуется при комнатной температуре в ромбической сингонии /108/ пр.гр. $R_{\text{cm}} V_h^{16}$.

Хьюллет и Джонсон /105/ измерили теплоемкость LiBH₄ в адиабатическом калориметре в интервале 15-300 К и показали, что борогидрид лития при низких температурах не обнаруживает превращений. Несколько позже было установлено /132/, что LiBH₄ при 381 К превращается в тетрагональную модификацию. Косвенным методом, исходя из P - T диаграммы, была найдена энтропия превращения, равная 16.5 Дж/К·моль /134/. Горбунов и др. /135/ провели исследование теплоемкости борогидрида лития в интервале 10-450 К и показали, что в интервале температур 225-395 К наблюдается аномальная область λ - типа с максимумом теплоемкости при 386.4 ± 1.0 К, отвечающая структурному превращению из орторомбической фазы в тетрагональную. Рассчитаны энтальпия (кДж/моль) и энтропия (Дж/К·моль) превращения:

$$\Delta H (225 - 381 \text{ К}) = 1174 \pm 69; \Delta H(381-395 \text{ К}) = 5055 \pm 15;$$

$$\Delta S (225 - 381 \text{ К}) = 3.54 \pm 0.20 \text{ и } \Delta S (381-395 \text{ К}) = 13.11 \pm 0.04.$$

Суммарная энтропия превращения $\Delta S (225-395 \text{ К}) = 16.65 \pm 0.24 \approx R \cdot \ln 8$ хорошо согласуется с данными работы /134/.

Борогидрид натрия кристаллизуется в кубической сингонии /99,132,133/. Кристаллическая решетка гранецентрированная, пр.гр. $O_h^3 - F_m 3_m$. При температуре ниже 169 К переходит в тетрагональную, объемно-центрированную /133/. Кривая зависимости теплоемкости от температуры характеризуется разрывом в области 169-193 К /106/. Изменение типа кристаллической решетки при 190 К фиксируется и ИК спектрами поглощения /136/. Энтропия превращения $\Delta S_{\text{NaBH}_4} = 5.10$ Дж/К·моль близка к $R \cdot \ln 2$ /106/.

Борогидриды калия, рубидия и цезия также кристаллизуются в кубический сингонии /44,133,137/, претерпевая при определенных температурах полиморфные

Таблица 1.6

Структурные параметры MBH_4

Соединение	Сингония	Параметры решетки, нм			Пространственная группа
		a	b	c	
LiBH_4	Орторомбическая (25°) /133/	0.681 /108/, 0.680 /132/	0.444/108/, 0.444 \pm 0.01 /132/	0.717 /108/, 0.726/132/	$V_h^{16}P_{cmn}$ /8,99/
LiBH_4	Тетрагональная (150°) /132/	0.493 /8/	1.132 \pm 0.001/8/		I_{4_1} /132/
NaBH_4	Тетрагональная ($-195^\circ \pm 5$) /133/	0.4354 \pm 0.0005		0.5907 \pm 0.0005	I_4m2
NaBH_4	Кубическая гранецентрированная (25°) /99,133/	0.6151 \pm 0.0009 /99/, 0.61635 \pm 0.00005 /133/, 0.6135 \pm 0.0005 /132 /			F_m3_m /99/
KBH_4	Кубическая гранецентрированная (25°) /133/	0.67272 \pm 0.00005/133/, 0.6636 \pm 0.0002 /133/, 0.6755 \pm 0.0005/132/			F_m3_m /99/
RbBH_4	Кубическая гранецентрированная (25°) /44,133/	0.7029 \pm 0.0001 /133/, 0.723 \pm 0.005 /44/			F_m3_m
CsBH_4	То же	0.7419 \pm 0.001 /133/, 0.748 \pm 0.005 /44/			То же

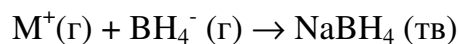
Таблица 1.7

Кристаллохимические свойства и энергия кристаллической решетки борогидридов щелочных металлов

Соединение	Расстояние, нм		Кристаллохимический радиус, нм		Распределение /104/ электрон-ной плотности в BH_4^-		Энергия кристаллической решетки U (кДж/моль), рассчитанная по различным уравнениям				
	M—B, r_o	B—H, r_{B-H}	M^+ /143/	BH_4^-	q_B	$-q_H$	Ур.1.11 /104/	Ур.1.10 /12/	Ур.1.10 r_o из /44/	Ур. 1.9 /143/	Ур.1.8 /143/
LiBH_4	0.300 /44/, 0.268 /104/	0.126 /142/	0.078	0.222 /44/, 0.195 /12/	1.089	0.522	777.1	-	791.3	742.3	777.5
NaBH_4	0.307 /99/, 0.3082 /44/	0.126 /99,144/	0.098	0.210 /44/	1.124	0.531	703.1	702.2	696.8	700.1	674.6
KBH_4	0.3364 /44/	0.1255 /145/	0.133	0.203 /44/	1.138	0.534	650.8	664.6	656.3	636.2	643.7
RbBH_4	0.3616 /44/, 0.3515 /143/	0.125 /44/	0.149	0.203 /44/	1.145	0.536	630.3	647.9	647.9	607.8	627.0
CsBH_4	0.3741 /44/, 0.3710 /143/	0.125 /44/	0.165	0.206 /143/	1.150	0.538	601.9	627.0	629.5	586.9	622.8

превращения (KBH_4 - 77 K, RbBH_4 - 44 K, CsBH_4 - 27 K) /138,139/. Для KBH_4 энтропия $\Delta S = 2.92$ Дж/К·моль. Структурные параметры MBH_4 представлены в таблице 1.6.

Большую роль в термической стабильности твердых ионных соединений играет энергия кристаллической решетки U , которая равна энтальпии образования твердого ионного соединения из газообразных ионов, составляющих решетку соли. Для рассматриваемых борогидридов щелочных металлов U равна энтальпии процесса



Эта величина может быть вычислена из экспериментальных энтальпий образования газообразного катиона щелочного металла M^+ , аниона BH_4^- и твердой соли MBH_4 :

$$U = \Delta H_{\text{M}^+(\text{г})} + \Delta H_{\text{BH}_4^-(\text{г})} - \Delta H_{\text{MBH}_4(\text{тв})} \quad 1.8$$

Наиболее универсальное уравнение для расчета энергии ионного кристалла, имеющего кубический тип решетки, было выведено Капустинским /140/:

$$U = 1201.6 \frac{(\Sigma n) \cdot Z_{\text{кат}} \cdot Z_{\text{ан}}}{r_{\text{кат}} + r_{\text{ан}}} \cdot \left(1 - \frac{0.345}{r_{\text{кат}} + r_{\text{ан}}} \right) \quad 1.9$$

где Σn - сумма ионов в "молекуле", например, для борогидридов MBH_4 , она равна 2; $r_{\text{кат}}$ и $r_{\text{ан}}$ - соответственно радиусы катиона и аниона. В данном случае $r_{\text{кат}} + r_{\text{ан}}$ равно расстоянию металл – бор (r_0), полученному из рентгеноструктурных данных.

Проведены расчеты энергии решетки борогидридов щелочных металлов с использованием уравнения /44/

$$U = -1389 \frac{M}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad 1.10$$

где M - константа Маделунга, r_0 - расстояние металл – бор, а n - константа, характеризующая силы отталкивания (обратная зависимость от r^n), и зависящая от природы ионов, составляющих решетку соли. В работе /12/, кроме того, приведен подобный расчет с учетом поправки на силы Ван-дер-Ваальса. В /104/ с помощью расширенного метода Хюккеля на основании анализа распределения электронной плотности в анионе BH_4^- и его взаимодействия с ионами щелочного металла в предположении для всех солей решетки типа NaCl получено уравнение для расчета энергии решетки:

$$U = -485.3 \cdot 1.748 \cdot q_{\text{Na}} \cdot \left(\frac{q_{\text{B}}}{R_{\text{NaB}}} + \frac{4q_{\text{H}}}{R_{\text{NaH}}} \right) \quad 1.11$$

где q_{Na} , q_{B} и q_{H} - эффективные заряды на атомах, R_{NaB} и R_{NaH} - соответственно расстояние между атомами в кристаллической решетке.

Анализ полученных различными авторами значений энергии решетки показывает хорошее совпадение с экспериментальными данными, что говорит о применимости использованных уравнений для оценки величин U солей комплексных гидридов. В то же время следует обратить внимание на зависимость величины эффективного

радиуса BH_4^- от радиуса иона щелочного металла и типа кристаллической решетки. Особенно это важно учитывать при расчете термодинамических характеристик LiBH_4 . Несмотря на то, что в литературе существует мнение об отсутствии ковалентной составляющей в образовании этого соединения [141], данные ИК спектроскопии, а также данные по расчету энергии кристаллической решетки показывают, что этот вывод нельзя считать окончательным. Так, лучшее совпадение рассчитанных значений U с экспериментальными для LiBH_4 наблюдается в тех случаях, где радиус BH_4^- был определен равным 0.195 нм, что значительно меньше, чем радиус BH_4^- , найденный для других щелочных металлов. По мнению авторов данной работы, наиболее верные значения r_0 для ряда LiBH_4 - CsBH_4 соответственно следующие: 0.268; 0.3082; 0.3364; 0.3515; 0.3710 нм. В таблице 1.7 представлены обобщенные данные о кристаллохимических свойствах и энергии кристаллической решетки борогидридов щелочных металлов. Данные инфракрасной спектроскопии позволяют получать надежные сведения о взаимодействии аниона BH_4^- с ионами металла, возможные способы которого показаны на рис. 1.2.

На рис. 1.3 приведены формы четырех нормальных колебаний тетраэдрического аниона BH_4^- . Даже в чисто ионных кристаллах анион BH_4^- подвержен действию несферического электрического поля, поэтому в твердых солях, как правило, происходит снятие вырождения валентных колебаний $\text{B}-\text{H}$ и расщепление соответствующей им полосы поглощения на три компоненты. Если структура соли такова, что имеется преимущественное взаимодействие металла с одним, двумя или тремя связями $\text{B}-\text{B}$ вплоть до образования ковалентных связей $\text{M}-\text{B}-\text{H}$ (рис. 1.2., II - IV), будет наблюдаться усложнение ИК и КР спектров аниона BH_4^- . При растворении тетрагидридоборатов деформирующее влияние решетки соли на анион BH_4^- уменьшается, если не происходит электролитической диссоциации, и практически исчезает, если растворение сопровождается диссоциацией на ионы. В связи с этим в растворах ИК и КР спектры борогидридов значительно проще и приближаются к спектрам изолированного аниона BH_4^- .

В табл. 1.8 представлены наиболее характерные ИК спектры кристаллических MBH_4 . В спектрах всего ряда твердых солей NaBH_4 - CsBH_4 при комнатной температуре наблюдается группа из трех интенсивных полос поглощения в области $2150\text{--}2350\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям, и одна интенсивная полоса в области $1100\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ деформационных колебаний аниона BH_4^- . При отнесении полос поглощения, наблюдаемых в ИК и КР спектрах, следует учитывать изотопный состав элемента бора: 81.2% изотопа ^{11}B и 18.8% изотопа ^{10}B . При комнатной температуре наличие полос поглощения в спектре BH_4^- от двух изотопов бора приводит к уширению полос поглощения, а при низких температурах происходит расщепление дополнительно еще на две полосы поглощения. При замене атомов водорода на дейтерий характер спектра не меняется, но максимумы полос, как и следует ожидать, смещаются в сторону меньших частот (табл. 1.9).

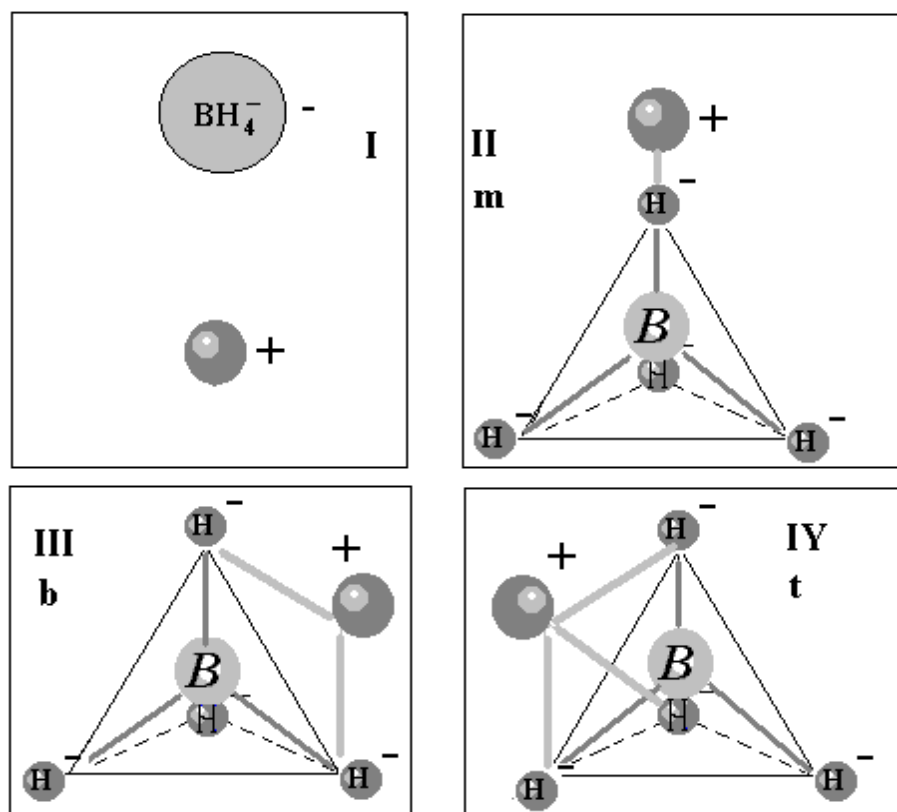


Рис. 1.2. Возможные способы координации катиона к аниону BH_4^- .

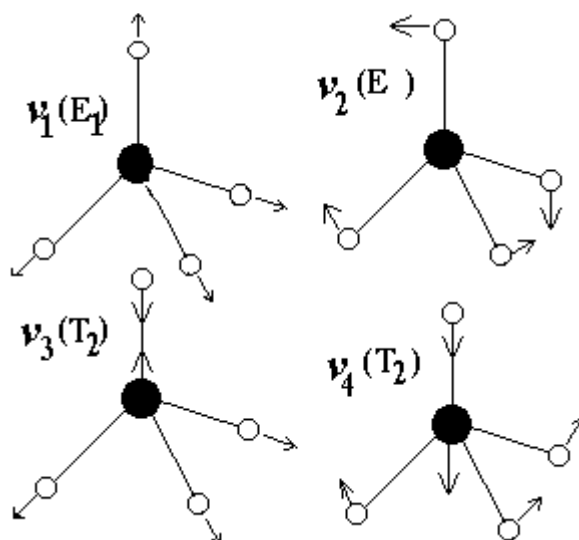


Рис.1.3 Нормальные колебания тетраэдрического аниона BH_4^- или BD_4^- .

ИК спектр борогидрида лития более сложен. Появляются две полосы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям, и усложняется спектр в области $2100\text{--}2400\text{ см}^{-1}$, где наблюдаются полосы поглощения валентных колебаний аниона BH_4^- . По сравнению с другими борогидридами щелочных металлов вклад ковалентных сил во взаимодействие с ионами в кристаллической решетке BH_4^- наибольший у LiBH_4 . По данным рентгеноструктурного анализа [108] каждый ион лития взаимодействует в кристаллической решетке с четырьмя ионами BH_4^- . Расстояния $\text{Li} - \text{B}$ в кристалле LiBH_4 неодинаковы: два атома отстоят на 0.256 и два других - на 0.247 нм.

Таблица 1.8

Частоты инфракрасных спектров (см^{-1}) борогидридов щелочных металлов при 22-25°C

Отнесение	LiBH_4	NaBH_4	KBH_4	RbBH_4	CsBH_4
$\nu_4(\text{F}_2)$	1096	1080	1117	1110	1100
$\nu_4(\text{E})$		1121			
$\nu_2(\text{E})$	1240				
$2\nu_4(\text{A}_1)$	2182			2190	2180
$2\nu_4(\text{F}_2)$		2227	2213		
$\nu_3(\text{F}_2)$	2280	2270	2279	2270	2280
$\nu_3(\text{E})$	2320				
$\nu_1(\text{A}_1)$	2339				
$\nu_2 + \nu_4(\text{F}_2)$			2377	2382	2340
$\nu_2 + \nu_4(\text{E})$	2404	2380			

Таблица 1.9

Частоты (см^{-1}) ИК и КР спектров борогидридов щелочных металлов и их дейтериевых аналогов

Соединение	Отнесение полос поглощения							
	ИК				КР			
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
LiBH_4	2408п	1240	2280, 2308, 2339п	1095	-	-	-	-
NaBH_4	-	-	2227, 2291, 2398	1121	2303п	1278	2198, 2229, 2335	1125
NaBD_4	-	-	-	-	1618	906	1728, 1773, 1695	-
KBH_4	-	-	2203, 2276, 2380	1114	2495	1249	2181, 2217, 2310, 2380	1118
KBD_4	-	-	1677, 1693, 1717, 1732, 1752, 1762п	850	1599	891	1679, 1694, 1717, 1733п, 1753, 1782	851
RbBH_4	-	-	2189, 2263, 2368,	1106	-	-	-	-
CsBH_4	-	-	2171, 2245, 2340	1090	-	-	-	-

Учитывая сильное взаимодействие ионов с участием атомов водорода (возникновение мостиковых связей $\text{Li} \cdots \text{H} - \text{B}$), появление полосы поглощения при 1240-1250 см^{-1} может указывать на бидентатную координацию борогидридных анионов к ионам лития, либо это связано с отличной от других борогидридов щелочных металлов структурой LiBH_4 .

Подробнее об ИК и КР спектрах твердых борогидридов щелочных металлов, их дейтериевых аналогов, спектрах этих соединений в водно-щелочных средах и неводных растворителях, а также в кристаллах галогенидов щелочных металлов, в NH_3 и ND_3 можно прочесть в работах /44,83,136,146-163/.

Исследования борогидридов щелочных металлов методом ЯМР /145,156,164-166/ подтвердили эквивалентность всех водородов в борогидридном анионе и их взаимодействие с ^{11}B . В протонном спектре водного раствора борогидрида натрия наблюдается квартет с относительными интенсивностями 1:1:1:1 и слабый септет /145,165,166/. В спектре ядерного магнитного резонанса ^{11}B наблюдается квинтет

1:4:6:4:1. Для установления тонкой структуры спектра был применен метод двойного резонанса. В этих условиях исходный квартет переходит в синглет, что подтверждает эквивалентность протонов в BH_4^- и их взаимодействие с ядром ^{11}B . Так как в квартете экспериментально наблюдаются узкие линии, считают, что борогидрид-ион имеет практически неискаженную тетраэдрическую структуру. Химические сдвиги бора для LiBH_4 зависят /156/ от концентрации раствора и природы растворителя. Такая взаимосвязь указывает на малую диссоциацию LiBH_4 и может быть объяснена различной степенью разделения катиона и аниона за счет эффектов сольватации /164/ (табл.1.10).

Спектры ЯМР борогидридов щелочных металлов и их дейтериевых производных рассмотрены, кроме того, в работах /167-169/.

Таблица 1.10

Характерные спектры ЯМР борогидридов щелочных металлов в различных растворителях

МВН ₄	Растворитель	ЯМР ^1H		Литература	ЯМР ^{11}B		Литература
		δ ^1H , м.д.	j В—Н, Гц		δ ^{11}B , м.д.	j В—Н, Гц	
LiBH_4	Диэтиловый эфир	-0.41	81.1	/159/	38.2	75±3	/165/
	То же	-	-	-	40.3	82±1	/156/
	Пиридин	1.38	81.3	/159/	-	81.0	/168/
	Тетрагидрофуран	-0.48	81.0	/159/	41.6	82.4	/156/
	Моноглим	-0.47	-	/159/	40.5	81.6	/156/
	То же	-	-	-	-	81.1	/159/
	Диглим	-0.45	-	/159/	40.0	81.5	/156/
	То же	-	-	-	-	81.2	/159/
	н-Диметоксибензол	-	-	-	38.8	82.3	/156/
	Ацетонитрил	-	-	-	40.3	81.4	/156/
	Триэтиламин	-	-	-	40.0	82.0	/156/
NaBH_4	Вода	-	-	-	38.7	82±3	/165/
	То же	-	-	-	41.2	80.7	/156/
	$\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaOH}$	-	-	-	43.8	81	/167/
	$\text{H}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaOH}$	-	-	-	-	82	/157/
	$\text{D}_2\text{O}/0.1 \text{ M NaOH}$	-	-80.6	/159/	-	-	-
	Пиридин	1.26	81.3	/159/	-	-	-
	Моноглим	-0.47	81.0	/159/	42.2	81.0	/156/
	Диглим	-0.47	81.2	/159/	41.7	80.8	/156/
	Кристаллический	6.95	80	/157/	43.5	82	/157/

В /170-175/ исследовали влияние межйонных взаимодействий в поликристаллических борогидридах и бородейтериде щелочных металлов на реориентационные движения иона BH_4^- . Были получены значения динамических параметров реориентационного движения анионов BH_4^- и BD_4^- : энергия активации (E_a), величины барьера вращения (V_0) и частоты вибрационных колебаний ($\nu_0 = 1/2\pi\tau$), на основании анализа времени спин-решеточной релаксации (T_1) ЯМР ^1H , ^2H , ^{11}B , ^{23}Na борогидридов лития, натрия, калия / 170, 171 /, бородейтериде натрия /172/, вторых моментов линий ЯМР LiBH_4 , NaBH_4 , KBH_4 и RbBH_4 /145, 173/, а также калориметрических данных для

NaBH_4 и KBH_4 /174/ и исследований по неупругому рассеянию нейтронов для борогидридов натрия, калия, рубидия и цезия / 175 /.

В /176,177/ рассмотрена зависимость E_a для борогидридов лития /176/, рубидия и цезия /177/ от объема элементарной ячейки ($V_{\text{эл.яч.}}$). Значение E_a для борогидридов лития выше и значительно превосходит E_a для других борогидридов щелочных металлов, причем она уменьшается с ростом $V_{\text{эл.яч.}}$. При рассмотрении параметров элементарных ячеек лития, натрия, калия и рубидия при температурах выше T_c было показано, что сумма расстояний В - Н и Н - М ($M = \text{Li, Na, K, Rb}$) превышает соответствующий структурный параметр В - М только для лития. Это говорит о том, что в LiBH_4 равновесная ориентация BH_4^- образует угол с направлением связи $\text{B}-\text{H}\cdots\text{M}^+$ и создает большой барьер ориентационному переходу в другую ориентацию, чем в борогидридах других щелочных металлов.

Были исследованы области потенциальной поверхности LiBH_4 /142,178-181/, NaBH_4 /179,182,183/ и KBH_4 /179/ вблизи возможных конфигураций t, b, m (рис.1.2), где атомы лития или натрия тридентатно (t), бидентатно (b) и монодентатно (m) координированы атомами Н. Данные анализа заселенностей по Малликену (табл.1.11 /182/) показывают, что борогидрид натрия является более ионным соединением, чем борогидрид лития. Об этом свидетельствует уменьшение плотности перекрывания Na - В и Na - Н по сравнению с Li - В и Li - Н, а также возрастание положительного эффективного заряда Z_{Na}^x на $\sim 0.2\bar{e}$ по сравнению с Z_{Li}^x (для всех конфигураций). Отрицательный заряд группы BH_4^- в молекуле NaBH_4 больше на $\sim 0.2\bar{e}$ чем у LiBH_4 .

Таблица 1.11

Анализ заселенностей по Малликену конфигураций t, b, m молекул LiBH_4 и NaBH_4

Молекула	Конфигурация	Z_M^*	$-Z_{\text{H}_b}^*$	$-Z_B^*$	$-Z_{\text{H}_t}^*$	$Q_{\text{B-H}_t}$	$Q_{\text{B-H}_b}$	$Q_{\text{M-B}}$	$Q_{\text{M-H}_b}$	$\mu(\text{D})$
BH_4^-	-	-	0.237	0.053	0.273	0.767	0.767	-	-	-
LiBH_4	t	0.649	0.067	0.437	0.013	0.830	0.658	0.273	0.099	7.19
NaBH_4	t	0.832	0.132	0.397	0.042	0.845	0.703	0.094	0.050	9.28
LiBH_4	b	0.611	0.148	0.231	0.041	0.850	0.525	0.201	0.201	8.04
NaBH_4	b	0.792	0.215	0.225	0.069	0.846	0.594	0.109	0.098	9.96
LiBH_4	m	0.834	0.460	0.076	0.099	0.850	0.088	0.036	0.220	11.14
NaBH_4	m	0.925	0.530	0.039	0.119	0.855	0.114	0.021	0.040	12.66

Электронная структура аниона BH_4^- в комплексных молекулах борогидридов лития и натрия оказывается существенно отличной от структуры изолированного иона BH_4^- . В присутствии катиона происходит перенос электронной плотности от атома водорода к атому бора; катион Na^+ возмущает анион BH_4^- слабее, чем Li^+ (табл.1.4). Молекулы LiBH_4 и NaBH_4 имеют тридентатную структуру (см. рис.1.2).

У борогидрида калия также, как и борогидридов лития и натрия, наиболее выгодна конфигурация (t). Структуры (b) и (m) лежат существенно выше (10.8 - 100

кДж) и могут считаться энергетически не выгодными.

Энергия канала распада $E_1 \{Li(Na,K)BH_4 \rightarrow Li(Na,K)H + BH_3\}$ близка (205-221 кДж/моль), в то время как $E_2\{MBH_4 \rightarrow M^+ + BH_4^-\}$ быстро уменьшается от $LiBH_4$ (~640 кДж) к KBH_4 (~450 кДж).

Рассчитанные геометрические параметры, относительные энергии альтернативных конфигураций и энергии различных каналов распада $NaBH_4$ приведены в таблицах 1.12 и 1.13.

Таблица 1.12

Равновесные расстояния (нм) и валентные углы (град) в MBH_4 /179/

Система, структура	M	M—B	B—H _b	B—H _t	$\angle MBH_b$	$\angle MBH_t$
MBH_4 t	Li	19.7	12.5	11.9	67	-
	Na	22.9	12.5	12.0	69	-
	K	28.0	12.6	12.1	69	-
b	Li	21.5	12.7	12.1	54	122
	Na	25.1	12.7	12.1	55	123
	K	29.8	12.7	12.2	55	123

Таблица 1.13

Относительная энергия $E_{отн}$ альтернативных конфигураций K_a и энергия E_p различных каналов мономолекулярного распада K_p борогидридов щелочных металлов

Структура, канал распада			$E_{отн}$ и E_p , кДж/моль		
			Li^+	Na^+	K^+
MBH_4 K_a b		t	23.4	17.9	14.6
			0	0	0
$MH+BH_3$ K_p			236.6	240.8	240.8
$MBH_2 + H_2$			305.1	316.7	-

ЛИТЕРАТУРА

1. Jensen E.H. A study on sodium borohydride. Copenhagen, 1954. 219 p.
2. Гейлорд Н. Восстановление комплексными гидридами металлов. М.:ИЛ, 1959.912с.
3. Noth H. Anorganische Reaktionen der Alkaliboranate // Angew. Chem. 1961. Bd.73. Nr. 11. S. 371-383.
4. Adams R.M. Boron, metallo-boron compounds and boranes. N.Y.etc.: Intersci. Publ., 1964. 692 p.
5. Маккей К. Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968. 240 с.
6. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. 676 с.

7. James B.D., Wallbridge M.G. Metal tetrahydroborates // *Progr. Inorg. Chem.* 1970. Vol.11. P.101-231.
8. Хайош М. Комплексные гидриды в органической химии. Л.: Химия, 1971. 624 с.
9. Muetterties E.L., Lipscomb W.N., Shore A.G. et al. Boron hydride chemistry. N.Y. etc.: Acad. press, 1975. 532 p.
10. Schaeffer R., Moody D.C., Dolan P.J. Recent advances in chemistry of boron hydrides // *Pure and Appl. Chem.* 1974. Vol.39. N 4. P.423-449.
11. Мальцева Н.Н., Хаин В.С. Борогидрид натрия. М.: Наука, 1985. 207 с.
12. Altschuller A.P. Lattice energies and related thermodynamic properties of the alkali metal borohydrides and of the borohydride ion // *J. Amer. Chem. Soc.* 1955. Vol.77. N 21. P.5455-5457.
13. Stock A. Hydrides of boron and silicon. Ithaca (N.Y.): Cornell Univ. Press, 1933. 250 p.
14. Davis R.E., Gottbrath J.A. On the nature of stock's hypoborate // *Chem. and Industry.* 1961. Vol.48. P.1961-1962.
15. Михеева В.И. Двойные гидриды бора и его аналогов // *Усп. химии.* 1954. Т.23. №7. С.831-866.
16. Schlesinger H.I., Brown H.C. Metallo borohydrides. III. Lithium borohydride // *J. Amer. Chem. Soc.* 1940. Vol.62. N 12. P.3429-3435.
17. Schubert F., Lang K. Neue Wege zur Herstellung von Natriumboratan und dessen Verwendung // *Angew. Chem.* 1960. Bd.72. Nr. 24. S. 994-1000.
18. Стасиневич Д.С., Жигач А.Ф., Антонов И.С., Ульянова Н.С. Термохимия и термодинамика высокотемпературных реакций образования борогидридов щелочных металлов // *Журн. физич. химии.* 1976. Т.50. №12. С.3109-3111.
19. Schlesinger H.I., Brown H.C., Hoekstra H.R., Rapp L.R. Reactions of diborane with alkali metal hydrides and their addition compounds. New syntheses of borohydrides. Sodium and potassium borohydrides // *J. Amer. Chem. Soc.* 1953. Vol.75. N 1. P.199-204.
20. Goubeau J., Jacobshagen U., Ratz M. Uber die Reaction von Diboran mit Kaliumhydrid // *Ztschr. anorg. und allgem. Chem.* 1950. Bd.263. Nr. 1-3. S.63-68.
21. Brown H.C., Tiernay P.A. The reaction of lewis acids of boron with sodium hydride and borohydride // *J. Amer. Chem. Soc.* 1958. Vol.60. N 7. P.1552-1558.
22. Антонов И.С., Стасиневич Д.С., Жигач А.Ф., Капралова М.К. Получение борогидрида натрия взаимодействием гидрида натрия с дибораном // 1 Всесоюзное совещание по химии неорганических гидридов: Тез. докл. М.: АН СССР, 1963. С.35-36.
23. Жигач А.Ф., Лаптев В.Т., Конкина К.Ф. Получение борогидрида натрия из диборана и метилата натрия // Там же. С.35.
24. Banus M.D., Bragdon R.W., Hinkley A.A. Potassium, rubidium and caesium borohydrides // *J. Amer. Chem. Soc.* 1954. Vol.76. N 14. P.3848-3849.
25. Brown H.C. Hydroboration. N.Y.: Benjamin W.A., Inc., 1962. 91 p.
26. Herault E. Les borohydrures metalliques. Leurs emplois // *Rev. prod. chim.* 1964. Vol.67. N 1319. P.113-119.

27. Schlesinger H.I., Brown H.C., Abraham B. et al. New development in the chemistry of diborane and the borohydrides. 1. General summary // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol.75. N 1. P.186-191.
28. Brown H.C., Schlesinger H.I., Sheft I., Ritter D.M. Addition compounds of alkali metal hydrides. Sodium trimethoxyborohydride and related compounds // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. N 1. P.192-195.
29. Михеева В.И., Дымова Т.Н., Вышеславцев А.А., Елисеева Н.Г. О взаимодействии гидрида натрия с борнометиловым эфиром // Журн. неорган. химии. 1957. Т.12. №8. С.2019-2024.
30. Schlesinger H.I., Brown H.C., Finholt A.E. The preparation on sodium borohydride by the high temperature reaction of sodium hydride with borate esters // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol.75. N 1. P.205-208.
31. Brown H.C., Mead E.J., Tiernay P.A. The reaction of sodium hydride with methylborate in solvents. Convenient new procedures for the synthesis of sodium borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1957. Vol.79. N 20. P.5400-5404.
32. Wittig G., Hornberger P. Uber eine einfache synthese von lithium - borhydrid // Ztschr. Naturforsch. 1961. Bd.16.Nr. 2. S.225.
33. Михеева В.И., Феднева Е.М. Изучение реакции эфирата трехфтористого бора с гидридом лития // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1956. №8. С.902-912.
34. Феднева Е.М. Влияние температуры на реакцию гидрида лития с эфиратом трехфтористого бора // Журн. неорган. химии. 1959. Т.4. №2. С.286-288.
35. Goubeau J., Bergmann R. Uber die Reaktion von Bortrifluorid mit Natriumhydrid // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1950. Bd. 263. Nr. 1-3. S.69-81.
36. Schlesinger H.I., Brown H.C., Gilbreath J.R., Katz J.J. Reaction of the boron halides with the alkali metal hydrides and with their addition compounds; A new synthesis of diborane // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. N 1. P.195-199.
37. Захаркин Л.И., Гавриленко В.В. Получение борогидридов натрия и калия восстановлением галогенидов бора гидридами натрия и калия в присутствии триэтилалюминия // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1962. №1. С.173-174.
38. Захаркин Л.И., Маслин Д.Н., Гавриленко В.В. О взаимодействии трехфтористого бора с алюмогидридом натрия // Журн. неорган. химии. 1954. Т.9. №6. С.1350-1357.
39. Pat. 1.037.428(ДБР).Verfahren zur Gewinnung von Natriumborhydrid / W.Henle.
40. Pat. 2.926.991 (USA). Preparation of sodium borohydride / R.W. Bragdon.
41. Forbath T.P. Solids - gas reaction slashes production cost, brightens sodium borohydride future // Chem. Eng. 1961. Vol.68. N 12. P.92-93.
42. Koster R. Neue Herstellungsverfahren fur Metall Borohydride // Angew. Chem. 1957. Bd. 69. Nr. 1. S. 94.
43. Стасиневич Д.С. Способы получения борогидрида натрия // 1 всесоюзное совещание по химии неорганических гидридов: Тез. докл. М.: АН СССР, 1963. С.40-44.

44. Михеева В.И., Архипов С.М. Борогидриды рубидия и цезия // Журн. неорган. химии. 1955. Т.11. №7. С.1506-1514.
45. Перельман Ф.М. Рубидий и цезий. М.: АН СССР, 1960. 112 с.
46. Мочалов К.Н., Шифрин Х.В., Богоносцев А.С. Борогидриды - новые реагенты в аналитической химии // Тр. Казанск. хим. - технол. ин-та. Казань: Изд-во КХТИ им. С.М.Кирова. 1959. Т.26. С.140-144.
47. Schlesinger H.I., Brown H.C., Hyde E.K. The preparation of other borohydrides by metathetical reactions utilising the alkali metal borohydrides // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol.75.N 1. P.209-213.
48. Kollonitsch J., Fuchs O., Gabor V. New and known complex borohydrides and some of their applications in organic syntheses // Nature. 1954. Vol.173. N 4392. P.125-126.
49. Fedor W.S., Banus M.D., Ingalls D.P. Potassium borohydride manufacture // J. Eng. Chem. 1957. Vol.49. N 10. P.1664-1672.
50. Бакум С.И., Кузнецова С.Ф., Кузнецов Н.Т. Получение борогидридов рубидия и цезия // Журн. неорган. химии. 1994. Т.39.№4. С. 576- 577.
51. Pat. 2.880.058 (USA). Preparation of alkali metal borohydride /J. Hugh.
52. Elliot J.R., Boldebuck E.M., Roedel G.F. Preparation of diborane from lithium hydride and boron trihalide ether complexes // J. Amer. Chem. Soc. 1952. Vol.74. N 20. P.5047-5052.
53. Pat. 2.461.661 (USA). Preparation of alkali metal compounds /H.I. Schlesinger, H.C. Brown.
54. Мирсаидов У., Хаин В.С., Шевченко Ю.Н., Мальцева Н.Н. Свойства тетрагидридоборатов щелочных металлов (Справочник). Душанбе: Дониш, 1994. 358 с.
55. Paul P., Joseph N. №151. - Sur le borohydrure de Lithium Methode de preparation. Formation d'un complexe avec le dioxane //Bull. Soc. chim. France. 1953. N 4. P.758-761.
56. Brown H.C., Mead E.I., Subba Rao B.C. A study of solvents for sodium borohydride and the effect of solvent and metal ion on borohydride reductions // J. Amer. Chem. Soc. 1955. Vol.77. N 23. P.6209-6213.
57. Pat. 2.900.240 (USA). Preparation of sodium borohydride /R.E. Edward.
58. Антонов И.С., Лисицын В.М., Стасиневич Д.С. и др. Выделение борогидрида натрия из продуктов взаимодействия гидрида натрия с метилборатом // I всесоюзное совещание по химии неорганических гидридов: Тез. докл. М.: АН СССР, 1963. С.38-39.
59. Schlesinger H.I., Brown H.C. New developments in the chemistry of diborane and the borohydrides. 1. General summary. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol.75.N 1. P.186-190.
60. Nouveau procede de fabrication de borohydrure //Rev. prod. Chim. 1962. Т.65. N 1294. P.75-78.
61. Forbath T.P. Solids-gas reaction slashes production cost, brightens sodium borohydride future //Chem. Eng. 1961. Vol.68. N 12. P.92-93.

62. Михеева В.И., Селивохина М.С., Крюкова О.Н. Диаграмма плавкости в системе гидрат окиси калия - борогидрид калия //Журн. неорган. химии. 1962. Т.7. №7. С.1622-1627.
63. Кохова В.Ф., Михеева В.И. Система K^+ , $Na^+//BH_4^-, OH^--H_2O$ при 25°C. //Журн. неорган. химии. 1967. Т.12. №11. С.3141-3146.
64. Davis W.D., Mason L.S., Stegeman G. The heats of formation of sodium borohydride, lithium borohydride and lithium aluminium hydride // J. Amer. Chem. Soc. 1949. Vol.71. N 7. P.2775-2781.
65. Parry R., Schultz D.R., Girardot P.R. The preparation and properties of hexamminecobalt(III) borohydride, hexamminechromium borohydride and ammonium borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol.80. N 1. P.1-3.
66. Брейцис В.Б. Изучение некоторых водно-солевых систем с борогидридом натрия // Дисс... канд. хим. наук. Рига, 1962. 240 с.
67. Pat. 3.107.157 (USA). Purification of alkali metal borohydrides / H.F. Johnston.
68. Михеева В.И., Титов Л.В. Система пиридин - борогидрид натрия //Журн. неорган. химии. 1954. Т.9. №3. С.682-687.
69. А.с. 899467 (СССР). МКИ С 01 В 35/00. Способ выделения борогидрида натрия из его растворов в диглиме / И.С. Антонов, Н.С. Ульянова. Оpubл. Б.И. 1982, №3.
70. Little D.A., Jensen E.H., Struck W.A. A simple volumetric assay for sodium borohydride // Anal. Chem. 1952. Vol.24.N 11. P.1843-1844.
71. Михеева В.И., Мальцева Н.Н., Феднева Е.М. О восстановительной способности диборана и некоторых его производных // Журн. неорган. химии. 1958. Т.3. №10. С.2225-2230.
72. Норкус П.К. Титриметрическое определение борогидридов щелочных металлов // Журн. аналит. химии. 1969. Т.24. №11. С.1690-1693.
73. Harzdorf C. Zur massanalytischen Bestimmung von Boranaten //Ztschr. anal. Chem. 1965. Bd.210. Nr. 1. S.12-17.
74. Норкус П.К. Иодиметрическое определение борогидрида // Журн. аналит. химии. 1968. Т.23. №6. С.908-911.
75. Скоблионок Р.Ф., Мочалов К.Н., Бернер Б. Г. Иодометрический метод определения тетрагидридборат - ионов //Журн. аналит. химии. 1968. Т.23. №6. С.1518-1521.
76. De Ford D.D., Blonder A.S., Braman R.S. Polarimetric determination of boron // Anal. Chem. 1961. Vol.33. N 3. P.471-472.
77. Стрелецкая Е.Н. Анализ борогидридов натрия и калия // I всесоюзное совещание по химии неорганических гидридов: Тез. докл. М.: АН СССР, 1953. С.45.
78. Alexander A.P., Bourne P.G., Littlehale D.S. Direct method for the determination of methoxy group in the presence of borohydrides // Anal. Chem. 1955. Vol.27. N 1. P.105-107.
79. Антонов И.С., Стрелецкая Е.Н., Ермакова В.Я., Ульянова Н.С. Газохроматографическое определение этоксигрупп в борогидриде лития и его моноэфирате //Завод.

лабор. 1975. Т.41. №4. С.407-408.

80. Chaikin S.W. Direct volumetric assay of sodium borohydride and potassium borohydride // *Anal. Chem.* 1953. Vol.25. N 5. P.831-832.
81. Михеева В.И., Феднева Е.М. О гидролизе борогидрида лития// Докл. АН СССР. 1955. Т.101. №1. С.99-101.
82. Levy A., Brown J.B., Lyons C.J. Catalysed hydrolysis of sodium borohydride // *Ind. Eng. Chem.* 1960. Vol.52. N 3. P.211-214.
83. Goubeau J., Kallfass H. Die Reaktion Natriumborohydrid und Wasser // *Ztschr. anorg. und allgem. Chem.* 1959. Bd.299.Nr. 1. S.160-169.
84. Хаин В.С., Волков А.А. О стабильности водных растворов тетрагидридоборатов натрия и калия // *Журн. прикл. химии.* 1980.Т.53. №11. С.2404-2407.
85. Brown H.C., Boyd A.C. Argentimetric procedure for borohydride determination // *Anal. Chem.* 1955. Vol.27. N 1. P.156-156.
86. Норкус П.К., Стульгене С.П. Применение катализатора OsO_4 в титриметрии. Сообщение 7. Потенциометрическое определение борогидрида при помощи $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ // *Журн. аналит. химии.* 1968. Т.23. №4. С.558-562.
87. Elamin A., Means G.E. Spectrophotometric determination of sodium borohydride with 2,4,6 - trinitrobenzenesulfonic acid // *Anal. Chim. Acta.* 1979. Vol.107. N 3. P.405-409.
88. Lichtenstein I.E., Mras J.S. Indirect ultraviolet spectrophotometric determination of borohydride using acetone // *J. Franklin Inst.* 1966. Vol.281. N 6. P.481-485.
89. Кулешова О.Д., Тарасянц Р.Р., Бондаревская Е.А. Применение электрогенерированных галогенов и гипогалогенитов для кулонометрического определения борогидрида лития // *Журн. аналит. химии.* 1975. Т.30. №5. С.1174-1178.
90. Кулешова О.Д., Горбунов А.И. Изучение комплексов LiBH_4 с тетрагидрофураном, диметилформамидом и диэтиловым эфиром // *Журн. неорган. химии.* 1980. Т.25. №2. С. 396-399.
91. Кулешова О.Д., Сидоров Б.А. Определение тетрагидробората натрия в воздухе производственных помещений методом кулонометрического титрования // *Журн. аналит. химии.* 1985. Т.40. №7. С.1237-1240.
92. Пекарина Ф.И., Анцыгина Н.Н., Хаин В.С. Номограмма для расчета глубины гидролиза тетрагидридоборат - иона // *Журн. физич. химии.* 1975. Т.49. №2. С.558-559.
93. Хаин В.С., Пекарина Ф.И., Анцыгина Н.Н. О гидролизе BH_4^- - иона и его гидридо-гидроксопроизводных // *Журн. физич. химии.* 1979. Т.53. №7. С.1723-1725.
94. Shah A.R., Padma D.H., Murthy A.R. Assay of sodium borohydride by chloramine - T oxidation // *Analyst.* 1972. Vol.97.N 1. P.17-18.
95. Мочалов К.Н., Барабанов В.П., Центовский В.М. и др. Тетрагидридобораты натрия и калия как основные титранты в неводных средах // *Журн. аналит. химии.* 1972. Т.27. №10. С.1877-1882.
96. Тумашева Н.А. Применение тетрагидридоборатов калия и натрия в некоторых ме-

- тодах неводного титрования // Автореф... канд. хим. наук. Казань: КХТИ, 1974. 17 с.
97. Хаин В.С., Валькова В.П. Иодометрическое определение тетрагидридоборатов в среде диметилформамида // Журн. аналит. химии. 1975. Т.30. №4. С.812-813.
 98. Александров Д.П., Гаврин В.Н., Дымова Т.Н. и др. Определение состава гидридных материалов по гидролитическим данным // Журн. аналит. химии. 1991. Т.46. №3. С.585-590.
 99. Soldate A.M. Crystal structure of sodium borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1947. Vol.69. N 5. P.987-988.
 100. Семененко К.Н., Ильина Г.С. Определение энтальпии образования иона BH_4^- в бесконечно разбавленном водном растворе // Журн. неорган. химии. 1973. Т.18. №1. С.7-11.
 101. Smith M., Base G. Heats and free energies of formation of the alkali aluminium hydrides and of caesium hydride // J. Chem. Eng. Data. 1963. Vol.8. N 3. P.342.
 102. Кузнецов В.А., Дымова Т.Н. Оценка стандартных энтальпий и изобарных потенциалов образования некоторых комплексных гидридов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. №2. С.260-264.
 103. Jeffers J.H.E., Mc Kerrell H. The thermodynamics of hydrides// J. Iron steel Inst. 1964. Vol.202. N 5. P.666-676.
 104. Каганюк Д.С. К вопросу о расчете энергетики кристаллических борогидридов щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 1977. Т.22. №8. С.2305-2306.
 105. Hallet N.C., Johnston H.L. Low temperature heat capacities of inorganic solids. XIII. Heat capacity of lithium borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol.75. N 6. P.1496-1497.
 106. Johnston H.L., Hallet N.C. Low temperature heat capacities of inorganic solids. XIV. Heat capacity of sodium borohydride from 15-300 K // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol.75. N 6. P.1467-1468.
 107. Stockmayer W.H., Rice D.W. Stephenson C.C. Thermodynamic properties of sodium borohydride and aqueous borohydride ion // J. Amer. Chem. Soc. 1955. Vol.77. N 7. P.1980-1983.
 108. Harris P.M., Meibohm E.P. The crystal structure of lithium borohydride, LiBH_4 // J. Amer. Chem. Soc. 1947. Vol.69.N 5. P.1231-1232.
 109. Beach J.Y., Bauer S.H. The structure of the hydrides of boron. VI. $\text{AlB}_3\text{H}_{12}$ // J. Amer. Chem. Soc. 1940. Vol.62.N 12. P.3440-3441.
 110. Бадалов А. Синтез, термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидридных соединений бора и алюминия //Автореф. ... докт. хим. наук. Ташкент, 1992. 41с.
 111. Boodmam D., Stegeman G., Mason L. Thermal properties of some hydrides // Univ. of Pitts. ONR Contract N 6 ori43, T.O.I., Technical Report, Oct.10.1949; Цитир. по /106/.
 112. Johnson W.H., Schumm R.H., Wilson I.H., Prosen E.J. Heats of hydrolysis and forma-

- tion of potassium borohydride // J. Res. Nat. Bur. Std. 1961. Vol.65A. N 1. P.97-99.
113. Стасиневич Д.С., Егоренко Г.А. Термографическое исследование борогидридов щелочных металлов и магния при давлении до 10 атм. // Журн. неорган. химии. 1968. Т.13. №3. С.654-658.
 114. Ostroff A.G., Sanderson R.T. Oxidation and thermal decomposition of sodium and potassium borohydrides // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1957. Vol.4. N 3/4. P.230-231.
 115. Mesmer R.E., Jolly W.L. The exchange of deuterium with solid potassium borohydride hydroborate // J. Amer. Chem. Soc. 1962. Vol.84. N 11. P.2039-2042.
 116. Brown W.G., Kaplan L., Wilzlach K.E. The exchange of hydrogen gas with lithium and sodium borohydrides // J. Amer. Chem. Soc. 1952. Vol.74. N 6. P.1343-1344.
 117. Феднева Е.М., Алпатов В.И., Михеева В.И. Термическая устойчивость борогидрида лития // Журн. неорган. химии. 1954. Т.9. №6. С.1519-1520.
 118. Стерлядкина З.К., Крюкова О.Н., Михеева В.И. О реакции борогидрида натрия с серой // Журн. неорган. химии. 1965. Т.10. №3. С.583-587.
 119. Дымова Т.Н., Елисеева Н.Г., Михеева В.И. Термографическое изучение гидридобората натрия и некоторых родственных веществ // Журн. неорган. химии. 1967. Т.12. №9. С.2317-2320.
 120. Кузнецов В.А., Михеева В.И. Диаграмма плавкости NaBH_4 - NaOH // Журн. неорган. химии. 1970. Т.15. №6. С.1658-1662.
 121. Стерлядкина З.К., Крюкова О.Н., Михеева В.И. О реакции борогидрида калия с серой // Журн. неорган. химии. 1965. Т.10. №1. С.10-17.
 122. Икрамов М., Мирсаидов У., Бадалов А. Термическая устойчивость и термодинамические свойства борогидрида лития // Докл. АН Тадж. ССР. 1991. Т.34. №12. С.680-683.
 123. Мирсаидов У., Икрамов М., Бадалов А. Термическое разложение и термодинамические характеристики борогидрида натрия // В. кн. Координационные соединения и аспекты их применения. Душанбе: Дониш. 1991. С.26-33.
 124. Мирсаидов У., Икрамов М., Бадалов А. Термодинамические характеристики процесса разложения борогидридов лития, натрия и калия // Там же. С. 21-25.
 125. Кривцов Н.В., Титова К.В., Росоловский В.Я. Термохимическое исследование комплексных боратов // Журн. неорган. химии. 1977. Т.22. №3. С.679-684.
 126. Мальцева Н.Н., Голованова А.И. Взаимодействие тетрагидридоборатов натрия и калия с триэтилендиамином в диэтиловом эфире // Журн. неорган. химии. 1996. Т.41. №8. С.1277-1280.
 127. Шевченко Ю.Н., Мальцева Н.Н., Назаренко В.А., Кедрова Н.С., Кузнецов Н.Т. Исследование термических превращений тетрагидридобората лития в вакууме масс - спектрометрическим методом // У1 Всесоюзное совещание по химии и технологии неорганических соединений бора: Тез. докл. Рига: АН СССР, 1987. С.229-230.
 128. Шевченко Ю.Н., Мальцева Н.Н., Назаренко В.А., Кедрова Н.С., Кузнецов Н.Т.

- Масс - спектрометрическое исследование превращений LiBH_4 при нагревании в вакууме // Докл. АН СССР. 1986. Т.290. №6. С.1425-1429.
129. Митрофанова Р.П., Михайлов Ю.И., Мальцева Н.Н. Стадийность газовыделения при термическом разложении LiBH_4 // Журн. неорган. химии. 1989. Т.34. №9. С.2207-2211.
 130. Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А., Агафонов А.В. Некоторые закономерности синтеза клосо-гидроборатов // Координац. химия. 1979. Т.5. №9. С.1297-1308.
 131. Стасиневич Д.С., Егоренко Г.А., Гнедина Г.М. Термодинамическое исследование системы гидридоборат натрия - гидрид натрия // Докл. АН СССР. 1966. Т.153. №3. С.610-612.
 132. Семененко К.Н., Чавгун А.П., Суров В.Н. О взаимодействии борогидрида натрия с борогидридами калия и лития // Журн. неорган. химии. 1971. Т.16. №2. С.513-516.
 133. Abrahams S.C., Kalnaja J.J. The lattice constants of the alkali borohydrides and the low-temperature phase of sodium borohydride // J. Chem. Phys. 1954. Vol.22. N 3. P.434-437.
 134. Pistorius C.W. Melting and polymorphism of LiBH_4 to 45 kbar // Ztschr. Phys. Chem. Neue Folge. 1974. Bd.88. Nr. 1/6. S.253-263.
 135. Горбунов В.Е., Гавричев К.С., Закулаев В.Л. и др. Теплоемкость и фазовый переход борогидрида лития // Журн. неорган. химии. 1984. Т.29. №9. С.2333-2337.
 136. Ketelaar J.A.A., Schutte C.J.H. The λ - point transition in NaBH_4 ; the temperature variation of the infra-red absorption bands // Spectrochim. Acta. 1961. Vol.17. P.815-818.
 137. Furukawa G.T., Reilly M.L., Piccirelli J.N. Heat capacity of potassium borohydride (KBH_4) from 15 to 375°K // J. Res. Nat. Bur. Standards. 1964. Vol. A68. N 6. P.651-659.
 138. Stephenson C.C., Rice D.W., Stockmayer W.H. Disorder transitions in the alkali borohydrides // J. Chem. Phys. 1955. Vol.23. N 10. P.1960.
 139. Stockmayer W.H., Stephenson C.C. The nature of the gradual transition sodium borohydride // J. Chem. Phys. 1953. Vol.21. N 7. P.1311-1312.
 140. Капустинский А.Ф., Яцимирский К.Б. Энергия решетки солей, образованных ионами с восьмизлектронной внешней оболочкой // Журн. общ. химии. 1956. Т.26. №4. С. 941-945.
 141. Запольский С.В., Толмачева Л.Н., Михеева В.И. Изучение термического разложения гидридоборатов калия и лития // Журн. неорган. химии. 1970. Т.15. №2. С.413-416.
 142. Boldyrev A.I., Charkin O.P., Rambidi N.G., Avdeev V.I. Ab initio calculation of potential energy surface and geometric structure of the LiBH_4 non-rigid complex molecule // J. Chem. Phys. Lett. 1976. Vol.44. N 1. P.20-24.
 143. Дымова Т.Н. Энергия кристаллической решетки алюмо- и борогидридов метал-

- лов 1А и П А групп // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. №12. С.2661-2668.
144. Price W.C. The infra-red absorption of some metal borohydrides // J. Chem. Phys. 1949. Vol.17. N 11. P.1044-1052.
 145. Ford P.T., Richards R.E. Proton magnetic resonance spectra of crystalline borohydrides of sodium, potassium and rubidium // Diss. Farad. Soc. 1955. Vol.19. P.230-246.
 146. Волков В.В., Мякишев К.Г., Гранкина З.А. ИК спектры и природа молекул тетрагидроборатов металлов типа $M(BH_4)_4$ // Журн. неорган. химии. 1970. Т.15. №10. С.2861 - 2862.
 147. Волков В.В., Соболев Е.В., Гранкина З.А., Калинина И.С. Инфракрасные спектры борогидридов циркония, гафния и щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 1958. Т.13. №3. С.659-664.
 148. Price W.G., Longuet-Higgins H.C., Rice B., Young T.F. The vibrational spectra on some metal borohydrides // J. Chem. Phys. 1949. Vol.17. N 2. P.217-218.
 149. Woodward L.A., Roberts H.L. Raman effect of the borohydride ion in liquid ammonia // J. Chem. Soc. 1956. N 5. P.1170-1172.
 150. Taylor R.C., Schultz D.R., Emery A.R. Raman spectroscopy in liquid ammonia solution. The spectrum of the borohydride ion and evidence for the constitution of the diamoniate of diborane // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol.80. N 1. P.27-30.
 151. Emery A.R., Taylor R.C. Raman spectroscopy in liquid ammonia solutions. Vibrational frequencies and force constants for isotopic species of the borohydride ion having tetrahedral symmetry // J. Chem. Phys. 1958. Vol.28. N 6. P.1029-1032.
 152. Schutte C.J.H. The infra-red spectrum of thin films of sodium borohydride // Spectrochim. Acta. 1960. Vol.16. P.1054-1059.
 153. Harvey K.B., Mc Quaker N.R. Infrared and raman spectra of potassium and sodium borohydride // Can. J. Chem. 1971. Vol.49. N 20. P.3272-3281.
 154. Harvey K.B., Me Quaker N.R. Low temperature infrared and raman spectra of lithium borohydride // Can. J. Chem. 1971. Vol.49. N 20. P.3282-3286.
 155. Shirk A.E., Shriver D.F. Solvent and cation dependence of the tetrahydroborate BH_4^- raman spectrum // J. Amer. Chem. Soc. 1973. Vol.95. N 18. P.5901-5904.
 156. Ehemann M., Noth H., Schmidt-Sundhoff G. ^{11}B -Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen der Systeme $Ather$ und $LiBH_4 / Al(BH_4)_3 / Tetrahydrofuran$ zur Frage der Existenz des Tripelhydrides des Lithium-tetraboranato-aluminium LiAl(BH₄)₄ // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1972. Bd.394. Nr. 1-2. S.33-52.
 157. Gardiner J.A., Collat J.W. The hydrolysis of sodium tetrahydroborate. Identification of an intermediate // J. Amer. Chem. Soc. 1964. Vol.86. N 15. P.3165-3166.
 158. Smith B.E., James B.D., Peachey R.M. Hydrogen-deuterium exchange between MBH_4 and $NaDH_4$ ($M = Li^+, Na^+$) Isotope effects on the 1H and ^{11}B NMR spectres of the $BH_nD_{4-n}^-$ anions and a discussion of exchange reactions in some covalent tetrahydroborate systems // Inorg. Chem. 1977. Vol.16. N 8. P.2057-2062.
 159. Marks T.J., Kolb J.R. Covalent transition metal tetrahydroborate complexes // Chem.

- Rev. 1977. Vol.77. N 2. P.263-293.
160. Coker E.H., Hofer D.E. Infrared spectra of borohydride ions in alkali halide single crystals // J. Chem. Phys. 1968. Vol.48. N 6. P.2713-2719.
 161. Davis R.E., Gottbrath J.A. On the nature of stock's hydroborate // Chem. Ind. 1961. Vol.48. P.1961-1962.
 162. Waddington T.C. Thallous borohydride, $TlBH_4$ // J. Chem. Soc. 1958. N 12. P.4783-4784.
 163. Verma A.L., Eleken J. BH_4^- induced far-infrared absorption in the phonon gap of KI // J. Phys. Chem. 1977. Vol.38. N 1. P.5-8.
 164. Бойко Г.Н., Малов Ю.И., Семененко К.Н. Применение метода ЯМР к исследованию простых и комплексных гидридов легких металлов // Усп. химии. 1975. Т.44. №1. С. 3-15.
 165. Onak T.P., Landesman H., Williams R.E., Shapiro I. The nuclear magnetic resonance chemical shifts and spin coupling values for various compounds // J. Phys. Chem. 1959. Vol.63. N 7. P.1533-1535.
 166. Ogg R.A. Nuclear magnetic resonance spectra and structure of borohydride ion and diborane // J. Chem. Phys. 1954. Vol.22. N 11. P.1933-1935.
 167. Phillips W.D., Miller H.C., Muetterties E.L. ^{11}B magnetic resonance study of boron compounds // J. Amer. Chem. Soc. 1959. Vol.81. N 17. P.4496-4500.
 168. Watanabe H., Totani T., Ohtsuru M., Kubo M. Quadrupole collapse of spin multiplet of the nuclear magnetic resonance of protons bonded to ^{10}B // Mol. Phys. 1968. Vol.14. N 4. P.367-372.
 169. Mesmer R.E., Jolly W.L. The exchange of deuterium with solid potassium hydroborate // J. Amer. Chem. Soc. 1962. Vol.84. N 11. P.2039-2042.
 170. Tsang T., Farrar T.C. Nuclear magnetic relaxation studies of internal rotations and phase transitions in borohydrides of lithium, sodium and potassium // J. Chem. Phys. 1969. Vol.50. N 8. P.3498-3502.
 171. Trokiner A., Theveneau H., Papon P. Nuclear magnetic resonance of ^{11}B in sodium borohydrides, $NaBH_4$ and $NaDH_4$, in the structural transition region // J. Chem. Phys. 1978. Vol.69. N 2. P.742-747.
 172. Niemele L., Ylinen E. Spin-lattice relaxation of deuterons and ^{11}B nuclei in $NaDH_4$ // Phys. Lett. 1970. Vol.31A. N 7. P.369-370.
 173. Svoboda J. An NMR moment study and a search for spin conversion in $NaBH_4$ and $LiBH_4$ // Phys. stat. sol. (b). 1975. Vol.70. P.117-119.
 174. Smith D. Hindered rotation of the borohydride ion in potassium and sodium borohydride // J. Chem. Phys. 1974. Vol.60. N 3. P.958-961.
 175. Tomkinson J., Waddington T.C. Inelastic neutron scattering from the alkali metal borohydrides and calcium borohydride // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1976. Vol. 72. P.528-538.
 176. Тарасов В.П., Бакум С.И., Привалов В.И., Шамов А.А. Исследование внутренних

- вращений и фазовых переходов в борогидриде и бородейтериде лития методом ЯМР //Журн. неорган. химии. 1990. Т.35, № 7. С. 1815-1819.
177. Тарасов В.П., Бакум С.И., Привалов В.И., Шамов А.А. Исследование внутренних вращений и газовых переходов в борогидридах щелочных металлов, борогидриде тетрабутиламмония и бородейтериде натрия методом ЯМР// Журн. неорган. химии. 1990. Т.35. №8. С. 2096-2099.
 178. Зюбин А.С., Чабан Г.М., Горбик А.А., Чаркин О.П. Влияние электронной корреляции в неэмпирических расчетах относительных энергетических характеристик гидридов легких металлов //Журн. структ. химии. 1985. Т.26. №5. С.12-18.
 179. Зюбин А.С., Горбик А.А., Мусаев Д.Г., Чаркин О.П. Структура и стабильность простых и комплексных гидроборатов и гидроалюминатов щелочных и щелочно-земельных металлов по данным неэмпирических расчетов с учетом электронной корреляции //В кн. Химия неорганических гидридов. М.: Наука, 1990. С. 182-193.
 180. Болдырев А.И., Чаркин О.П., Рамбиди Н.Г., Авдеев В.И. Ab initio расчеты потенциальных поверхностей и геометрии нежестких молекул. 1. Комплексная молекула LiBH_4 // Журн. структ. химии. 1977. Т.18. №1. С.16-28.
 181. Горбик А.А., Чаркин О.П. Стабильность и структура молекул LiBeH_3 и LiBH_4 по данным неэмпирических расчетов с учетом электронной корреляции // Журн. неорган. химии. 1985. Т.30. №12. С.3011-3015.
 182. Болдырев А.И., Чаркин О.П., Рамбиди Н.Г., Авдеев В.И. Ab initio расчеты потенциальных поверхностей и геометрии нежестких молекул. III. Нежесткая комплексная молекула NaBH_4 // Журн. структ. химии. 1978. Т.19. №2. С.203-210.
 183. Зюбин А.С., Горбик А.А., Чаркин О.П. Структура и стабильность комплексных гидридов NaBH_{h+1} и продуктов их распада по данным неэмпирических расчетов с учетом электронной корреляции // Журн. неорган. химии. 1986. Т.31. №5. С.1091-1097.

ГЛАВА 2

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БОРОГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ 1А ГРУППЫ

Общая характеристика

Борогидриды щелочных металлов являются весьма реакционноспособными веществами, что объясняется наличием в молекулах гидридного водорода. Реакции сопровождаются частичным или полным замещением четырех атомов водорода с образованием многочисленных производных. Химическая активность борогидридов определяется также ионным характером связи металла с группой BH_4 и мало отличается в ряду MBH_4 (M = катион щелочного металла). Несомненно, на способность борогидридов металлов 1А группы к химическим превращениям, на механизм этих реакций в значительной степени оказывает влияние и природа растворителя.

Растворимость в различных растворителях. Образование сольватов

Знание растворимости в различных растворителях борогидридов щелочных металлов имеет большое значение для синтеза, проведения различных реакций, для технологии комплексных гидридов и т.д. К настоящему времени в литературе [1-30] имеются довольно обширные данные, касающиеся растворимости MBH_4 в различных растворителях (табл.2.1), на основании которых можно сделать некоторые выводы общего характера.

Таблица 2.1

Растворимость MBH_4 в различных растворителях

Растворитель	Растворимость, г/100 г растворителя		
	LiBH_4	NaBH_4	KBH_4
Вода	26.45(10°) /1/	25.0(-20°) /2/, 28.9(0°) /2/, 33.1(20°) /3/, 38.5(30°) /2/, 46.0(50°) /2/	13.24(0°) /4/ 19.33(25°) 27.5(60.5°)
Аммиак жидкий	30.4(0°), 32(68°) /5/	99(-25.5°) /6-8/, 101(-13.9°), 107(15°) 104(25°) /9/	20(-30°) /10/ 23.7(-23°) /11/
Гидразин	15.6(25°)/1,12,13/	24.7 (25°) /14/	0.08(25°) /10/ 10.89(25°) /10/ 3.96(25°) /10/
Метиламин		27.9(-20°) /15/	
Этиламин		20.9(17°) /15/	
Диэтиламин		~1(20°) /15/	
Триэтиламин		~1(20°) /15/	
н-Пропиламин		9.7(28°) /15/	
Изопропиламин		6.0(28°) /15/	
н-Бутиламин	5.2(10°) /1/	4.9(28°) /15/	0.08(25°) /10/ 10.89(25°) /10/ 3.96(25°) /10/
н-Бутиламин - вода (1:2)			
Этилендиамин (85%)		22(75°) /9/	
Циклогексиламин		1.8(28°) /9/	
Анилин		0.6(75°) /9/	

Окончание таблицы 2.1

Растворитель	Растворимость, г/100 г растворителя		
	LiBH ₄	NaBH ₄	KBH ₄
Пиридин		3.1(25°)/9,16,17/;3.4(75°)/15/	
Морфолин		1.4(25°) /1,18/	
Диоксан	0.3(18°) /18/	н.р.(20°) /9/	
Моноэтаноламин		7.7(25°) /19/	1.5(25°) /10/
Диэтаноламин			0.71(25°) /10/
Диметиловый эфир	1.6(-45.2°) /20/		
Ацетонитрил		0.9(28°) /9/	0.29(25°) /10/
Этилацетат		<1 /15/	
Диэтиловый эфир	1.28(0°) /21/ 4.67(25°) /22/ 28.5(35.8°) /23/	Н.р.(20°) /9/	
Тетрагидрофуран	28 (25°) /24/ 22.2(25°) /25/	<0.1(20°) /9/	0.23(25°) /10/
Диметилформамид	3.5(25°) /1/	18(20°) /26-28/, 25(25°) 24(50°)	1.08(25°) /10/
Диметилсульфоксид		5.8(25°) /29/	7.6(25°) /10/
Монометиловый эфир диэтиленгликоля		16.3(25°) /18/	
Диметиловый эфир эти- ленгликоля		0.8(20°) /1/	
Диметиловый эфир ди- этиленгликоля (диглим)	1.79(20°) /29/ 7.11(20°) /30/ 8.95(60°) /31/	1.7(0°) /1,18,32/, 5.5(25°) 8.0(45°)	
Диметиловый эфир три- этиленгликоля		8.7(25°) /18/, 8.5(50°) 6.7(100°)	
Диметиловый эфир тет- раэтиленгликоля		8.71(0°)/1/, 9.1(25°), 84(50°)	0.07(25°) /10/
Метанол •		16.4(20°) /32/	0.7(20°) /33/
Этанол •	4.4(10°) /1/	4(20°) /32/	0.25(25°) /33/
Изопропанол		г/л /9/: 3.7(25°), 8.9(60°)	
н-Бутанол		г/л /9/: 1.1(25°), 1.8(60°)	
Тетрагидрофурфурол •		14(20°) /1,18/	

• Реагирует с MBH₄

Во-первых, борогидриды щелочных металлов, являясь соединениями ионного типа, хорошо растворяются в полярных растворителях и плохо - в неполярных. Некоторое исключение составляет LiBH₄, имеющий асимметричную структуру. Он в отличие от других ионных борогидридов хорошо растворим в метиловом /20/, этиловом эфирах /21-23/ и тетрагидрофуране /24,25/. В этом отношении борогидрид лития проявляет сходство с другими солями лития. Во-вторых, в растворителях с большой диэлектрической проницаемостью борогидриды в значительной степени диссоциированы на ионы. Так, исследуя эквивалентную электропроводность KBH₄ в воде, авторы /34/ показали, что борогидрид калия нацело диссоциирован как электролит 1:1.

Изучалась /35/ электропроводность NaBH₄ и KBH₄ в диметилформамиде (ДМФА), бутаноле и нитрометане. Показано, что борогидриды калия и натрия диссо-

цируют в ДМФА нацело. В нитрометане KBH_4 оказался более ассоциирован, чем в бутаноле. Константы диссоциации NaBH_4 и KBH_4 в бутаноле примерно равны.

Растворы NaBH_4 в жидком аммиаке, диметилформамиде и диглиме хорошо проводят электрический ток. Результаты определения молекулярного веса криоскопическим методом показывают, что борогидрид натрия в аммиачных растворах, несмотря на сравнительно большую диэлектрическую постоянную аммиака, находится в виде недиссоциированных ионных пар /36/. Значения энтальпии растворения MBH_4 в различных растворителях приведены в табл. 2.2 /37-39/.

Диссоциация борогидридов щелочных металлов в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью незначительна.

Из неорганических растворителей наиболее часто применяется для различных целей вода. Данных о растворимости LiBH_4 в литературе мало. Растворимость борогидрида натрия в 0.1 М водном растворе NaOH в зависимости от температуры (0 - 50°C) изучена Иенсеном /3/ и Брейцисом /40/ (табл.2.3).

Таблица 2.2

Значения энтальпии растворения MBH_4 в различных растворителях

MBH_4	Растворитель	ΔH°_{298} , кДж/моль	Литература
LiBH_4	0.011 М NaOH	-44.93±0.88	/37/
NaBH_4	Вода	-2.96±0.02	/38/
KBH_4	0.011 М NaOH	-22.70±0.42	/37/
KBH_4	$\text{KCl} + \text{H}_3\text{BO}_3$ 0.01 М	-38.57±0.31	/39/
NaBH_4	Жидкий аммиак	-5.29	/6/
LiBH_4	Диэтиловый эфир	-15.88	/21/
$\text{LiBH}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	То же	-8.78	/21/
$\text{LiBH}_4 \cdot 0.5\text{Et}_2\text{O}$	То же	-12.12	/21/
LiBH_4	Тетрагидрофуран	-45.27±0.63	/25/
$\text{LiBH}_4 \cdot \text{ТГФ}$	То же	-37.20±1.84	/25/
NaBH_4	Изопропиламин	8.84	/6/

Таблица 2.3

Растворимость борогидрида натрия в 0.1М NaOH при различных температурах /3/

t, °C	L, мас. %	ρ^* , г/см ³	Равновес. тв. фаза	t, °C	L, мас. %	ρ^* , г/см ³	Равновес. тв. фаза
0.0	28.4	1.2780	$\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	36.0	44.8	1.4964	$\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
7.5	29.8	1.2945	То же	36.4	45.2	1.5078	$\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaBH}_4$
8.5	30.0	1.2979	"	37.0	45.4	1.5087	NaBH_4
10.0	30.6	1.3004	"	38.0	45.6	1.5121	То же
15.8	32.6	1.3244	"	40.8	46.3	1.5276	"
24.0	35.9	1.3610	"	44.1	48.1	1.5656	"
30.8	39.8	1.4177	"	47.6	50.7	1.6363	"
35.0	39.8	1.4777	"	50.1	53.4	1.7230	"

* Плотность насыщенного раствора

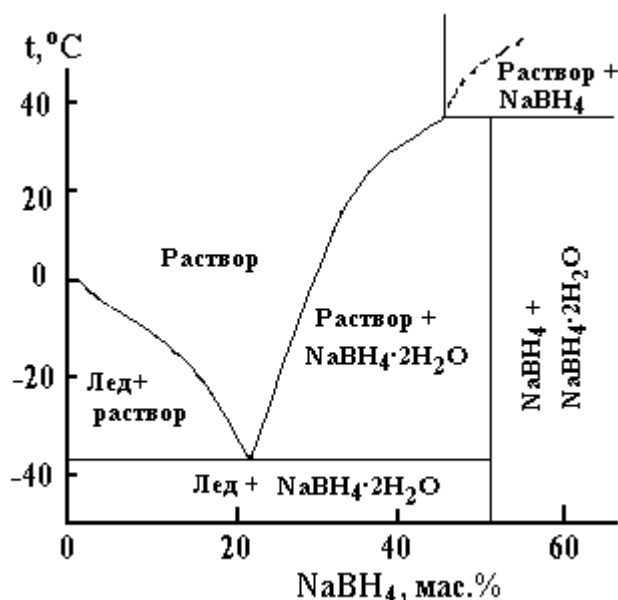
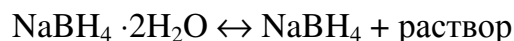


Рис.2.1. Политерма растворимости NaBH_4 - H_2O .

На рис.2.1 представлена диаграмма состояния системы NaBH_4 - H_2O [40]. Исследование проведено визуально-политермическим методом в интервале 0- 28.6 мас.% NaBH_4 и изотермически. Для подавления гидролиза растворы готовили растворением определенного количества борогидрида натрия в 0.1 М NaOH . Найденные значения, очевидно, приближаются к истинным и показывают относительные изменения растворимости NaBH_4 в воде в зависимости от температуры.

Политерма растворимости двойной системы NaBH_4 - H_2O характеризуется тремя линиями кристаллизации: льда, дигидрата борогидрида натрия и безводного NaBH_4 . Лед кристаллизуется при охлаждении растворов, содержащих от 0 до 21.8 мас.% NaBH_4 . Дигидрат борогидрида натрия дает со льдом эвтектику при -37.5°C и концентрации 21.8 мас.% NaBH_4 . Из растворов, содержащих от 21.8 до 45.2 мас.% NaBH_4 , в температурном интервале от -37.5 до 36.4°C кристаллизуется дигидрат. Выше 36.4°C в равновесии с насыщенным раствором борогидрида натрия находится безводный NaBH_4 . Нонвариантная точка (36.4°C , 45.2 мас.% NaBH_4) соответствует перитектической реакции



Полная дегидратация борогидрида натрия возможна лишь в вакууме [1, 41]. Проведено исследование [42-46] изотерм растворимости (0°C) систем NaBH_4 - NaOH - H_2O , NaBH_4 - NaCl - H_2O , NaBH_4 - NaBr - H_2O . Подтверждена возможность перекристаллизации борогидрида натрия из водно-щелочного раствора. Установлены поля кристаллизации четырех твердых фаз: $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaBH_4 , $\text{NaBH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и льда. Тройная эвтектика $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - лед - $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ расположена около -61°C с приблизительным составом 11 мас.% NaBH_4 , 14 мас.% NaOH и ~ 75 мас.% H_2O .

В системе NaBH_4 - NaBr - H_2O при 0 и 20°C установлена [45] кристаллизация

лишь одной твердой фазы непрерывного ряда твердых растворов между дигидратом борогидрида и дигидратом бромида натрия.

В системе $\text{NaBH}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C со стороны дигидрата борогидрида натрия установлено /44/ образование твердых растворов между дигидратом борогидрида натрия и хлоридом натрия. Растворимость дигидрата хлорида натрия в дигидрате борогидрида натрия ограничена. Состав в эвтонической точке: $\text{NaBH}_4 - 25.5 \text{ мас.}\%$, $\text{NaCl} - 4.3 \text{ мас.}\%$. Михеева и Селивохина /4/ исследовали диаграммы плавкости систем $\text{KBH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KBH}_4 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$, изотермы растворимости (0; 20°C) тройной системы $\text{KBH}_4 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ и установили условия образования гидратированного и безводного борогидрида калия. В системе $\text{KBH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (табл. 2.4) образуются два стабильных гидрата: $\text{KBH}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ устойчив в интервале - 10 до 7.3°C; $\text{KBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ устойчив от 7.3 до 37.5°C; и один метастабильный $\text{KBH}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Гидраты могут существовать только в растворах, так как легко обезвоживаются. Диаграмма состояния тройной системы приведена на рис. 2.2.

Таблица 2.4

Растворимость борогидрида калия в воде при различных температурах /4/

t°C	L, мас.%	Равновесная твердая фаза	t°C	L, мас.%	Равновесная твердая фаза
-10.0	11.04	Лед + $\text{KBH}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	25.0	19.93	$\text{KBH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
-7.8	11.32	$\text{KBH}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	31.2	21.07	То же
0.0	13.24	То же	37.5	22.46	$\text{KBH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{KBH}_4$
4.5	14.77	"	41.0	23.11	KBH_4
7.3	15.15	$\text{KBH}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{KBH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60.5	27.05	То же
10.2	15.97	$\text{KBH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	84.9	31.05	"
20.5	18.41	То же			

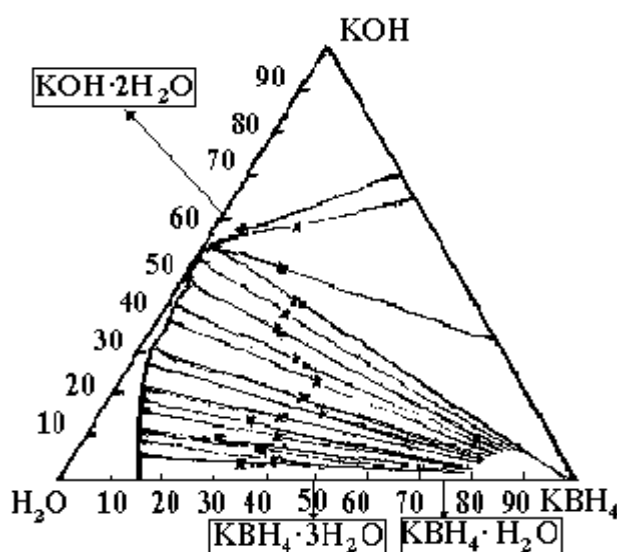
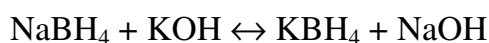


Рис.2.2. Изотерма растворимости системы $\text{NaBH}_4 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 20°C.

Изучена растворимость в системах KBH_4 - KCl - H_2O и KBH_4 - KBr - H_2O при 0 и 20°C /47/. Во всех случаях растворы содержали около 0.5 мас.% KOH для подавления гидролиза. Показано, что при 0°C изотерма растворимости системы KBH_4 – KCl – H_2O аналогична изотерме 20°C с некоторым уменьшением области распространения твердых фаз переменного состава. Состав эвтоники при 0°C отвечает содержанию 6.3 мас.% KBH_4 и 15.2 мас.% KCl , а при 20°C - 7.25 мас.% KBH_4 и 19 мас.% KCl . и 73.74 мас.%. H_2O .

Изотерма растворимости системы KBH_4 – KBr – H_2O (0°C) также подобна изотерме 20°C. Лишь наблюдается заметное снижение растворимости обоих компонентов в жидкой фазе при 0°C. Равновесие характеризуется эвтоникой, отвечающей при 20°C содержанию 7.26 мас.% KBH_4 и 19 мас.% KCl , а при 0°C - 6.30 мас.% KBH_4 и 15.20 мас.% KCl . Изучение растворимости борогидрида натрия, так же как и калия, имеет существенное значение в связи с их использованием в качестве восстановителей и исходных веществ для получения борогидридов других металлов /26/. Система $\text{K}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{BH}_4^-, \text{OH}^-, \text{H}_2\text{O}$ при 25°C /48/ была изучена с целью обоснования наиболее благоприятных условий проведения обменной реакции борогидрида натрия с гидроксидом калия, приводящей к образованию борогидрида калия. Исследование растворимости этой водной взаимной четвертной системы показало наличие первичной кристаллизации фаз KBH_4 , $\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaBH_4 , $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В соответствии со сдвигом равновесия реакции



в правую сторону, поле кристаллизации борогидрида калия занимает большую часть концентрационного четырехугольника.

Для тройной системы KBH_4 - NaBH_4 - H_2O при 25°C установлены ветви кристаллизации борогидридов KBH_4 и $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и эвтоника, содержащая 0.66 мас.% KBH_4 и 34.1 мас.% NaBH_4 .

Исследована система NaBH_4 - NH_3 - H_2O /48a/ методом растворимости при 22, -5 и -9°C, которую, строго говоря, вследствие возможного присутствия NH_4OH и его взаимодействия с борогидридом натрия не следует рассматривать как трехкомпонентную. Но так как работу проводили с целью определения растворимости NaBH_4 в водно-аммиачных растворах в зависимости от температуры и содержания аммиака в растворе, то авторы считали данную систему как тройную в области кристаллизации борогидрида натрия и его сольватов, где гидролиз практически отсутствовал.

На рис. 2.3 представлены экспериментальные результаты, полученные при определении растворимости в системе NaBH_4 - NH_3 - H_2O при 22°C. Во всей изученной области происходит увеличение растворимости NaBH_4 с ростом концентрации аммиака в растворе. Эвтоническая точка имеет состав:

$\text{NaBH}_4 = 40.2 \%$; $\text{NH}_3 = 12.4\%$ при 22°C

$\text{NaBH}_4 = 37.9 \%$; $\text{NH}_3 = 19.4\%$ при -5°C

$\text{NaBH}_4 = 36.7 \%$; $\text{NH}_3 = 22.0\%$ при -9°C.

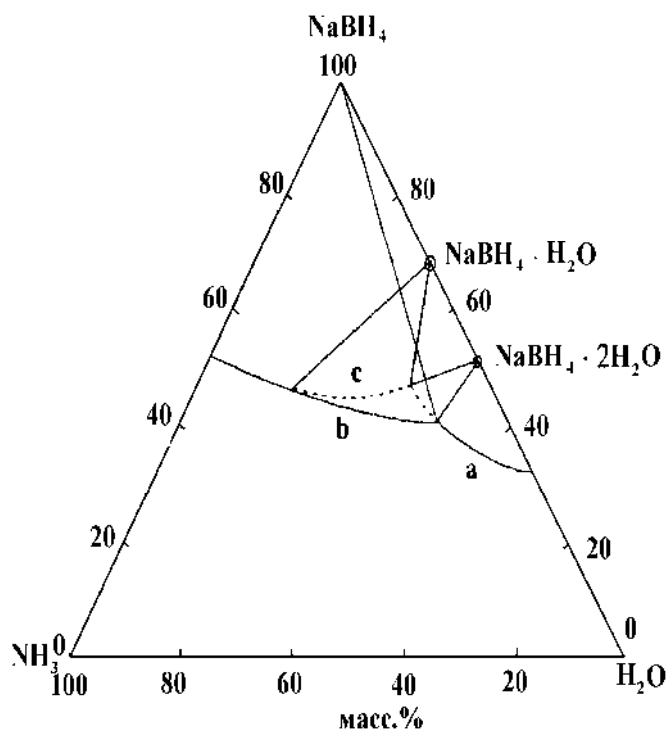
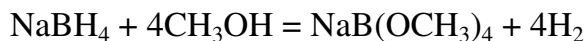


Рис.2.3. Растворимость в системе $\text{NaBH}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$.

На изотермах при -5 и при 22°C наблюдается резкое увеличение растворимости борогидрида натрия при переходе в метастабильную область. Растворимость NaBH_4 повышается с ростом температуры, но в области эвтоники $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ это повышение менее заметно. При изучении системы при -9°C метастабильной области не установлено. Изотерма состоит из двух ветвей, отвечающих кристаллизации дигидрата и несольватированного борогидрида натрия.

Для борогидридов рубидия и цезия в литературе имеются лишь указания об их хорошей растворимости в воде [33,49]. В низших спиртах LiBH_4 и NaBH_4 хорошо растворимы [1,9,32]. Спиртовые растворы борогидрида лития применяют в реакциях восстановления [50].

С метанолом борогидрид натрия медленно реагирует даже при -80°C [51]:



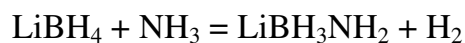
Реакция NaBH_4 с этанолом протекает более медленно. В присутствии NaOH стабильность этанольных растворов увеличивается [3]; эти растворы более устойчивы, чем водные. В смешанном растворителе (1:1 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 2М NaOH) стабильность определяется общей концентрацией щелочи.

По данным Брауна и др. [32], растворимость NaBH_4 в изопропанолe и трет-бутанолe незначительна, полученные растворы стабильны.

Жидкий аммиак хорошо растворяет борогидриды металлов ионного типа, образуя с ними сольваты, которые являются довольно стабильными соединениями. Так LiBH_4 [5] образует с аммиаком четыре соединения $\text{LiBH}_4 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 1; 2; 3; 4$), имеющие соответственно следующие температуры плавления $56.5; 17.0; 31.0$ и 68.0°C . При 31°C происходит переход



При растворении борогидрида лития в жидком аммиаке при температуре выше 40°C медленно выделяется водород /5,52/, что свидетельствует, по мнению авторов работы /5/, о протекании реакций аммонолиза:



Жидкий аммиак является одним из лучших растворителей борогидрида натрия /6/. Он используется для извлечения NaBH_4 из реакционных смесей, а также для его очистки.

Адамзаком /6/ на основании изучения упругости пара системы $\text{NaBH}_4 - \text{NH}_3$ в температурном интервале от -46.1 до -63.3°C установлено образование моно- и тетрааммиаката. Давление диссоциации моноаммиаката при -46.1, -49.6 и -63.3°C соответственно равно $2.07 \cdot 10^3$; $1.46 \cdot 10^3$ и $4.1 \cdot 10^2$ Па, а тетрааммиаката $6.71 \cdot 10^3$; $4.58 \cdot 10^3$; $1.35 \cdot 10^3$ при тех же температурах. Теплота диссоциации составляет для моноаммиаката 2.12 кДж/моль, для тетрааммиаката 4.28 кДж/моль.

Егоренко и др. /7,8/, измеряя упругость пара и температуру плавления в системе $\text{NaBH}_4 - \text{NH}_3$, установили образование сольватов другого состава, а именно $\text{NaBH}_4 \cdot 3\text{NH}_3$ и $\text{NaBH}_4 \cdot 4.5\text{NH}_3$, последний имеет две модификации (α и β) с температурой перехода -67.5°C. Давление пара над аммиачным раствором NaBH_4 может быть выражено уравнением типа $\lg P = A/T + B$. Коэффициенты A и B зависят от концентрации NaBH_4 .

Борогидрид калия хорошо растворяется в аммиаке /10,11/, но указаний в литературе на возможность образования аммиакатов не обнаружено.

Из приведенных в литературе данных /5-8, 36, 53/ следует, что для аммиакатов борогидрида лития давление диссоциации ниже, а соответствующие теплоты присоединения аммиака заметно выше, чем для борогидрида натрия. Но в обоих случаях возможна их полная десольватация, молекулярный вес NaBH_4 , установленный в аммиачных растворах, менялся от 28.6 до 34.7 при теоретическом 37.8, что свидетельствует о незначительной диссоциации его на ионы. Однако аммиачные растворы борогидрида натрия электропроводны.

Спектры комбинационного рассеяния растворов борогидридов и дейтеридов лития, натрия и калия в жидком аммиаке, полученные авторами работы /54/, свидетельствуют о тетраэдрической конфигурации иона BH_4^- (симметрия T_d) в KBH_4 и NaBH_4 , но не LiBH_4 , спектры которого характерны для искаженного тетраэдрического борогидридного аниона.

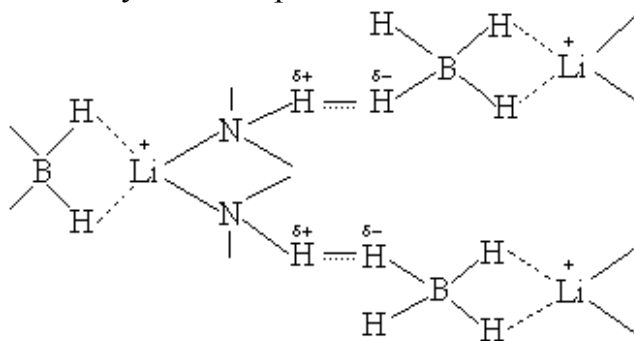
Борогидрид натрия хорошо растворим в низших алифатических аминах: метиламине, этиламине, н-пропиламине, изопрпиламине, н-бутиламине и др. На основании результатов измерения упругости пара системы изопрпиламин - борогидрид натрия в интервале температур +10.0 до -20.6°C был сделан вывод об отсутствии образования соединений /6/.

Борогидрид лития с алифатическими аминами реагирует в эфирных растворах с

образованием ряда комплексов, таких, как $\text{LiBH}_4 \cdot n\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ($n=1; 1.75; 2$); $\text{LiBH}_4 \cdot m\text{CH}_3\text{NH}_2$ ($m = 1; 3; 4$) /55. 56/; $\text{LiBH}_4 \cdot \text{ТЕДА}$ (ТЕДА - триэтилендиамин) /56, 57/ и $2\text{LiBH}_4 \cdot \text{ТЕДА}$ /57/. Эти сольваты плохо растворимы в эфире и выделяются в осадок.

В работе /58/ сообщается, что диэтилентриамин, триэтилететраамин и тетраэтиленпентаамин растворяют около 10 мас.% борогидрида натрия.

Реакцией циклического амина -2,4,9,10-тетраметил-1,5,7,11-тетраазоциклотетрадекана (ТМЦ) с борогидридом лития в тетрагидрофуране получен комплекс состава $\text{ТМЦ} \cdot 2\text{LiBH}_4 \cdot \text{ТГФ}$ /59/. Выделенный продукт - белый порошок, устойчивый на воздухе, нерастворимый в диэтиловом эфире и ТГФ. На основании проведенного ИК - спектроскопического исследования авторы предложили схему образования комплекса и его строение. Каждая молекула ТМЦ бидентатно связана с двумя ионами лития, проявляя свойства разноразнонаправленного полидентатного лиганда. Ионы лития также координированы с борогидридным анионом, который взаимодействует с аминной группой ТМЦ, передавая ей часть электронной плотности. Описанная структура схематически представлена следующим образом:



На термоволюмограмме разложения комплекса в интервале 246-300°C обнаружен ряд перекрывающихся эндотермических эффектов, сопровождающихся выделением водорода, количество которого больше, чем в BH_4^- . Такой результат, по мнению авторов /59/, служит одним из доказательств обнаруженного ими и описанного выше гидрид - протонного взаимодействия.

Изучена реакция борогидрида лития с другим циклическим амином цикламом $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4$ (1,4,8,11 - тетраазациклотетрадекан) в тетрагидрофуране (ТГФ). Получено соединение состава $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4 \cdot (\text{LiBH}_4)_4$ /60/; это белый порошок, нерастворимый в диэтиловом эфире и ТГФ, в воде и разбавленных кислотах разлагается.

Результаты ИК-спектроскопического исследования - широкая полоса ν (B — H), состоящая из нескольких полос, смещение ее относительно исходного LiBH_4 , смещение полос ν (N—H) и δ (N—H), существенное изменение полос C—H - колебаний по сравнению с исходным цикламом, нерастворимость во многих органических растворителях - вновь говорят о гидрид - протонном взаимодействии борогидридного иона с N—H - группами циклама /59,60/.

В процессе реакций циклических полиэфиров ($L = 12K4, 15K5, 18K6, \text{ДБ18K6}$) с борогидридом лития в диэтиловом эфире при комнатной температуре образуются

соединения состава $\text{LiBH}_4 \cdot \text{L}$ и $2\text{LiBH}_4 \cdot 18\text{K6}$ /61/. ИК спектры полученных веществ свидетельствуют об ион - дипольном взаимодействии катиона лития с $\text{C}=\text{O}$ фрагментами молекулы краун - эфира.

Пиридин является доступным полярным растворителем (диэлектрическая проницаемость 12.5) и обладает способностью образовывать комплексные соединения. Все это способствует хорошей растворимости неорганических солей и использованию пиридиновых растворов для синтеза борогидридов металлов /17/.

Система пиридин - борогидрид натрия была исследована Михеевой и Титовым /16, 17/. Политерма растворимости системы $\text{C}_5\text{H}_5\text{N} - \text{NaBH}_4$ имеет сложный вид и характеризуется четырьмя ветвями кристаллизации. Пиридин с NaBH_4 образует два сольвата составов $\text{NaBH}_4 \cdot 3\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и $\text{NaBH}_4 \cdot 2.5\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Выше 5°C из растворов кристаллизуется несольватированный NaBH_4 ; растворимость которого в пиридине падает с 8.12 при 5°C до 2.3 г при 75°C на 100 г растворителя (рис.2.4).

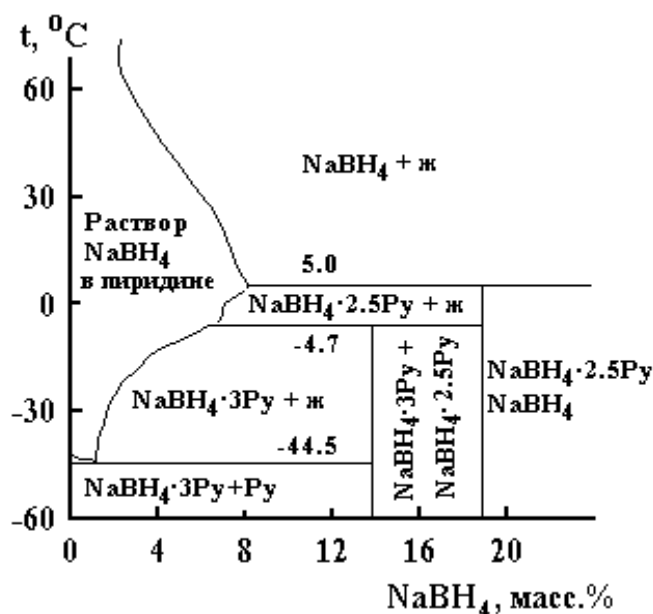
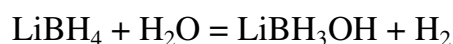


Рис.2.4. Политерма растворимости системы NaBH_4 - пиридин.

Методом кулонометрического титрования были обнаружены изменения, происходящие в пиридиновом комплексе борогидрида лития в процессе его хранения /62/. Высказано предположение о его превращении в комплекс, содержащий BH_3 - или BH_3OH - группу, которое затем было подтверждено изучением ИК спектров системы LiBH_4 - пиридин /63/. На основании проведенных исследований стабильности пиридиновых комплексов борогидрида лития установлено, что, несмотря на принятые меры (осушка пиридина, применение азотной камеры, герметичных кювет), пробы содержали воду. Это и объясняло присутствие в растворе при длительном хранении продуктов гидролиза комплексов, образующихся по следующей схеме:



Борогидрид лития, растворяясь в гидразине, образует сольваты состава $\text{LiBH}_4 \cdot n\text{N}_2\text{H}_4$, где $n = 1; 2$ /1,12,13/, в то время как борогидрид натрия - четыре соединения:

$\text{NaBH}_4 \cdot n\text{N}_2\text{H}_4$, где $n = 0.5; 1; 2$ и $6/14/$. Дисольват конгруэнтно плавится при 53°C . Эвтектика между $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{N}_2\text{H}_4$ и гидразином содержит 15 мас.% борогидрида натрия. и плавится при -22°C . Эвтектика между дисольватом и полусольватом содержит 46 мас.% NaBH_4 и плавится при 44°C . Полусольват кристаллизуется из растворов, содержащих 46-54 мас.% борогидрида натрия

Как было показано в работе /27/, одним из лучших растворителей NaBH_4 является диметилформамид (ДМФ). Он обладает низкой температурой плавления (-61°C), высокой температурой кипения (153°C), апротонным характером, высоким значением диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 36.7$), хорошей растворяющей способностью по отношению к неорганическим солям. Исследование системы NaBH_4 - ДМФ методом растворимости показало образование ряда сольватов: в области от -60 до 8°C кристаллизуется тетрасольват, который при 8°C по перитектической реакции превращается в дисольват, а затем. в свою очередь при 20.4°C переходит в моносольват. Выше 26.5°C из растворов кристаллизуется несольватированный борогидрид, его растворимость остается практически постоянной в интервале температур $30-100^\circ\text{C}$ (рис.2.5). ДМФ образует с NaBH_4 кристаллический гигроскопичный аддукт состава $\text{NaBH}_4 \cdot 3\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, плавящийся при 29°C .

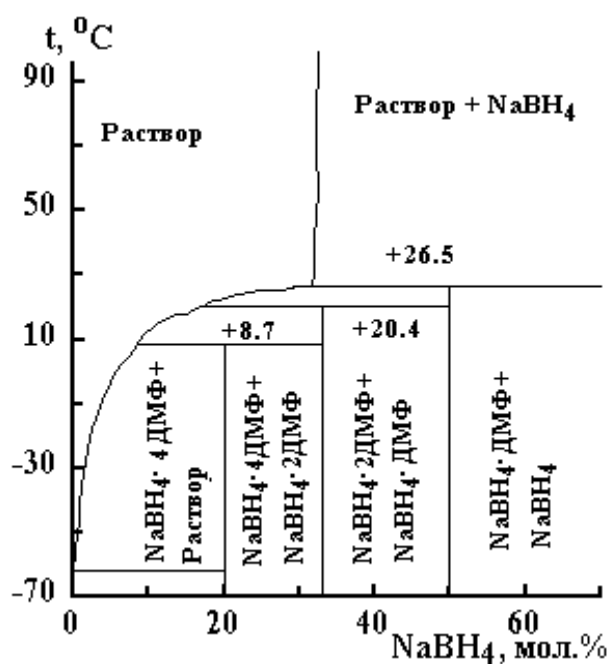


Рис.2.5. Политерма растворимости системы NaBH_4 - диметилформамид.

Борогидрид натрия образует сольваты и с другими амидами, например с ацетамидом /58/.

Борогидрид лития образует сольваты с различными эфирами: диметиловым - $\text{LiBH}_4 \cdot n(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ($n = 0.5; 1; 2$) /20/; диэтиловым - $\text{LiBH}_4 \cdot m(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ($m=0.5; 1$) /21-23, 64-67/; диизопропиловым - $\text{LiBH}_4 \cdot (i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$ /65/, а также с тетрагидрофураном - $\text{LiBH}_4 \cdot p\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ($p = 1; 2$) /25/ и диоксаном $\text{LiBH}_4 \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ /18/. Молекулярный вес борогидрида лития в эфирных растворах удвоенный за счет, по-видимому, ассоциации.

Сольваты с тетрагидрофураном более прочны, чем с другими эфирами, как об этом можно судить по давлению их диссоциации (рис.2.6) /25/. Моно сольват при комнатной температуре твердый, а дисольват - жидкий. Растворы LiBH_4 в ТГФ, а также в диэтиловом эфире слабо проводят электрический ток /66/. Концентрированные растворы очень вязкие.

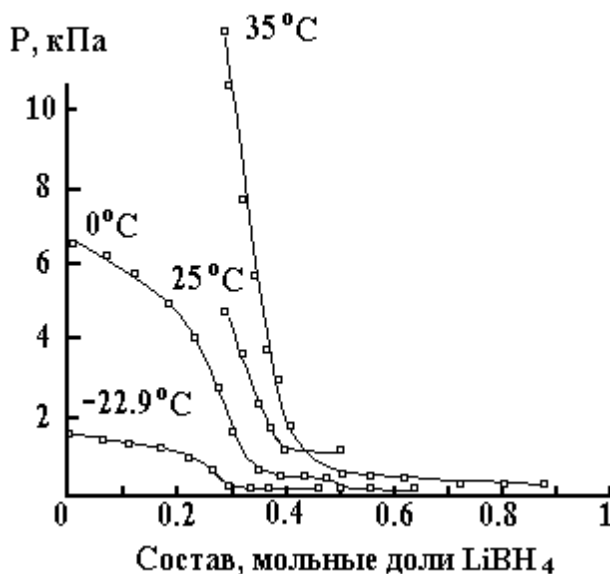
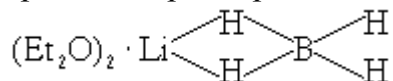


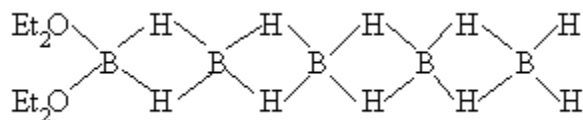
Рис.2.6. Изотерма давление - состав системы LiBH_4 - ТГФ

Методами диэлектрметрии, ИК - и КР- спектроскопии, а также с использованием квантохимических расчетов (ППДР/2) исследовано /68/ состояние LiBH_4 в диэтиловом эфире. Борогидрид лития образует в растворе эфиры типа $\text{LiBH}_4 \cdot (\text{Et}_2\text{O})_n$.

При небольших концентрациях борогидрид находится в виде мономера;



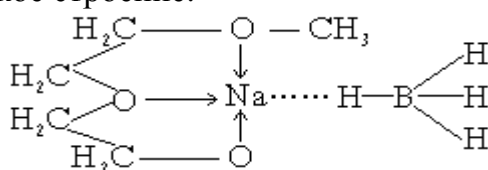
а при повышении концентрации образуются мостиковые ассоциаты по типу "голова к хвосту":



Методом изотермической растворимости изучена система LiBH_4 - диглим (ДГ) в интервале температур 25 -60°C /31/. Выделены сольваты $\text{LiBH}_4 \cdot \text{ДГ}$ и $2\text{LiBH}_4 \cdot \text{ДГ}$. Повышение температуры до 60°C вызывает увеличение растворимости до 52.65 мол.%. Одновременно значительно повышается вязкость раствора. Равновесной твердой фазой при 20-30° является $\text{LiBH}_4 \cdot \text{ДГ}$, а при 40-60°C - $2\text{LiBH}_4 \cdot \text{ДГ}$ за счет частичной десольватации донной фазы. При введении в насыщенный раствор борогидрида лития его алюмогидрида растворимость LiBH_4 в диглиме уменьшается. Борогидрид натрия в тетрагидрофуране растворяется весьма мало /9/. Незначительная

его растворимость увеличивается от 0.69 мас.% по мере добавления борогидрида лития до 5.45 мас.% /69/ и далее уменьшается. Способность к повышению взаимной растворимости двух солей с одноименным анионов связывают с возможностью образования комплексных соединений, которые однако не могут быть выделены в самостоятельную фазу.

Брауном и др. /29/ было показано, что специфическими растворителями борогидрида натрия являются диметилловые эфиры полиэтиленгликолей (глимы). Значительное изменение растворимости NaBH_4 при изменении температуры позволяет использовать эти растворители для очистки борогидрида натрия. Особенностью диаграмм растворимости (рис.2.7) /70/ NaBH_4 – глимы является наличие максимумов растворимости, что связано, по-видимому, с образованием сольватов, имеющих циклическое строение:



где диглим является тридентатным лигандом.

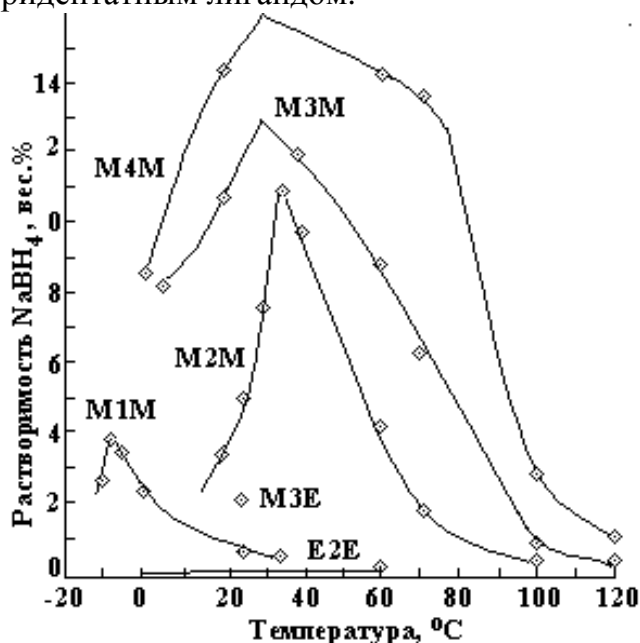


Рис.2.7. Растворимость борогидрида натрия в полиэтиленгликолях: M1M-диметилловый эфир этиленгликоля, M2M - диметилловый эфир диэтиленгликоля, M3M - диметилловый эфир триэтиленгликоля, M4M - диметилловый эфир тетраэтиленгликоля, E2E- диэтиловый эфир этиленгликоля, M3E - метилэтиловый эфир триэтиленгликоля.

Изучены реакции NaBH_4 (KBH_4) с макроциклическими полиэфирами - дибензо - 18 - краун - 6 (DB18C6) и 18 - краун - 6 (18C6) /71/. В результате получены и выделены из растворов комплексные соединения состава $[\text{M}(\text{Mц})]\text{BH}_4 \cdot p \text{ Solv}$ где $\text{M} = \text{K}$, Na , Mц - макроциклический полиэфир, $\text{Solv} = \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CH}_4\text{H}_8\text{O}$. Выделенные соединения растворимы в органических растворителях, в частности в тетрагидрофуране.

Как следует из вышеизложенного, растворимость и сольватобразование борогидридов лития, натрия и калия (исключение составляют борогидриды рубидия и цезия) изучены довольно детально. Однако, еще мало до настоящего времени проведено структурных и физико-химических исследований сольватов борогидридов щелочных металлов.

Рассмотрим основные реакции борогидридов щелочных металлов.

Взаимодействие MBH_4 с простыми веществами

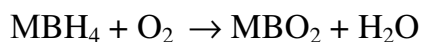
Изотопный обмен. Обмен водорода между твердыми борогидридами и газом происходит при повышенных температурах: $LiBH_4$ - выше $200^\circ C$ /72,73/, $NaBH_4$ - выше $350^\circ C$ /72/, KBH_4 - при $> 500^\circ C$ /74/.

При нагревании в системах $MBH_4 - D_2$ и $MBH_4 - T_2$ (D_2 и T_2 - молекулы дейтерия и трития соответственно) имеет место изотопный обмен по уравнению



В водных растворах обмен между ионом BH_4^- и водой катализируется кислотами и обнаруживается в растворах, подвергающихся гидролизу (дейтеролизу) при обычных температурах /75,76/. Кроме того, изотопный обмен имеет место в безводных сильных кислотах /77,78/.

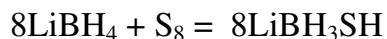
Окисление кислородом. Борогидриды щелочных металлов при комнатной температуре с кислородом не взаимодействуют. При внесении их в пламя они сгорают



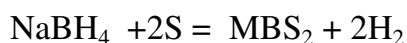
Окисление борогидридов натрия и калия на воздухе начинается соответственно при 294 и $356^\circ C$ /79,80/.

Реакция с азотом /81/. С молекулярным азотом реагирует борогидрид натрия в среде тиогликоля под давлением в присутствии катализатора молибдата натрия и сокатализатора сульфата железа(II). Через 5 сут образуется аммиак, выход $\sim 10\%$.

Реакции с серой. Взаимодействие борогидрида лития с серой при нагревании до $200^\circ C$ происходит с образованием водорода, метатиобората лития и сероводорода. В эфире или тетрагидрофуране сера реагирует с $LiBH_4$ уже при комнатной температуре /82/:



Взаимодействие $NaBH_4$ с серой происходит при $225-230^\circ C$ с образованием лишь водорода и метатиобората /82,83/:



2.1

Для синтеза MBS_2 наиболее благоприятные условия создаются при соотношении реагирующих веществ $\text{S}:\text{NaBH}_4 = 2$. Одновременно (примерно на 3%) образуется сероводород.

При комнатной температуре (25°C) происходит реакция серы с борогидридом натрия с образованием NaBH_2S_3 в среде органического растворителя: тетрагидрофуран, диглим, диоксан и др. /84, 85/. Имеется указание /85/, что селен и теллур также реагируют с NaBH_4 .

Термогравиметрическое изучение необратимой реакции борогидрида калия с серой /82, 86/ при нагревании их смесей до 700°C выявило два направления реагирования: при $232\text{--}300^\circ\text{C}$ реакция идет по уравнению (2.1), а при более высокой температуре наблюдается разложение борогидрида.

Реакции с галогенами. С сухим хлором NaBH_4 не взаимодействует. До температуры 80°C борогидрид натрия не реагирует и с бромом; при воздействии кипящего брома на твердый борогидрид реакция протекает энергично /66, 87/. Хлор реагирует с борогидридом лития в эфире при -60°C с выделением диборана /66/. Последний получается в результате взаимодействия образовавшегося вначале галогеноводорода с LiBH_4 . При дальнейшем действии хлора или хлорида водорода на диборан образуются эфиры хлорборана.

Термодинамический расчет реакций борогидридов щелочных металлов с иодом в отсутствии растворителя показывает возможность их протекания /88/ при комнатной температуре. Реакции проводили при механической активации смесей исходных кристаллических MBH_4 и I_2 в шаровой вибрационной мельнице /88,89/. Если реакция с борогидридом лития заканчивается практически через 30-40 мин механоактивации, с борогидридом калия через 60- 90 мин, то с борогидридом натрия время увеличивается до 3 ч. В ИК спектре смеси выделившихся газов наблюдали полосы поглощения диборана. В масс-спектре помимо пиков B_2H_6 имеются слабые пики, соответствующие элементному иоду. Количественное определение H_2 и B_2H_6 в газовой смеси показало, что их отношения близки 1:1:



Достаточно высокая скорость процесса и высокий выход диборана (более 90%) делают целесообразным использование негигроскопичного борогидрида калия. Авторы отмечают, что изменение скорости реакции при одном и том же мольном отношении реагентов происходит в следующей последовательности: $\text{LiBH}_4 > \text{KBH}_4 > \text{NaBH}_4$, что отличается от обычной последовательности в реакционной способности борогидридов щелочных металлов ($\text{LiBH}_4 > \text{NaBH}_4 > \text{KBH}_4$).

Исследована также реакция при нагревании /88/ без механоактивации и показано, что взаимодействие MBH_4 с I_2 начинается около 60°C с выделением водорода, диборана и иодида водорода. Соотношение компонентов газовой фазы зависит от при-

роды борогидрида щелочного металла. Выход диборана увеличивается с 10 до 45% при переходе от LiBH_4 к KBH_4 . При более высокой температуре основным продуктом оказывается уже не B_2H_6 , а BI_3 /90, 91/. Так, предложен метод получения трииодида бора с выходом 45-50 мас.% по бору путем нагревания смеси борогидрида натрия с иодом до 200°C в инертной атмосфере /90/:



Замена NaBH_4 на соответствующую соль лития позволяет снизить температуру до 120°C и увеличить выход продукта до 66%. Авторами этой работы установлено, каким образом протекает эта реакция, которую подробно исследовали Мочалов и др. /91/. Они показали, что при нагревании смеси твердых борогидрида натрия и иода до $80-85^\circ\text{C}$ образуется в основном диборан. Общее количество выделившегося водорода не превышает 3%. Количество трииодида бора очень незначительно; если вводить NaBH_4 в расплавленный иод при 200°C , то образуется в основном трииодид бора.

Было проведено изучение реакции борогидрида лития с иодом в среде н-гексана /90, 92/. Взаимодействие протекает по уравнению, аналогичному уравнению (2.2):



Следует отметить, что стехиометрия уравнений (2.2) и (2.3) является лишь приближенной.

В работе /87/ приводятся результаты исследования реакций LiBH_4 и NaBH_4 с I_2 , Br_2 в среде н-гексана и бензола. Показано, что конечными продуктами реакций являются BI_3 , MI , HI и H_2 . Аналогично взаимодействует иод с борогидридом натрия в тетрагидрофуране. Реакции в н-гексане проходят количественно в течение нескольких часов. В бензоле реагирующие вещества подвергаются обменному разложению также в течение долгого времени, но не более чем на 10%. Объяснения такому различию протекания реакций авторы не дают, механизм процесса не обсуждается. Гексан был использован Реннером /92/ в качестве растворителя для получения трииодида бора.

Установлен ряд активности борогидридов щелочных металлов по отношению к иоду в органических растворителях /93/: $\text{NaBH}_4 < \text{KBH}_4 < \text{LiBH}_4$ в реакциях получения трииодида бора. Хотя скорость реакций LiBH_4 в 2 раза больше, чем NaBH_4 , но взаимодействие борогидрида лития с водой (в процессе перекристаллизации) затрудняет удаление примесей Cl^- и Br^- . В качестве оптимальной выбрана реакция NaBH_4 с I_2 в гептане в атмосфере азота при 80°C с последующей сублимацией получающихся бесцветных кристаллов BI_3 . Выход 25%. Применение н-гексана увеличивает скорость реакция, а н-октана - летучесть иода из реакционной смеси.

В работе/94/ используется диглим как среда для получения диборана по реакциям NaBH_4 , KBH_4 , LiBH_4 с элементарным иодом. Механизм реакции не известен. Другие исследователи /95/, проводя реакцию борогидрида натрия с иодом в диглиме, получили при 100°C в качестве конечного продукта NaB_3H_8 :



Ион B_3H_8^- получается также /96/ при взаимодействии NaBH_4 с B_2H_6 , поэтому авторы /95/ предположили, что первой стадией процесса является стадия образования диборана:

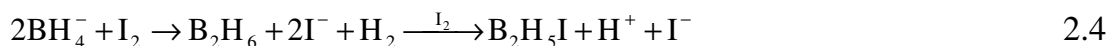


который затем образует NaB_3H_8 . Если действовать галогенами на борогидрид натрия в присутствии спиртов или простых эфиров, то получают алкилгалогениды /97/:

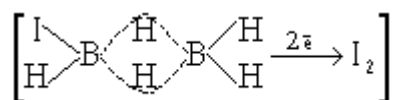


где R = алкил; R' = H, алкил или арил; X - Cl, Br, I.

Взаимодействие NaBH_4 и KBH_4 с иодом в диметилформамиде исследовано в интервале 0-40°C /98-101/. По данным ИК спектров поглощения диметилформамид сольватирует иод и NaBH_4 , образование сольвата идет через связь с атомом кислорода: ν_{CO} смещается в низкочастотную область спектра на 10-15 см^{-1} . Кинетические кривые, полученные с использованием фотометрии, характеризуются наличием трех стадий. Первая стадия заканчивается за 5-10 с, при этом на 1 моль NaBH_4 расходуется 1 моль иода и выделяется 0.5 моля H_2 . Образование других газообразных продуктов не обнаружено. Далее (при избытке иода) следует индукционный период (1 - 30 мин), а затем - третья стадия. На первой стадии происходит быстрое окисление NaBH_4 до диборана, который реагирует с I_2 , давая $\text{B}_2\text{H}_5\text{I}$:



Индукционный период обусловлен образованием и накоплением промежуточного комплекса, который можно рассматривать как комплекс переноса заряда:

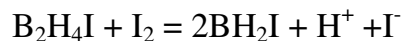


стабильность которого лимитирует третью стадию реакции. Распад комплекса происходит с образованием $\text{B}_2\text{H}_4\text{I}_2(2\text{BH}_2\text{I})$ и конечного BI_3 , который и был выделен при определенных условиях в виде сольвата $\text{BI}_3 \cdot 4\text{ДМФ}$ /98/. При изучении кинетики третьей стадии было найдено, что реакция нулевого порядка по I_2 и второго по BH_4^- : $v = k_2[\text{BH}_4^-]^2$. Значения k_2 ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), найденные графически при 0, 20 и 40°C, соответственно следующие: 0.79; 2.89; 8.75. Эмпирическая зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением $k_2 = 1 \cdot 10^8 \exp(10.1 \cdot 10^3/RT)$ $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, а рассчитанные из этих данных энтропия, энтальпия и свободная энергия активации равны: $\Delta S_a = 56.8$ Дж/моль·К, $\Delta H_a = 41.4$ кДж/моль, $\Delta G_a = 67.3$ кДж/моль.

Авторы предложили следующие возможные схемы протекания процесса. При отношении NaBH_4 : $\text{I}_2 \geq 2.5$ за первой стадией, отображенной уравнением (2.4), следуют реакции:

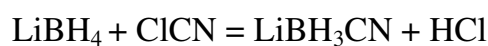


При отношении $0.1 < [\text{NaBH}_4]:[\text{I}_2] < 2.5$ в системе начинают преобладать реакции промежуточных продуктов с HI :



Реакции с псевдогалогенами. Борогидрид лития, реагируя в отсутствие растворителя с дицианом, образует цианоборогидрид лития LiBH_3CN и продукт состава $\text{Li}[\text{B}(\text{CNH}_{2.5})_2]$ /52/. При проведении реакции в диэтиловом эфире при -20 - 25°C образуется вещество неизвестного состава /102/ коричневого цвета, которое автор считает продуктом гидрирования связи ($\text{C} \equiv \text{N}$). Аналогичное соединение получается и при взаимодействии борогидрида натрия с $(\text{CN})_2$ в диглиме при 0 - 35°C /102/.

Хлорциан взаимодействует с LiBH_4 по уравнению /52/:



Бром - и иодциан реагирует по-иному:



Реакция селеноциана $(\text{SeCN})_2$ с борогидридом лития в диэтиловом эфире при -20 - 25°C происходит с образованием частично замещенных продуктов $\text{LiBH}_4^- \text{ (CNSe)}_n$, HCN , Se и H_2 /102/. В случае борогидрида натрия при 0 - 35°C образуется полимерное вещество, точный состав которого не установлен.

При взаимодействии родана в эфирном растворе или тетрагидрофуране с борогидридами лития и натрия получаются смешанные роданоборогидриды /103/, $\text{LiB}(\text{NCS})_4$ и $\text{NaBH}(\text{NCS})_3$, и газообразный водород.

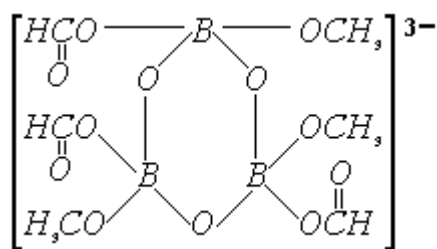
Взаимодействие MBH_4 со сложными веществами

Реакции с оксидами. Монооксид углерода реагирует с борогидридом лития с образованием $\text{Li}(\text{HCOO})$ и B_2H_6 /104/, а в метаноле получают $\text{LiB}(\text{OCH}_3)_4$ и LiBO_2 .

Диоксид углерода восстанавливается в зависимости от условий проведения реакции до муравьиной кислоты или метанола /105,106/. В отсутствие растворителя LiBH_4 при 120° медленно поглощает CO_2 . В эфирном растворе при 0°C образуется муравьиная кислота.

Твердый и сухой NaBH_4 взаимодействует с CO_2 при температуре, несколько выше комнатной /107/. При этом наблюдается заметное набухание реакционной массы, в

реакцию вступает около 2 молей диоксида углерода на 1 моль борогидрида натрия, продукт реакции представляет собой, по-видимому, натриевую соль аниона-

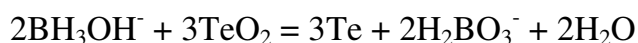
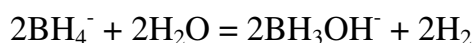


В работе /108/ исследовано восстановление оксидов олова, железа и других природных соединений металлов борогидридом калия с целью перевода их в раствор.

Восстановление триоксида селена /109/ борогидридом натрия происходит в атмосфере азота при комнатной температуре:



При смешении сухих TeO_2 и KBH_4 реакция не наблюдается в течение 2-3 недель /110/. Во влажном воздухе восстановление теллура(IV) ускоряется до нескольких часов. В присутствии воды элементный теллур образуется практически мгновенно /111/. В зависимости от количества воды теллур выделяется в виде черного осадка или золя /110/. Наблюдаемые особенности этого процесса объясняются тем, что BH_4^- , реагируя с H_2O , образует BH_3OH^- , который восстанавливает диоксид теллура:



Борогидриды щелочных металлов при нагревании взаимодействует с оксидами d - металлов.

Оксид ванадия(V) восстанавливается борогидридом калия при 330°C , а борогидридом натрия при 400°C до более низкой степени окисления металла. На основании данных химического и рентгенофазового анализов установлено /112/, что взаимодействие протекает по уравнению



Михеевой и др. /113-116/ исследовано взаимодействие оксидов металлов подгруппы хрома с борогидридами щелочных металлов в широком диапазоне соотношений концентрации реагирующих веществ. Для определения направления протекания процесса применен метод физико-химического анализа - построение диаграмм состав-свойство. В качестве свойства авторы рассматривали выход одного из продуктов реакции - водорода.

Кривые нагревания смесей оксидов хрома, молибдена и вольфрама с борогидридами щелочных металлов при всех соотношениях исходных веществ в области $380-500^\circ\text{C}$ характеризуются экзотермическими эффектами, сопровождающимися выделе-

нием газа (рис.2.8).

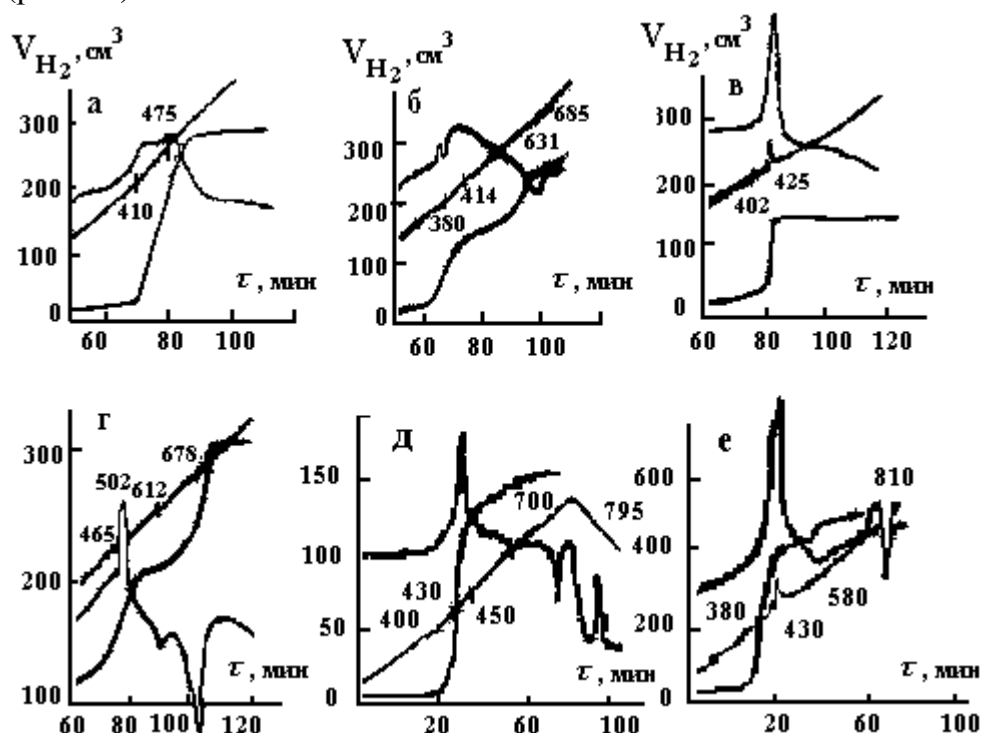


Рис.2.8. Термограммы смесей. Температура $^{\circ}\text{C}$. Мольное отношение: а - $\text{KBH}_4:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.8$; б - $\text{KBH}_4:\text{Cr}_2\text{O}_3 = 4.1$; в - $\text{KBH}_4:\text{MoO}_3 = 0.25$; г - $\text{KBH}_4:\text{WO}_3 = 5.6$; д - $\text{KBH}_4:\text{CrCl}_3 = 3.0$; е - $\text{KBH}_4:\text{CrCl}_3 = 4.0$.

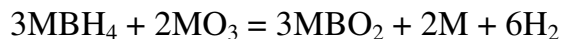
Для смесей с отношением $\text{MBH}_4:\text{Cr}_2\text{O}_3$ (MoO_3 , WO_3) < 1.5 в указанном интервале температур выделяется количество газа, отвечающее содержанию водорода в исходном борогидриде, причем газовыделение проходит в одну стадию. Для смесей с отношением $\text{MBH}_4:\text{Cr}_2\text{O}_3$ (MoO_3 , WO_3) ≥ 1.5 на кривых нагревания наблюдается еще эндотермические эффекты при 510 и 560 $^{\circ}\text{C}$. Выделение газа происходит в две стадии, причем вторая стадия по температуре совпадает с эндотермическими эффектами, отвечающими плавлению и разложению борогидрида.

Основным продуктом реакций оксидов металлов подгруппы хрома с NaBH_4 в газовой фазе является водород. Присутствие бороводородов не обнаружено. Экзотермический эффект на термограммах в области 360-460 $^{\circ}\text{C}$ сопровождается газовыделением и изменением цвета реакционной смеси. Продукт реакции представляет собой порошок темного цвета. Дебаеграммы продуктов, полученных при разных соотношениях исходных компонентов, характеризуются лишь слабыми линиями, однако после промывания реакционных осадков водой рентгенограммы становятся более четкими и содержат линии, соответствующие переходному металлу.

ИК спектр поглощения остатка, полученного упариванием водного раствора, характеризуется следующими полосами поглощения: около 700 cm^{-1} , относящейся к деформационному колебанию связи $\text{B}-\text{O}$; 940 cm^{-1} , характерной для валентных колебаний связи $\text{B}-\text{O}$ и около 1200 cm^{-1} , связанной с колебанием связи $\text{B}-\text{OH}$.

Таким образом, взаимодействие оксидов хрома, молибдена и вольфрама с бо-

рогидридом натрия протекает в соответствии с уравнением



где $\text{M} = 2\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$. Выход металла при нагревании навески 0.5-1 г при 500°C в течение 2ч достигает 95-98%. По данным спектрального анализа, полученный образец металла содержит следы щелочного металла, бор в количестве 10^{-2} мас.% и кремний - 10^{-3} мас.%.

Борогидриды других щелочных металлов с оксидами указанных выше металлов реагируют так же, как борогидрид натрия. Температурный интервал реакции изменяется незначительно при замене катиона (кроме лития) (табл. 2.5). В случае LiBH_4 (т.пл. 286°C) температурный интервал размыт, и реакция начинается при более низкой температуре.

Таблица 2.5

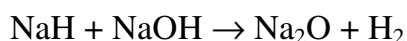
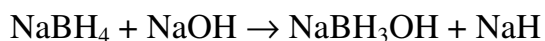
Температурный интервал реакций с участием борогидридов щелочных металлов в отсутствие растворителя

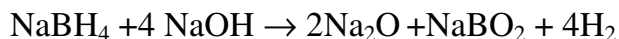
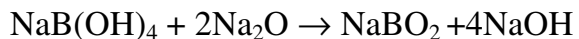
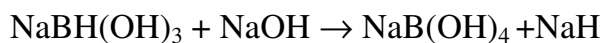
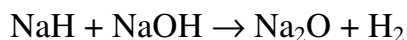
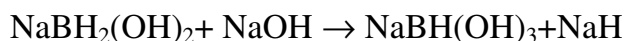
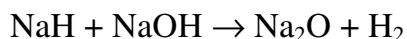
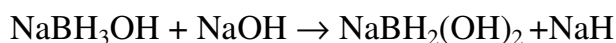
Реакция	t, °C	Реакция	t, °C
$\text{LiBH}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	280-430	$\text{KBH}_4 + \text{Na}_2\text{MoO}_4$	460-550
$\text{NaBH}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	400-425	$\text{KBH}_4 + \text{K}_2\text{WO}_4$	470-480
$\text{KBH}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	380-480	$\text{NaBH}_4 + \text{CrCl}_3$	430-450
$\text{RbBH}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	410-450	$\text{KBH}_4 + \text{CrCl}_3$	450-480
$\text{CsBH}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	450-470	$\text{KBH}_4 + \text{MoCl}_3$	160-170
$\text{KBH}_4 + \text{MoO}_3$	400-500	$\text{KBH}_4 + \text{WCl}_5$	170-190
$\text{KBH}_4 + \text{WO}_3$	450-530	$\text{NaBH}_4 + \text{NiCl}_2$	320-450
$\text{NaBH}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4$	450-480	$\text{NaBH}_4 + \text{CoCl}_2$	360-460

Реакции с гидроксидами. Выяснение характера взаимодействия NaBH_4 и KBH_4 с NaOH представляет особый интерес, поскольку гидроксид натрия - наиболее вероятная примесь в борогидридах натрия и калия как продукт их гидролиза.

При нагревании гидроксид натрия взаимодействует с борогидридом натрия с выделением водорода. Эта реакция была детально исследована Михеевой [117] и др. [118-120]. Построение диаграмм состав-выход водорода, выделившегося в температурном интервале до начала разложения борогидрида натрия, и состав - температура превращений позволяет определить стехиометрию. Показано, что при $200-250^\circ\text{C}$ в системе существует равновесие эвтектического типа, на которое накладывается необратимая химическая реакция, начинающаяся при 250°C с появлением жидкой фазы. Наиболее интенсивное газовыделение до 400°C наблюдается при мольном отношении $\text{NaBH}_4 : \text{NaOH} = 1:(3-4)$.

Взаимодействие NaBH_4 с гидроксидом натрия, по-видимому, протекает путем постепенного замещения водорода в борогидриде на гидроксид:





Результаты изучения реакции борогидрида натрия с гидроксидом натрия неожиданны, так как известно, что добавка щелочи к водному раствору NaBH_4 стабилизирует последний /3, 37/ (см. главу 3). Гидроксид натрия - соединение само по себе достаточно прочное, плавится без разложения, отдает воду лишь при температуре выше 1000°C . В присутствии NaBH_4 вода, выделяющаяся по уравнению



взаимодействует с борогидридом, что вызывает смещение равновесия (2.5) вправо.

Практически полная устойчивость борогидрида калия до температур $400-500^\circ\text{C}$ позволяет изучать диаграммы плавкости с легкоплавкими веществами, такими как, например, KOH /121/.

Диаграмма плавкости системы KOH-KBH_4 характеризуется эвтектикой при 5.3% KBH_4 , смещенной в сторону более легкоплавкого компонента - гидроксида калия. Постоянство остановок при 245°C - температуре полиморфного превращения борогидрида калия - свидетельствует об отсутствии твердых растворов на основе гидроксида калия.

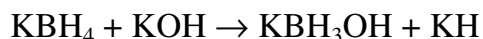
Обращают внимание три факта:

1) смещение эвтектических остановок по мере возрастания содержания борогидрида калия и повышения температуры ликвидуса в область более низких температур;

2) выделение водорода при нагревании смесей, максимальное для средней части системы, и

3) активность плагов в отношении реагирования с водой с выделением водорода, достигающая максимального значения при 55-60% KBH_4 и значительно превышающая активность нагретого до той же температуры чистого борогидрида калия.

Все три отмеченных факта могли бы получить объяснение, если допустить частичное протекание при повышенных температурах обменной реакции



Реакции с солями кислородсодержащих кислот. Соли переходных металлов III-VIII групп периодической системы реагируют с борогидридом натрия и калия при $200-800^\circ\text{C}$, образуя бориды /122/, однако данные по составу и структуре полученных соединений не приводятся.

Алексеевой /116/ проведено исследование реакций NaBH_4 и KBH_4 с хроматами, молибдатами и вольфраматами щелочных металлов. На кривых нагревания смесей солей с NaBH_4 в области температур 450-550°C наблюдается ряд термических эффектов, сопровождающихся выделением газа и изменением цвета исходных веществ. По данным рентгенографии в продукте реакции после промывания присутствует металлический хром (молибден, вольфрам). Температурный интервал реакций борогидрида натрия и калия с солями (хроматы, молибдаты, вольфраматы) примерно тот же, что и для реакций оксидов металлов подгруппы хрома с NaBH_4 (см.табл.2.5).

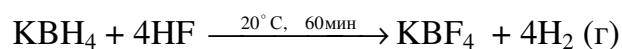
Предложено использовать /108/ борогидрид калия в аналитических целях для перевода в раствор малорастворимых солей - силикатов, сульфатов, фосфатов. Состав продуктов реакции указывается лишь предположительно, процесс проводят при высоких (несколько сот градусов) температурах.

Необходимо подчеркнуть, что реакции с участием MBH_4 в отсутствие воздуха протекают иначе, чем на воздухе.

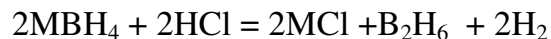
Реакции с галогеноводородами и псевдогалогеноводородами. Реакция борогидрида натрия с жидким фторидом водорода /1/ сопровождается взрывом:



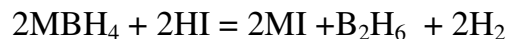
Взаимодействие борогидрида калия с HF также происходит бурно /123/:



При взаимодействии хлорида водорода с борогидридами лития и натрия выделяется диборан /124/:



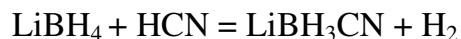
Борогидрид лития, суспендированный в бензоле или толуоле, реагирует с иодидом водорода лишь в незначительной степени /87/. Жидкий HI при -35°C не реагирует с LiBH_4 . Подходящим растворителем для проведения реакций является эфир или н-гексан /87/. При температуре плавления растворителей идет реакция

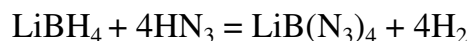


В диэтиловом эфире образуется сольват $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{HI}$, который и реагирует с борогидридами щелочных металлов.

Высказано предположение /87/, что бромид водорода также реагирует с борогидридом лития или натрия с образованием диборана, однако эти реакции до сих пор еще не изучены.

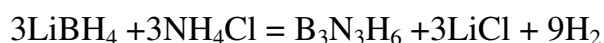
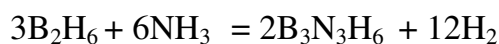
Реакции галогеноводородов с комплексными гидридами принципиально отличаются от реакций обменного разложения псевдогалогеноводородов HCN /125/ и HN_3 /126/:





Реакции с галогенидами. Взаимодействие борогидридов щелочных металлов с хлоридами металлов протекает в зависимости от природы металла с образованием борогидрида, диборана и металла (или гидроксида) или борида, а с хлоридами неметаллов образуются и другие вещества. Так в результате реакции MBH_4 с хлоридом аммония может быть получен боразол /127-135/.

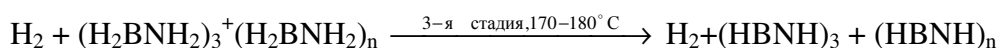
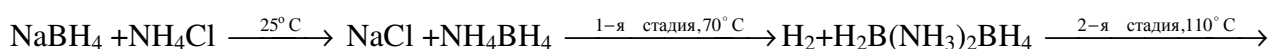
Шлезингер и др./127/ проводили реакцию борогидрида лития с хлоридом аммония при 300°C в отсутствие растворителя как при атмосферном, так и при более высоком давлении. Высказано предположение о двух возможных схемах образования боразола (выход $\sim 25\%$). Первая описана следующей последовательностью реакций:



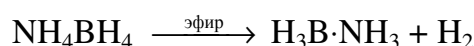
Вторая схема предполагает первичное образование борогидрида аммония, разлагающегося затем на водород и промежуточный продукт $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$. Дальнейшая потеря водорода приводит к получению тримера $(\text{HB-NH})_3$, т.е. боразола.

Михеева и Маркина /128/ проводили реакцию LiBH_4 с NH_4Cl при $300-350^\circ\text{C}$ и получили боразол с выходом до 45% .

Волков с сотрудниками /129, 131-135/ изучили условия механохимических реакций борогидридов щелочных металлов с галогенидами аммония в отсутствие растворителя. Выполненный термодинамический расчет /134/ показал на возможность осуществления подобных процессов (табл. 2.6) с участием хлорида, бромид и иодида аммония. Предложена следующая схема на примере реакции NH_4Cl с NaBH_4 /132/:



Борогидрид аммония можно экстрагировать диэтиловым эфиром или диоксаном, но NH_4BH_4 не стабилен и распадается



Особенностью рассмотренных реакций /134/ является превращение ионных солеобразных исходных кристаллических веществ в структуры производных гидридов бора с типично ковалентной связью. Поэтому механизм такого рода реакций довольно сложен с точки зрения его природы, методов исследования и интерпретации.

Описано /136/ взаимодействие B_2Cl_4 с LiBH_4 в отсутствие растворителя, в результате которого образуется смесь диборана и тетраборана(10):

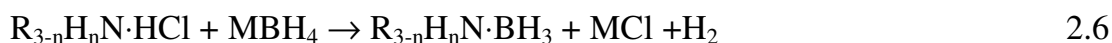


Таблица 2.6

Термодинамические функции (кДж/моль) реакций MBH_4 с NH_4X /134/

Уравнения реакций	$-\Delta H^\circ_{298}$	$-\Delta G^\circ_{298}$
$3\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{LiBH}_4 = \text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3 + 3\text{LiCl} + 9\text{H}_2$	278.8	585.88
$3\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{NaBH}_4 = \text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3 + 3\text{NaCl} + 9\text{H}_2$	262.6	558.06
$3\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{KBH}_4 = \text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3 + 3\text{KCl} + 9\text{H}_2$	227.2	527.58
$3\text{NH}_4\text{Br} + 3\text{NaBH}_4 = \text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3 + 3\text{NaBr} + 9\text{H}_2$	244.3	537.97
$3\text{NH}_4\text{Br} + 3\text{KBH}_4 = \text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3 + 3\text{KBr} + 9\text{H}_2$	230.2	527.27
$3\text{NH}_4\text{I} + 3\text{NaBH}_4 = \text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3 + 3\text{NaI} + 9\text{H}_2$	232.3	530.89
$3\text{NH}_4\text{I} + 3\text{KBH}_4 = \text{H}_3\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3 + 3\text{KI} + 9\text{H}_2$	240.1	542.71

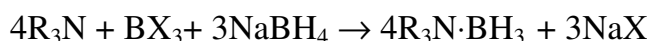
Весьма интересными как с теоретической, так и практической точек зрения, являются реакции борогидридов щелочных металлов с хлоридами алкиламмония /137/, в связи с возможностью использования продуктов реакций, в частности алкиламинборанов, в различных областях науки и техники /137-141/: в качестве катализаторов полимеризации, в процессах тонкого химического синтеза, химического никелирования и т.д. Борогидриды металлов 1А группы выступают в таких реакциях как источники BH_4 - группы:



где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$; $\text{R} = \text{алкил}$; $n = 0; 1; 2$.

Впервые для этих целей был применен борогидрид лития Шаффером и Андерсеном /142/. Они исследовали реакции LiBH_4 с хлоридами три- и диметиламмония при комнатной температуре в среде диэтилового эфира. Так были получены соответственно триметил- и диметиламинбораны $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{BH}_3$ и $(\text{CH}_3)_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$. При взаимодействии борогидрида лития с хлоридом монометиламмония образуется N- триметилборазол $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ /142/. Получающиеся довольно чистые алкиламинбораны /138/ можно перекристаллизовать при низкой температуре или перегнать под высоким вакуумом. Алкиламинбораны образуются также с борогидридами натрия и калия /138, 140/.

На возможность получения диэтиламинборана по реакции (2.6) с использованием NaBH_4 в водно - толуольном растворе указывается в работе /140/. Было также установлено /143/, что амины реагируют с тригалогенидами бора в присутствии борогидрида натрия, давая аминбораны согласно уравнению

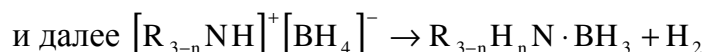
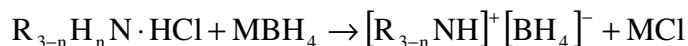


В работе /144/ показана возможность проведения реакции LiBH_4 с $(\text{CH}_3)_2\text{HN}\cdot\text{HCl}$ без применения органического растворителя.

Волков В.В. и др. /132, 134,135,145-152/ изучали взаимодействие борогидридов лития, натрия и калия с хлоридами алкиламмония при комнатной температуре в твердой фазе, инициируя процессы механической активацией в вакуумной шаровой виб-

рационной мельнице.

На основании проведенных исследований показано /147/, что реакция борогидридов щелочных металлов с солями алкиламмония идет в две стадии, через образование промежуточного термически неустойчивого, как правило, при комнатной температуре борогидрида алкиламмония:



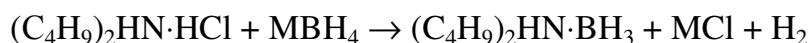
где $R = (CH_3)_2HN$ /149/; $(CH_3)_3N$ /146/; $(C_2H_5)_2HN$ /147/; $M = Li, Na, K$.

Применение менее гигроскопичного борогидрида калия расширяет возможность синтеза алкиламинборанов /148/.

Борогидриды металлов 1A группы реагируют также и с более сложными аминами. Так, $NaBH_4$ взаимодействует с хлоридом этилендиамина (en) в ТГФ с образованием аддукта диборана и en /153/, природа и структура которого была изучена методом ЯМР ^{11}B /154/.

В /155, 156/ сообщается об исследовании реакции $((C_5H_5)_2N \cdot HCl)$ с MBH_4 ($M = Li, Na, K$) путем ее механоактивации при комнатной температуре в шаровой мельнице. Природа борогидрида щелочного металла оказывает влияние на кинетику твердофазной реакции. При переходе от $LiBH_4$ к KBH_4 скорость процесса замедляется; увеличивается скорость реакции при увеличении количества борогидрида в реакционной смеси. Конечный продукт - пиридинборан.

При взаимодействии $((C_4H_9)_2N \cdot HCl)$ с MBH_4 ($M = Li, Na, K$) в условиях механоактивации при комнатной температуре образуется ди-н-бутиламинборан /157/



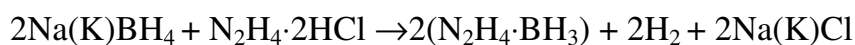
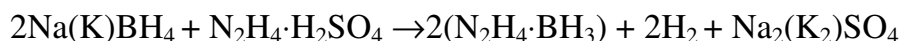
Выход продукта понижается в последовательности: $LiBH_4 > NaBH_4 > KBH_4$.

Реакции трибензиламина /158/ с борогидридами щелочных металлов приводят к получению трибензиламинборана. Уравнение реакции аналогично предыдущему. Механоактивация в вибромельнице позволяет осуществить процесс в течение 4-6 ч с выходом 50-55%. При проведении реакций в среде органического растворителя (гексан, бензол, ТГФ) время увеличивается до 15-20ч, а выход снижается до 5-8% /158/.

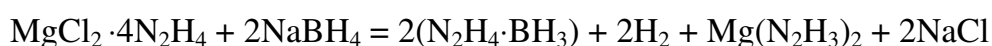
Описаны реакции борогидридов щелочных металлов с солянокислым и серно-кислым гидразином /130, 146, 157-159/. При взаимодействии $NaBH_4$ с $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ и $N_2H_4 \cdot 2HCl$ в тетрагидрофурановом растворе образуется гидразин-бис-боран /157/. В качестве промотора реакции были применены вода, метиловый и этиловый спирты. В отсутствие промотора время реакции увеличивается до 5-7 суток. Аналогично проходят реакции в ТГФ, подкисленным соляной или фосфорной кислотами, а также в присутствии хлорида аммония /158/. Хлорид гидразония $N_2H_4 \cdot HCl$ с борогидридом лития или натрия при 175-180°C /130/ образует боразол; катализатор нитрат кобальта(II).

Изучению реакций $NaBH_4$ (KBH_4) с гидразином в режиме механохимической

активации посвящены работы /146,159/. Доказано, что в отсутствие органического растворителя гидразин-бис-боран получается с низким выходом. Скорость реакций

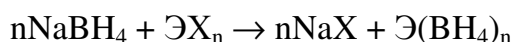


и выход целевого продукта увеличиваются при введении в реакционную смесь органического растворителя (диоксан, ТГФ). Так в присутствии тетрагидрофурана выход гидразин-бис-борана достигает 80%, причем использование борогидрида калия более предпочтительно. При проведении реакций в среде диоксана в присутствии промотора (вода) образуется сольватированный аддукт состава $(\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{BH}_3) \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Гидразинборан $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{BH}_3$ получается при взаимодействии борогидрида натрия с $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{N}_2\text{H}_4$ в ТГФ /160/ по уравнению:



Описана /160/ реакция NaBH_4 с хлоридом метоксиаммония в тетрагидрофуране, в результате которой образуется $\text{CH}_3\text{ONH}_2 \cdot \text{BH}_3$.

Реакции NaBH_4 с галогенидами олова, ртути, свинца, таллия и сурьмы в растворе диглима или триглима /94/ проходят с образованием диборана с выходом 80-90%. Авторы предполагают, что вначале протекает обменное взаимодействие

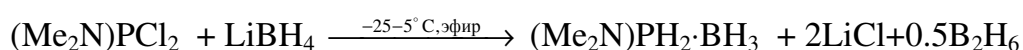
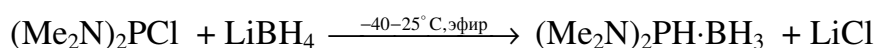


а затем образовавшийся борогидрид разлагается на диборан и гидрид. Последний и свою очередь, если он малостабилен, также разлагается.

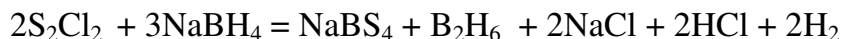
Эффективно протекают реакции хлоридов сурьмы(III) и (Y) с борогидридом лития в неводных растворителях с выходом стибина до 95% /161/. При взаимодействии трихлорида сурьмы с борогидридом натрия в среде диметилформамида с небольшим количеством воды получается стибин с 70%-ным выходом /162/. В работе /163/ изучены реакции галогенидов германия(IV), олова(II), мышьяка(III) и сурьмы(III) с NaBH_4 в различных органических растворителях: пропанол, ДМФА, метилэтилкетон, метилизопропилкетон. Природа растворителя сильно влияет на выход гидридов элементов IVA и VA групп.

Высшие гидриды фосфора(Y) и сурьмы(Y) образуются при взаимодействии борогидрида лития в эфире с пентахлоридом фосфора/164/ при -100 и пентахлоридом сурьмы /164/ при -80°C. С повышением температуры PH_5 и SbH_5 разлагаются соответственно на PH_3 , SbH_3 и водород.

Фосфинобораны могут быть получены /166/ в эфире согласно следующим уравнениям реакций:



Дихлорид дисеры реагирует с борогидридом натрия /167/ в смеси диглима, ТГФ и бензола по следующему уравнению:



Взаимодействие $LiBH_4$ с хлоридом меди(II) в эфире при комнатной температуре приводит к выделению меди в смеси с хлоридом лития, диборана и водорода /168/. Так как количество газообразного водорода несколько выше, а диборана ниже теоретического, то автор делает вывод о возможном каталитическом разложении B_2H_6 на образовавшейся меди. Если вместо хлорида меди взять бромид кобальта(II), то образуется смесь состава $Co \cdot 2B$ /169/.

Изучены реакции $CuCl$ и CuI с $LiBH_4$, $NaBH_4$, KBH_4 в процессе механоактивации исходных реагентов в вибрационной шаровой мельнице при $25^\circ C$ /170/. В этих условиях происходит реакция



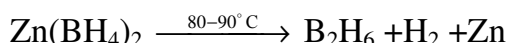
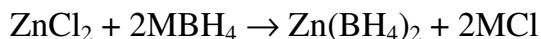
где $X = Cl, I$; $M = Li, Na, K$.

Следует отметить, что твердофазные реакции проходят только в том случае, если механообработке подвергается смесь исходных веществ. При нагревании до $70^\circ C$ процесс протекает по другому уравнению:



Взаимодействие $CuCl$ с MBH_4 проходит достаточно быстро и через 1.5-2 ч механоактивации реакции практически заканчиваются с выходом B_2H_6 до 90-96%. Наибольшая скорость образования диборана наблюдается при использовании $LiBH_4$. При замене $CuCl$ на CuI выход B_2H_6 уменьшается.

Изучены механохимические реакции хлорида цинка с борогидридами лития, натрия и калия при 25 и $90^\circ C$ /171/. Установлено, что при $25^\circ C$ независимо от природы MBH_4 и времени механоактивации (до 5 ч) взаимодействие $ZnCl_2$ с борогидридами щелочных металлов не сопровождается образованием B_2H_6 . Наблюдается лишь незначительное выделение водорода. Если предварительно активированную реакционную смесь нагреть до $90^\circ C$ в течение 3-5 ч, то образуются H_2 и B_2H_6 (в газовой фазе). Авторы /171/ предположили, что в процессе механоактивации вначале образуется $Zn(BH_4)_2$, который при повышении температуры разлагается:

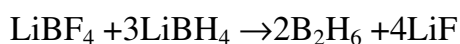
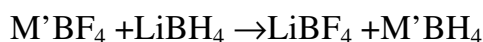


Хотя термодинамическая оценка вероятности протекания реакций с образованием диборана свидетельствует о малой вероятности реализации подобного процесса, тем не менее именно с образованием B_2H_6 проходят реакции в процессе механоактивации смеси $ZnCl_2$ с MBH_4 /171/.

При взаимодействии $[H_2GaCl]_2LiBH_4$ при $-23^\circ C$ образуется $H_2Ga(\mu-H)_2BH_2$ с

выходом 80%, которое при повышении температуры разлагается на Ga, B₂H₆ и H₂ /172/.

Исследованы реакции MBH₄ (M = Li, Na, K) с M'BF₄ (M' = Na, K, NH₄⁺) при механохимической активации смесей реагирующих веществ и при нагревании /173/. На основании полученных данных высказано предположение, что взаимодействие LiBH₄ с M'BF₄ происходит в две стадии:



При иницировании реакций борогидрида лития с борогидридами натрия, калия и аммония нагреванием в газовую фазу выделяется только водород. При механоактивации смесей NaBH₄ и KBH₄ с M'BF₄ диборан (6) не образуется.

При проведении реакции борогидрида лития с LiBF₄ в эфире /174/ при 22°C в течение 2 ч также образуется B₂H₆ с 90%-ным выходом. В тетрагидрофуране процесс идет медленнее в течение 5 ч и с меньшим (~ в 2 раза) выходом диборана.

При взаимодействии безводных галогенидов свинца(II) PbX₂ (X=F, Cl, Br, I) с MBH₄ (M = Li, Na, K) в процессе механоактивации и нагревания /175/ образуются диборан, водород и другие продукты согласно следующим уравнениям:



Реакции LiBH₄ с PbF₂ идут по ур.(2.7) и (2.8) в то время как с NaBH₄ по ур. (2.8). Лишь при 70°C образуется 2% диборана. PbF₂ взаимодействует с KBH₄ при 25 и 70°C также по ур.(2.8).

При взаимодействии PbCl₂ с LiBH₄ образование диборана замедляется и количественно уменьшается, лишь при 70°C выход B₂H₆ существенно возрастает и может достигнуть 93% (в зависимости от соотношения реагирующих веществ и времени активации). Дихлорид свинца реагирует при 25°C с NaBH₄ в основном по ур.(2.8). Повышение температуры до 70°C благоприятствует протеканию реакции по ур.(2.7). При применении KBH₄ при 25 и 50°C образуется в основном H₂, а при 70°C выделяется и B₂H₆.

В процессе механоактивации PbBr₂ реагирует с MBH₄ при 25 и 50°C по ур. (2.8). Образование B₂H₆ (0.5-1.5%) наблюдается лишь с LiBH₄ при 50°C. При 70°C процессы идут в основном по ур. (2.7).

Реакция PbI₂ с LiBH₄ не наблюдается в течение 6 ч механоактивации при 70°C. С NaBH₄ и KBH₄ при 70°C взаимодействие идет с незначительным образованием диборана и водорода.

Изучено взаимодействие галогенидов свинца с борогидридами щелочных металлов при нагревании без механоактивации /175/. С LiBH₄ галогениды свинца(II) начинают реагировать с газовой выделением при 45-50°C. NaBH₄ реагирует с PbF₂ при

215°C, с PbCl₂- при 270 и с PbBr₂ - при 150°C. KBH₄ взаимодействует при более высоких температурах : с PbF₂ при 258, с PbCl₂ - при 317 и с PbBr₂-при 345°C. Реакции протекают по ур.(2.8), лишь с LiBH₄ , наблюдается образование небольших количеств диборана.

Изучены твердофазные механически активируемые реакция кристаллического GeI₄ с MBH₄ (M = Li, Na, K). Исследованы составы газовых фаз /175a/. Основными продуктами являются диборан и водород, в виде примеси - GeH₄ пределах 1-4%. Твердая фаза представляет собой черные активные порошки, бурно реагирующие с водой, рентгеноаморфные. Возможное уравнение реакции следующее:



где M = Li, Na, K.

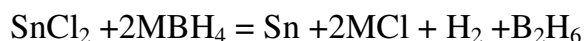
Результаты проведенных исследований показывают, что более активен LiBH₄, хотя с NaBH₄ и KBH₄ реакции также протекают с заметными скоростями.

При молярном отношении (n) MBH₄:GeI₄ в смеси, равном 5.9 (M= Li) и 3.6 (M= K), выход диборана достигает соответственно 98.7 и 91.1%. При n в интервале 87-9.8 B₂H₆ образуется от 66.8 до 78.5%. Время реакций колеблется от 70 до 150 мин.

Экспериментальные факты, полученные в работе /175a/, интересны тем, что продукты твердофазных взаимодействий в принципе отличаются от продуктов реакций (GeH₄ и др.) аналогичных исходных веществ, но проводимых в кислой среде.

Обращает на себя внимание тот факт, что в исследованном ряду механохимических реакций наблюдается характерная особенность: литиевые соединения реагируют с большими скоростями (также при замене LiBH₄ на LiH) и даже образуется GeH₄ но с малыми выходами. Это может быть связано с фазовым переходом в LiBH₄ при 108°C и с большими подвижностями ионов лития в твердых фазах ввиду сравнительно малых величин их радиусов по сравнению с соответствующими параметрами других щелочных и щелочноземельных металлов.

В работах /176,177/ предложен способ получения диборана взаимодействием дихлорида олова с борогидридами щелочных металлов при повышенной температуре (до 200°C) в атмосфере инертного газа с изменением соотношения исходных веществ. Максимального выхода диборана (94%) достигают, используя NaBH₄ и проводя реакцию при эвакуировании:



Изучение реакций дихлорида олова с борогидридами щелочных металлов в режиме механоактивации при 25°C показало /88,135,151,178/, что в этих условиях получается практически чистый диборан, который можно без дополнительной очистки использовать в лабораторной практике. Представляло интерес сравнить данные о взаимодействии MBH₄ с SnCl₂ при механоактивации и в процессе нагревания смеси реагирующих веществ. Взаимодействие борогидрида лития с дихлоридом олова начинается при 43°C с небольшим экзоэффектом и слабым газовыделением. При 113°C на-

блюдается полиморфное превращение LiBH_4 , сопровождающееся эндоэффектом. интенсивно проходит реакция при 223°C . С борогидридом натрия SnCl_2 начинает реагировать при 90°C , с борогидридом калия - лишь при температуре 140°C /88,178/. На примере системы KBH_4 - SnCl_2 изучено влияние температуры (до 70°C) на механоактивацию и показано, что скорость реакции и выход диборана увеличиваются с ростом температуры.

Диборан получается также /52/ при пропускании паров хлорида железа(III) через сухой борогидрид натрия, смешанный с инертным наполнителем, при 220 - 320°C с добавлением сухого борогидрида к расплавленному FeCl_3 или к легкоплавким солевым смесям, например: $43\% \text{PbCl}_2 + 57\% \text{Cu}_2\text{Cl}_2$; $33\% \text{PbCl}_2 + 67\% \text{FeCl}_2$; $40\% \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + 60\% \text{KCl}$.

Если реакцию борогидрида лития с трихлоридом железа проводить в диэтиловом эфире /179/, то при низкой температуре ($\sim -10^\circ\text{C}$) образуется борогидрид железа(II). При нагревании до 0°C последний разлагается на диборан, водород и пирофорную смесь железа и бора.

Термоволюмографическое исследование реакций NaBH_4 и KBH_4 с хлоридами никеля, кобальта и металлов подгруппы хрома, проведенное Михеевой и др. /180-183/, показало, что температурный интервал реакций зависит от природы металла и составляет 170 - 450°C . Процессы сопровождаются изменением цвета реакционной смеси и газовыделением, которое в зависимости от соотношения исходных веществ протекает в одну или две стадии. При избытке борогидрида по сравнению со стехиометрией реакции



выделение водорода происходит в две стадии; причем вторая стадия соответствует разложению избытка борогидрида натрия. При соотношении исходных веществ $\text{NaBH}_4 : \text{MCl}_n < n$ ($n=2$ для NiCl_2 или CoCl_2 , $n=3$ для CrCl_3 , $n=5$ для MoCl_5 и $n=6$ для WCl_6) в газовую фазу выделяется водород и хлорид водорода. По данным термографии, химического и рентгенофазового анализов в твердом продукте реакции присутствует хлорид щелочного металла. После удаления последнего на рентгенограммах осадков появляются линии металла (Mo , $\beta\text{-W}$) или борида (CrB_2 , CoB , Ni_3B). Для солей молибдена дальнейшая термическая обработка приводит к образованию борида молибдена $\text{Mo}_5\text{O}_4\text{B}_{18}$. Структура полученного борида высокодефектна по металлу. Подобные соединения, как правило, отличаются высокой реакционной способностью и представляют интерес в качестве высокоактивных препаратов в синтезе тугоплавких соединений и катализаторов, кроме того, низкотемпературный синтез позволяет получить бориды в более дисперсном и химически активном состоянии по сравнению с методами, например, порошковой металлургии, требующими очень высоких температур. Термическая обработка смеси вольфрама ($\beta\text{-W}$) и бора до 800°C не приводит к появлению фазы борида. возможно, это связано с медленной взаимной диф-

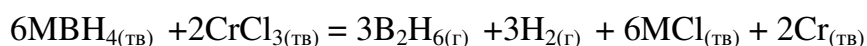
фузией бора и металла.

При восстановлении борогидридом щелочного металла хлоридов хрома(III) и молибдена(V) независимо от соотношения реагентов образуются бориды одного и того же состава. Оба соединения принадлежат к одному и тому же структурному типу AlB_2 . Судя по диаграммам состояния систем металл-бор, образуется одно из устойчивых и богатых бором соединений. Это можно объяснить тем, что отношение элементных металла и бора, полученных в результате взаимодействия MCl_n и $NaBH_4$, остается постоянным и определяется стехиометрией реакции (2.9), а не мольным отношением исходных веществ. По предположению Михеевой /117/ первой стадией реакции хлорида металла с $NaBH_4$ является обмен, затем образовавшийся борогидрид переходного металла разлагается.

Обычно синтез боридов осуществляется при сплавлении или спекании тонко измельченных порошков в дуговой или высокочастотной печи при высокой температуре /184/. Использование борогидридов щелочных металлов позволяет значительно понизить температуру реакции /184-187/.

В области температур 170-450°C $NaBH_4$ (KBH_4) взаимодействует и с комплексными солями. Например, $CoCl_3Py_3$, так же как и $CrCl_3$, реагирует с борогидридом натрия (калия) при 400-500°C /116/. Отметим, что при этом наряду с осадком наблюдается образование покрытия (на стекле и металле), содержащего хром и бор.

Изучены также /188/ реакции трихлорида хрома с борогидридами лития, натрия и калия в процессе механоактивации исходных твердых веществ в вибрационной шаровой мельнице при 25°C. Установлено, что в этих условиях образуются водород и диборан (выход до 60%):



Авторы предполагают на основании проведенного эксперимента, что возможно также образование бориды хрома по уравнению:



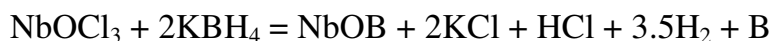
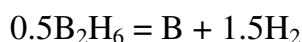
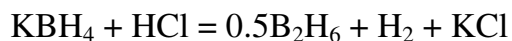
Реакция (2.10) может протекать и при нагревании смеси реагирующих веществ.

Взаимодействие $CrCl_3$ с $LiBH_4$ происходит при 280°, с $NaBH_4$ - при 310 и с KBH_4 - 425°C. С целью термодинамической оценки вероятности протекания конкурирующих реакций были рассчитаны /188/ величины изменений термодинамических функций для ряда возможных реакций хлорида хрома с борогидридами щелочных металлов. Из результатов расчетов ΔG°_{298} следует, что проводимые в режиме механоактивации реакции с образованием B_2H_6 термодинамически менее вероятны, чем реакции, идущие с образованием CrB_2 , и несколько более вероятны реакции, сопровождающиеся образованием водорода, хрома и бора. Но с другой стороны, именно реакции с образованием диборана протекают преимущественно при механоактивации, а реакции по ур.(2.10) инициируются нагреванием. Таким образом, механоактивация является “мягким” активирующим фактором, позволяющим проводить реакции обра-

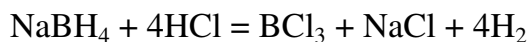
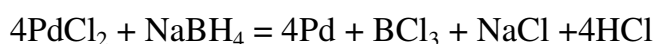
зования термодинамически неустойчивых веществ, в частности диборана, для которого $\Delta G^{\circ}_{298} = 89.4 \text{ кДж/моль /188/}$.

Образование оксоборида ниобия установлено в работе /189/ при взаимодействии окситрихлорида ниобия с борогидридом калия. Реакция протекает при 185°C . Величина экзотермического эффекта на термограммах изменяется в зависимости от соотношения исходных веществ. Наибольший эффект наблюдается при содержании 66.7% KBH_4 в смеси. На основании химического, рентгенофазового анализов и ИК спектров показано, что продуктами реакции являются в газовой фазе - водород, хлорид водорода и диборан, в твердой фазе - бор, оксидборид ниобия и хлорид калия. Состав осадка зависит от соотношения исходных веществ и температуры реакции. При $180\text{--}370^{\circ}\text{C}$ происходит пиролиз диборана.

Взаимодействие оксихлорида ниобия с борогидридом калия может быть выражено уравнениями

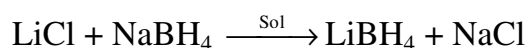


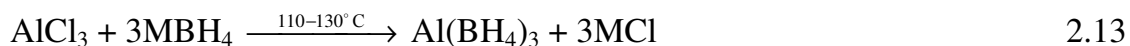
Хаиным и Вальковой /190,191/ на основании химического и рентгенофазового анализов, газовольюмометрии, диаграмм состав - свойство, а также потенциометрически установлено, что соли Pd(II) , Rh(III) и Pt(IV) в диметилформамиде или его смеси с водой восстанавливаются до металла. В зависимости от концентрации раствора образуется осадок или коллоидный раствор, последний получается при концентрации исходных хлорида металла и борогидрида натрия $<10^{-2}\text{M}$. При взаимодействии, например, PdCl_2 с NaBH_4 , протекающем по уравнению



первоначально наблюдается выделение водорода, который затем поглощается палладием. Хлориды родия и платины реагируют с борогидридом натрия по аналогичной схеме, но с участием кристаллизационной воды.

Обменные реакции. Обменное взаимодействие между галогенидами металлов и борогидридами щелочных металлов происходит как в твердой фазе, так и в среде растворителя. Оно было впервые применено Шлезингером /192,193/ для получения борогидридов лития, бериллия и алюминия по реакциям:





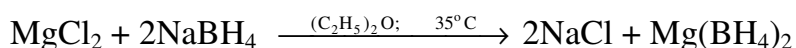
где Sol - метиламин, этиламин, изопропиламин или этанол /194/; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$.

Борогидрид натрия реагирует с KCl по уравнению (2.11) в водной среде /10,33,48,195/ и в органическом растворителе /33/.

При проведении реакций типа (2.12) и (2.13) кроме основных продуктов образуются побочные: диборан, водород, хлорзамещенные производные борогидридов состава $\text{MCl}_x(\text{BH}_4)_{n-x}$ /192/.

Реакция борогидрида натрия с солями лития проводилась также в тетрагидрофуране, диметилформамиде, диоксане и формальгликоле /52/, в которых борогидрид лития растворим, в то время как хлорид натрия остается в осадке. Колонитш и др. /194/ обменной реакцией получил LiBH_4 в виде спиртового раствора, который был использован для восстановления кетонов. Реакции проводили при -10°C в абсолютном спирте; полученный раствор содержал 85-90 LiBH_4 и 10-15 мас.% NaBH_4 и был стабилен в течение 3-4 ч. При взаимодействии хлорида лития с NaBH_4 в диметилформамиде при комнатной температуре получен сольват $\text{LiBH}_4 \cdot \text{ДМФА}$, полное удаление растворителя из которого затруднительно /196/. Смешанный растворитель (вода : метанол = 2 : 1) использован Михеевой и Архиповым /49/ в синтезе борогидридов рубидия и цезия по обменной реакции гидроксидов с NaBH_4 при 0°C .

Борогидрид лития и натрия применяют для получения борогидридов всех металлов II группы. Борогидрид магния был получен Колонитшем и др. /194,197/ по реакции хлорида магния с NaBH_4 в этаноле при -20 - -50 или тетрагидрофуране при 20°C . Этанольный раствор содержит до 20% NaBH_4 . В патенте /19/ в качестве реакционной среды предлагается использовать этаноламин и диметилформамид, исходные вещества - борогидрид натрия, сульфат или хлорид магния. Михеевой и Коноплевым /198/ подробно исследовано взаимодействие NaBH_4 с MgCl_2 в диметилформамиде при 25 и 50°C и предложено несколько способов выделения сольвата $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ из раствора. По-видимому, наиболее удобный способ синтеза несольватированного борогидрида магния заключается в проведении реакции в диэтиловом эфире при температуре его кипения. Равновесие реакции



сдвигается вправо за счет некоторой растворимости NaBH_4 в диэтиловом эфире и практического отсутствия растворимости хлорида натрия /199/. Диэтиловый эфир является также реакционной средой в синтезе борогидрида бериллия /200/.

Дилтс и Эшби /201/ на основании данных рентгенофазового анализа и волюмометрии показали, что MgCl_2 с NaBH_4 в изопропиламинe при мольном соотношении 1 : 2 реагирует с образованием хлорида натрия и сольвата борогидрида магния, в то время как по данным чешских исследователей /202/ изопропиламин расщепляет

борогидрид натрия с образованием аминоборана. Однако расхождение данных, возможно, объясняется разными условиями опыта.

При использовании жидкого аммиака в качестве реакционной среды в результате реакции борогидрида натрия с солями металлов, склонных к образованию комплексов с NH_3 , получают борогидриды аммиакатов. Описан синтез аммиаката борогидрида магния $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6](\text{BH}_4)_2$, исходя из $\text{Mg}(\text{CNS})_2$ и NaBH_4 в жидком аммиаке /203/.

В большинстве описанных выше реакций борогидрид обычно находится в растворе, а затем осаждается при высаливании или чаще при испарении растворителя. В случае реакции хлорида кальция с избытком борогидрида натрия ($[\text{NaBH}_4]:[\text{CaCl}_2] = 2.5$) в пиридине борогидрид кальция накапливается в осадке, из которого после удаления пиридина экстрагируется тетрагидрофураном /204,205/. Применение ТГФ более удобно, поскольку борогидрид кальция хорошо в нем растворим, в то время как все остальные компоненты обменной реакции нерастворимы. Аналогично можно получить борогидрид стронция, но меньшая его растворимость делает реакцию менее эффективной. Обменное взаимодействие SrCl_2 и NaBH_4 проводили в условиях непрерывного длительного диспергирования твердой фазы в кавитационном реакторе /206/. Борогидрид натрия использовали в избытке (3-5 молей на 1 моль SrCl_2). После отделения осадка из раствора отгоняли тетрагидрофуран.

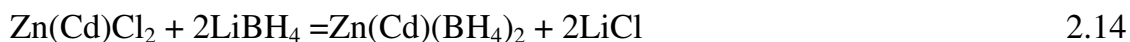
При взаимодействии иодида бария с избытком борогидрида лития в тетрагидрофуране образуется борогидрид бария /207/. Высаливанием его из раствора диэтиловым эфиром и повторным переосаждением выделен осадок с содержанием $>97\%$ $\text{Ba}(\text{BH}_4)_2$.

Методом механохимической активации с использованием вибромельницы по обменной реакции борогидрида натрия с хлоридами металлов IIА группы получены борогидриды магния, кальция и стронция /208/. Борогидрид магния экстрагировали из реакционной смеси диэтиловым эфиром, а $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ и $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$ - тетрагидрофураном (выход 75-80%).

Следует отметить, что механоактивация реагирующих веществ стала в последние годы все более широко применяться в синтезе различных соединений. Одно из несомненных достоинств механической активации - это устранение диффузионных затруднений за счет непрерывного обновления поверхности реагирующих фаз, а также отсутствие растворителя и невысокие температуры.

Так, исследование продуктов реакции ZnCl_2 с MBH_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) методами химического анализа, ДТА, РФА и ИКС после механоактивации исходной смеси показало, что взаимодействие начинается уже при комнатной температуре. В результате образуются борогидрид цинка или его комплексные соединения с MBH_4 /209-219/, которые можно выделить из смеси растворением в бензоле или эфире. При варьировании условий механоактивации реакции ZnCl_2 с MBH_4 могут протекать с образованием B_2H_6 /211/.

Аналогично реакциям (2.11-2.13) протекает взаимодействие борогидридов щелочных металлов с хлоридами других d - элементов. Так по данным Виберга и Хенле борогидрид лития реагирует с MCl_2 ($M = Zn, Cd$) в эфире с образованием соответствующих борогидридов /213,214/:



В работах /215,216/ вместо $LiBH_4$ применяли $NaBH_4$ и бромиды металлов. При этом следует отметить, что реакция (2.14) не может быть использована для препаративных целей, так как осложнена комплексообразованием исходных веществ с конечными продуктами /215,217/.

О реакциях MBH_4 с солями кадмия известно следующее. Хлорид кадмия реагирует с борогидридом лития в эфире при $0^\circ C$ с образованием борогидрида кадмия /214/ и $CdClBH_4 \cdot LiBH_4$. В тетрагидрофуране и эфире получены при взаимодействии $CdCl_2$ и $CdBr_2$ с $Li(Na)BH_4$ /218/ сольватированные $Cd(BH_4)_2$, $Li_2Cd(BH_4)_4$, $LiCd(BH_4)_3$, $NaCd(BH_4)_3$.

В процессе реакций $CdCl_2$ с MBH_4 , активизируемых механохимически и термически /219/, образуется $Cd(BH_4)_2$ при $25^\circ C$ (механоактивация исходной смеси). При $70^\circ C$ образующийся борогидрид кадмия разлагается и выделяется B_2H_6 с 35-100%-ными выходами в зависимости от условий. При инициировании смеси реагирующих веществ нагреванием в газовую фазу выделяется в основном водород.

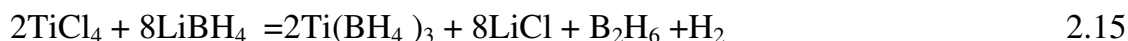
Борогидрид калия взаимодействует с хлоридом алюминия по уравнению (2.13), но лишь в присутствии хлорида лития /192/, инертных органических веществ типа нефти, минерального масла, тяжелого минерального масла с чешуйчатым графитом, бензола, что облегчает проведение отдельных стадий процесса: загрузку реагентов, перемешивание реакционной массы и т.д./220-223/.

Обменные реакции используют и в синтезе борогидридов скандия и РЗЭ /224-232/ в среде эфира, диглима и ТГФ. В работах Мирсаидова и др. /225,226/ показано, что для получения борогидридов РЗЭ применение $NaBH_4$, имеет преимущество по сравнению с $LiBH_4$, так как $NaCl$, образующийся при реакции хлорида РЗЭ с $NaBH_4$ нерастворим в тетрагидрофуране и легко отделяется в виде осадка. За ходом реакции удобно наблюдать по уменьшению содержания хлора и нарастанию содержания бора в растворе. Критерием окончания процесса является отсутствие хлора в растворе. Для полноты превращения в реакцию вводят избыточное количество $NaBH_4$ (50-100%). Из раствора выделены сольваты состава $M(BH_4)_3 \cdot nTGF$, (где $n = 2; 3; 3.5; 4$; $M = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Tm, Ho, Er$) /225,226,230,231/ ; $Nd(BH_4)_3 \cdot nEt_2O$ и $Er(BH_4)_3 \cdot 2Et_2O$ /230/.

Борогидриды актиноидов также получают путем обменного взаимодействия галогенидов металлов с борогидридами щелочных металлов /135,225,233-236/ в среде органического растворителя. Наиболее удобно получать борогидрид тория реакцией ThF_4 с $LiBH_4$ в эфире с последующей вакуумной сублимацией $Th(BH_4)_4$ из получен-

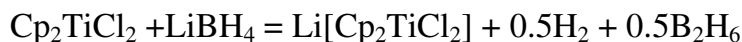
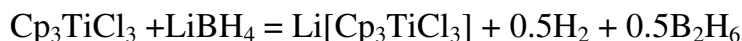
ного осадка /233/. При взаимодействии Cr_3ThCl с NaBH_4 образуется циклопентадиенилборогидрид тория $\text{Cr}_3\text{Th}(\text{BH}_4)$. Борогидриды лития и натрия, реагируя с UCl_4 в твердой фазе в вибрационной шаровой вакуумной мельнице при интенсивном растирании реагентов металлической насадкой, дают борогидрид урана с 50%-ным выходом в случае борогидрида лития и 5% при использовании борогидрида натрия /237,238/.

Обменное взаимодействие паров тетрахлорида титана с избытком борогидрида лития сопровождается восстановлением титана(IV) до титана(III) /239/:



В отсутствие избытка LiBH_4 получают продукт частичного замещения $\text{Ti}(\text{BH}_4)_{3-x}\text{Cl}_x$ /240, 241/.

Волков В.В. и др. /242,243/ детально изучили условия проведения реакции (2.15) и осуществили синтез $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ в отсутствие растворителя механоактивацией охлаждаемой реакционной смеси. Обменные реакции хлоридов моно- и бисциклопентадиенилтитана(IV) с борогидридом лития /18,244-247/ в эфирных растворах проходят также с восстановлением титана(IV) до титана(III). Исследования проводили методами кондуктометрического /244/, калориметрического /245,246/ и диэлектрометрического /247/ титрования, полярографии /18/. Определены тепловые эффекты промежуточных стадий и общей реакции /245/ и показано, что первая стадия протекает при соотношении реагентов 1 : 1 по уравнениям:



При избытке борогидрида лития образуются соответственно борогидриды моноциклопентадиенил- и моноциклохлоридпентадиенил титана(III) /246/.

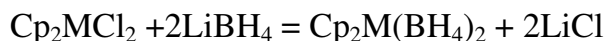
При механической активации смеси исходных кристаллических TiCl_3 и NaBH_4 при 25°C образуется $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ /135,248,249/.

Тетрахлориды циркония /250-254/ и гафния /241,250,252/ также реагируют с борогидридами щелочных металлов, например, с LiBH_4 и NaBH_4 как в среде органического растворителя (диэтиловый эфир), так и в твердой фазе.

На основании сравнения термодинамических характеристик для LiBH_4 и NaBH_4 , LiCl и NaCl (ΔG°_f соответственно равны 124.8; 127.1; 384.1; 384.0 кДж/моль) с учетом того, что вклад $\text{M}(\text{BH}_4)_4$ в величину ΔG°_{298} при замене борогидрида лития на борогидрид натрия постоянен, а величины ΔG°_f для литиевых и натриевых компонентов близки, авторы /252/ пришли к выводу об отсутствии термодинамического запрета для реакций ZrCl_4 и HfCl_4 с NaBH_4 , которые и были реализованы на практике.

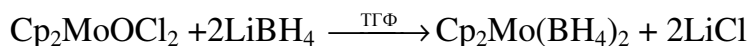
Циклопентадиенильные соединения циркония /256/ и гафния /257/ Cr_2MCl_2 реагируют с борогидридом лития без восстановления металла с образованием $\text{Cr}_2\text{MCl}(\text{BH}_4)$ (при стехиометрических количествах реагентов) и $\text{Cr}_2\text{M}(\text{BH}_4)_2$ при

двукратном избытке LiBH_4

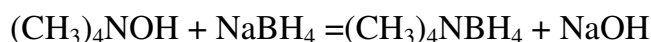


где $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$.

По обменному механизму проходит также реакция дихлоридоксибиспентадиенида молибдена с борогидридом лития /258/:



Взаимодействие борогидрида натрия с солями аммония, замещенного аммония и гидразония протекает также по обменному типу. При проведении реакции солей аммония с NaBH_4 в жидком аммиаке при -65°C выделяется борогидрид аммония - вещество неустойчивое выше -40°C /259/. В качестве реакционной среды в реакциях NaBH_4 с солями аммония применяли моноглим и другие растворители. Таким путем получены борогидриды метиламмония и триметиламмония /1/ - соединения термически малостабильные. Более устойчивы борогидриды с четвертичными аммониевыми катионами, которые образуются по реакции соответствующих галогенидов с MBH_4 . Так в среде метанола получен борогидрид тетраметиламмония:



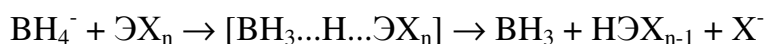
Вместо основания в реакции могут быть использованы фторид, хлорид, бромид, фосфат, карбонат, оксалат или ацетат.

Борогидрид тетраэтиламмония $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBH}_4$ /260/ образуется в изопропанолe при $20-35^\circ\text{C}$ из бромиди тетраэтиламмония и NaBH_4 . В растворе жидкого аммиака, сульфата гуанидия и NaBH_4 получен $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{BH}_4$ /261/.

Аналогично аммонийным солям реагируют соли гидразония /262,263/.

Реакции нуклеофильного замещения и комплексообразования

Борогидриды щелочных металлов в реакциях с кислотами Льюиса выступают как нуклеофильные агенты /264/. Нуклеофильная атака проходит с образованием водородного мостика:



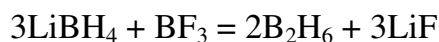
где X^- - галогенид - ион; Э - бор и его аналоги.

Как правило, промежуточная стадия в реакциях не фиксируется. В зависимости от условий реакции отщепляющийся моноборан выделяется в виде диборана или вступает и дальнейшее взаимодействие с борогидридным анионом.

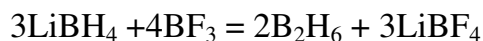
В отсутствие растворителей борогидриды 1А группы не взаимодействуют при комнатной температуре с галогенидами бора даже при условии непрерывно обновляющейся поверхности борогидрида /9,265/. Лишь при $200-250^\circ\text{C}$ при пропускании паров фторида или хлорида бора над поверхностью порошка NaBH_4 происходит реакция с образованием смеси бороводородов /266/. Для проведения подобного рода процессов применяют обычно растворяющие реагенты, либо - образующие с ними

дисперсные системы.

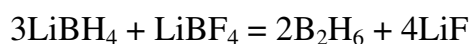
Эллиот с сотр. /267/, Шлезингер и Браун /268/ установили, что если эфират трифторида бора прибавить к насыщенному эфирному раствору борогидрида лития, то образуется диборан:



При избытке эфирата реакция протекает /9/ по уравнению



Борофторид лития в эфирной среде при 20°C также реагирует с LiBH_4 /267/:



Вместо BF_3 можно применять BCl_3 /269/.

Борогидрид натрия взаимодействует с эфиратом трифторида бора аналогично борогидриду лития /9, 270/:

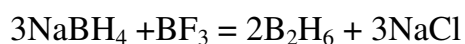


Эта реакция может проходить в эфире /271/ и в диглиме /272,273/. При смешении диглимового раствора борогидрида натрия с эфиратом или диглиматом фторида бора вначале образуется диборан, который реагирует с NaBH_4 с образованием NaB_2H_7 , который был зафиксирован Брауном и др. /272,274/. Борогидриды лития и натрия в диглиме при 0° поглощают диборан в количестве 0.5 молей на 1 моль MBH_4 с образованием диборогидридного аниона, в котором имеется один водородный мостик $[\text{H}_3\text{B} \dots \text{H} \dots \text{BH}_3]^-$. Образование B_2H_7^- - иона на промежуточной стадии объясняет замедленное выделение диборана при взаимодействии трифторида или трихлорида бора с борогидридом лития или натрия /273/. Если галогенид бора добавлять к борогидриду натрия в диглиме, то выделяются лишь следы диборана, пока отношение $[\text{BF}_3]:[\text{NaBH}_4]$ не достигает значения 0.57, что соответствует уравнению



При дальнейшем прибавлении BF_3 начинается бурное выделение диборана /272,273/. Суммарный процесс выражается уравнением, аналогичном (2.16).

По Брауну и Тирни /272/ можно использовать трихлорид бора. Если реакцию проводить в строго стехиометрическом соотношении реагентов, то она протекает /272,273/ по следующему уравнению:



При избытке хлорида бора образуется эфират хлорборана:



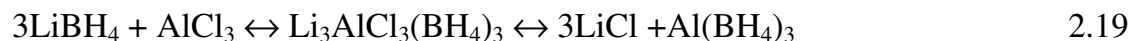
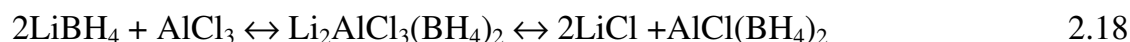
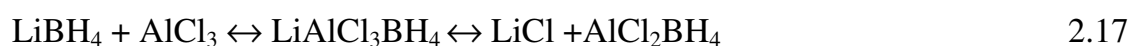
Предложено проводить реакцию между борогидридом натрия и хлоридом бора в диметилowym эфире тетраэтиленгликоля /275/ в присутствии хлорида алюминия в

диглиме /273/, бензоле /276/, или применять смесь хлорида алюминия с хлоридом натрия /277/. Во всех случаях одним из продуктов реакций является диборан.

Реакция борогидрида натрия с эфиром трифторида бора протекает в диглиме при -105°C /278/, а в присутствии различных аминов /279/ в тетрагидрофуране приводит к образованию соответствующих аминокборанов, например, изопропиламинборан, морфолинборан и др. Вместо галогенидов бора в реакциях используют алкилбораты /280/, растворы оксида бора в алкилборатах /281/ или эфирах метаборной кислоты /282/, эфиры дифторборной кислоты /283/, растворы диметоксиборхлорида в диглиме /272/.

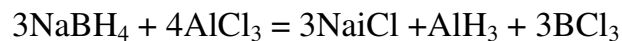
Хлорид алюминия реагирует с борогидридом лития уже при комнатной температуре /192/. Олсон и Сандерсон /284/ предположили, что при взаимодействии AlCl_3 с LiBH_4 образуются промежуточные соединения $\text{Al}(\text{BH}_4)\text{Cl}_2$ и $\text{Al}(\text{BH}_4)_2\text{Cl}$, которые затем превращаются в борогидрид алюминия. В среде бензола /223/ при 80°C также образуется борогидрид алюминия.

Реакция хлорида алюминия с борогидридом лития была изучена при 0°C в среде диэтилового эфира и бензола /285/. Установлено, что в эфире процесс протекает по следующим уравнениям:



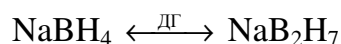
На образование соединения $\text{Li}[\text{Al}(\text{BH}_4)_4]$ в диэтиловом эфире указано в /65/, но не подтверждено в /285/. Понижение температуры и добавление бензола смещают равновесия реакций (2.17)-(2.19) вправо. В бензоле AlCl_3 реагирует с LiBH_4 с образованием борогидрида алюминия.

Реакция трихлорида алюминия с борогидридом натрия в эфире /286/ протекает по уравнению

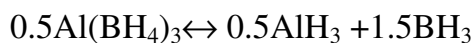
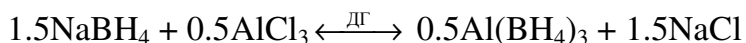


Методом ЯМР ^{11}B изучены реакции борогидридов щелочных металлов с галогенидами алюминия в органических растворителях /286a/.

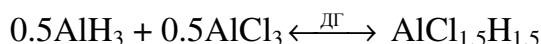
В реакционной системе $\text{NaBH}_4 - \text{AlCl}_3$ - диглим подтверждено образование диборогидрид - иона B_2H_7^- и частичное выделение в осадок хлора (NaCl). Предполагается, что первым актом взаимодействия является обменная реакция с образованием борогидрида алюминия, который далее под действием диглима (ДГ), достаточно сильного основания, диссоциирует. Этот вывод подтверждается наличием в спектре квинтета с $\delta = 36$ м.д., относимого к $\text{AlH}(\text{BH}_4)_2$. Диссоциации $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ способствует образование NaB_2H_7 :



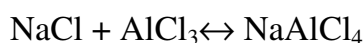
В условиях постоянного избытка в растворе NaBH_4 ($\text{NaBH}_4 : \text{AlCl}_3 = 3 : 1$) образуются как борогидрид алюминия, так и диборогидрид натрия:



Оставшийся AlCl_3 реагирует с образовавшимся AlH_3 :



При избытке хлорида алюминия образующийся хлорид натрия не выпадает в осадок, а реагирует с первым:



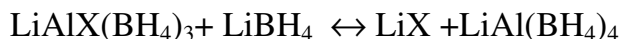
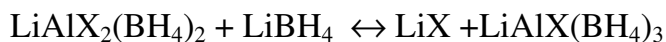
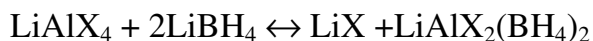
В системе $\text{LiBH}_4 - \text{AlCl}_3$ - диглим и $\text{LiBH}_4 - \text{AlBr}_3$ - диглим наблюдается сигнал от B_2H_7^- - иона. При эквимольном соотношении реагентов в спектре присутствует квинтет от AlH_2BH_4 ($\delta = 37.5$ м.д.). Для описания взаимодействия в этой системе предложено следующее суммарное уравнение:



Борогидрид алюминия образуется при взаимодействии LiBH_4 с AlCl_3 в тетрагидрофуране. Для полной диссоциации $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ требовалось не более 1 ч, что авторы объясняют каталитическим влиянием образующихся короткоживущих комплексов LiBH_4 с BH_3 . Образование LiB_2H_7 в ТГФ данным исследованием не подтверждается.

В системе $\text{LiBH}_4 - \text{AlBr}_3$ - ТГФ за время < 1 ч образующийся борогидрид алюминия диссоциирует и в растворе бор присутствует только в виде $\text{BH}_3 \cdot \text{ТГФ}$.

В диэтиловом эфире борогидрид лития реагирует с хлоридом и бромидом алюминия (AlX_3) по аналогичной схеме:



Борогидриды щелочных металлов в качестве нуклеофильного агента выступают в реакциях с такими электронодефицитными веществами, как бороводороды. Так, например, Гейнс с сотр. /287/ и др. /96,288/ установили, что диборан реагирует с MBH_4 в диглиме при 100°C с образованием триборогидридов металлов. Например



Триборогидрид образуется также по уравнению (2.20) в диметоксиэтаноле при

50°C /289/. При более высокой температуре получается смесь $\text{NaB}_{11}\text{H}_{11}$ и $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$. Нагревание диборана с борогидридом натрия в присутствии триэтиламина в закрытом сосуде приводит к образованию $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ /289,290/.

Реакцией смеси ТГФ· BH_3 / NaBH_4 (2:1) с H_2S получен $\text{Na}[\text{H}_3\text{B}-\mu_2\text{-S}(\text{B}_2\text{H}_5)]$ с выделением водорода. При избытке сероводорода образуется $\text{Na}_2[(\text{BH}_2)_6\text{S}_4]$ /291/.

При взаимодействии NaBH_4 с декабораном-14 в среде диглима образуется додекагидро-клозо-додекаборат натрия /292,293/. Оптимальной температурой является температура кипения реакционной смеси /293/. Если реакцию проводить в диэтиловом эфире /294/, то получается $\text{NaB}_{10}\text{H}_{13}$, причем процесс протекает и две стадии:



Борогидриды щелочных металлов реагируют с $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ в диметоксиэтаноле или диоксане при 90°C /295/, с образованием соли типа $\text{MB}_{11}\text{H}_{14}$. Натриевая соль аниона $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$ образуется также из гидрида натрия и диборана или пентаборана - 9 в эфирной среде /296/.

В реакциях с ковалентными борогидридами MBH_4 также являются нуклеофильными реагентами. Специфичность таких реакций обусловливается особенностями строения ковалентных борогидридов, наличием в них водородных мостиков. В результате превращения образуются соединения, в состав которых входят комплексные анионы $[\text{M}'(\text{BH}_4)_n]^{m-}$. Эти же соединения получают и при взаимодействии галогенидов металла с избытком борогидрида щелочного металла. В настоящее время получены и охарактеризованы комплексные соединения цинка, кадмия, железа, ванадия /66,209,210,212,215,217,232,297-311/, бериллия /66/, алюминия, циркония, гафния /312-314/ и др. /225.226, 315-319/: $\text{NaZn}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$, $\text{NaZn}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{ТГФ}$, $\text{NaFe}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ДМЭ}$, $\text{NaV}(\text{BH}_4)_4 \cdot 3\text{ДМЭ}$, $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$, $\text{LiTi}(\text{BH}_4)_4$, $\text{LiM}(\text{BH}_4)_5$, ($\text{M} = \text{Th}, \text{Zr}, \text{Hf}$), $\text{NaLa}(\text{BH}_4)_4$, $\text{LiGd}(\text{BH}_4)_4$...

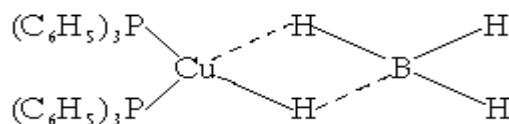
Увеличение взаимной растворимости борогидридов в системах $\text{M}'(\text{BH}_4)_2\text{-MBH}_4\text{-Solv}$ авторы работ /316-319/ также объясняют комплексообразованием.

Борогидриды переходных металлов являются значительно менее устойчивыми соединениями по сравнению с ионными борогидридами /250/. Их стабилизация достигается за счет комплексообразования. В работе /259/ описано получение борогидридов аммиакатов кобальта и хрома. Реакцию проводили в жидком аммиаке, исходя из борогидрида натрия и фторида соответствующего металла. В результате получены сольваты состава $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{BH}_4)_3 \cdot 0.5\text{NH}_3$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{BH}_4)_3 \cdot \text{NH}_3$.

Борогидриды металлов 1A группы при взаимодействии с солями переходных металлов ($\text{Mo}, \text{W}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ir}, \text{Ru}, \text{Re}, \text{Os}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}$) в среде органического растворителя в присутствии различных лигандов (L) дают в зависимости от условий опыта борогидридные комплексы или полигидридные соединения типа Mn_nL_m ($n = 2\div 6$, $m = 2\div 4$) /308, 320-325/.

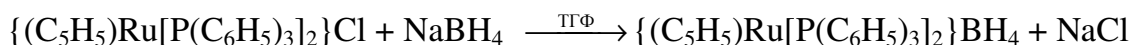
Так NaBH_4 в этилендиаминае реагирует с хлоридом никеля(II) с образованием $\text{Ni(en)(BH}_4)_2$ /320/. При смешивании борогидрида натрия с $\text{NiCl}_2\text{-phen}$ (phen - 1,10 фенантролин) в воде образуется комплекс $\text{Ni(phen)}_2\text{BH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (при соотношении реагирующих компонентов 1 : 2) и - $\text{Ni(phen)BH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (при соотношении 1 : 1) /321/. В концентрированном водном растворе борогидрида натрия (10 моль/л) в присутствии NiL_3Cl_3 ($\text{L} = \text{phen, bipy- 2,2' бипиридил}$) образуются соединения состава $\text{NiL}_3(\text{BH}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /321/. Аналогично получены подобного типа комплексы Co(I) /322,323/, Rh(I) /322/. Описан комплекс Co(I) - диметилглиоксим, полученный восстановлением кобальта(III) борогидридом натрия /324,325/.

Борогидрид натрия взаимодействует с солями металлов в присутствии фосфинов с образованием производных борогидридов переходных металлов / 326-330/. Так, например, реакцией борогидрида натрия с солями меди(II) в этаноле в присутствии триметилфосфина получен бис-(трифенилфосфин) борогидрид меди /327/:



Восстановлением $\text{CoBr}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ борогидридом натрия в присутствии бис(дифенил-фосфино) метана (L) в смеси (1 : 1) бензол - спирт, насыщенной CO , образуется смесь желтых кристаллов $[(\text{CO})_2(\eta^1\text{-L})\text{Co}(\mu\text{-L})\text{BH}_2]$ и черных $[\text{Co}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-L})_2]$ /331/.

Аналогичным образом получены производные рутения $\{(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ru}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3\}\text{BH}_4$, $\text{RuH}(\text{BH}_4)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, $\text{RuH}(\text{BH}_4)(\text{CO})_2\cdot [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$, например, по реакции



а также соединения кобальта, родия, иридия, никеля, палладия и других металлов: $\text{Co}(\text{BH}_4)[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$; транс - $[\text{M}(\text{BH}_4)(\text{CoL}_2)\text{I}]$ ($\text{M} = \text{Rh, Ir; L} = [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3], [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3]$); транс - $(\text{R}_3\text{P})_2\text{MHBH}_4$ ($\text{M} = \text{Ni, Pd; R} = \text{изопропил, циклогексил}$). Синтез осуществляется с использованием избытка борогидрида натрия, в качестве реакционной среды служили тетрагидрофуран, этанол в чистом виде или в смеси с толуолом или ацетоном. Обзор по получению и свойствам такого типа соединений приведен в работе Маркса и Колба /250/.

Возможно, каталитическое действие систем $\text{MCl}_n - \text{NaBH}_4$ в среде неводного растворителя связано с образованием промежуточных борогидридных комплексов /304-309,313-316,328-330,332-338/.

Ряд фосфинополигидридных комплексов (L - трифенилфосфин, диэтилфенилфосфин или этилдифенилфосфин) получен по реакции борогидрида натрия с галогеносоединениями вольфрама, рения, железа, кобальта, никеля и платиновых металлов, например, H_2WL_5 ($\text{L} = \text{диметилфенилфосфин}$), $\text{H}_2\text{Fe}[\text{PL}_3]_4$, H_2FeL_4 ($\text{L} = \text{диэтилфосфин, этилдифенилфосфин или бутилдифенилфосфин}$), H_2RhL_4 ($\text{L} = \text{трифенилфосфин}$) и т.д.

Подробно синтез подобного рода соединений, их свойства описаны в книге /339/, в которой также обсуждены условия получения цикlopентадиениловых гидридных комплексов титана, циркония, гафния, хрома и др.

Борогидрид натрия в качестве нуклеофильного реагента выступает и в реакциях с карбонилами металлов /339-343/, давая анионные комплексы. Процессы протекают при комнатной температуре при смешении суспензий NaBH_4 в диглиме или триглиме с карбонилами переходных металлов. Таким образом образуются, например, $[\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]^{2-}$, $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, $[\text{M}(\text{CO})_5]^{2-}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) /340/. В тетрагидрофуране получается нейтральный комплекс $[\text{HRe}(\text{CO})_4]_3$ /341/. Тетракарбонил никеля в жидком аммиаке реагирует с NaBH_4 с образованием $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9]^{2-}$ и $[\text{Ni}_4(\text{CO})_9\text{H}]^-$ /342/ и т.д. /339,343, стр.185; 344-346/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Adams R.M. Boron, metallo-boron compounds and boranes. N.Y. etc.: Intersci. Publ., 1964. 692 p.
2. Михеева В.И., Брейцис В.Б. Политерма растворимости системы $\text{NaBH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiBH}_4 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ при 0; 18; 30 и 50°// Журн. неорган. химии. 1960. Т.5. №11. С.2553-2563.
3. Jensen E.H. A study on sodium borohydride. Copenhagen, 1954. 219 p.
4. Михеева В.И., Селивохина М.С. Растворимость в системах $\text{KBH}_4 - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{KBH}_4 - \text{KOH} - \text{H}_2\text{O}$ // Журн. неорган. химии. 1963. Т. 8. №2. С.439-446.
5. Sullivan E.A., Johnson S. The lithium borohydride-ammonia system: pressure composition-temperature relationships and densities // J. Phys. Chem. 1959. Vol.63. N 2. P.233-238.
6. Adamczak R.S. The interaction of sodium borohydride with isopropylamine and ammonia // Diss. Abstrs. 1957. Vol.17. N 12. P. 2806-2807.
7. Егоренко Г.А., Бабель Я.И., Антонов И.С. Изучение фазовых равновесий в системе $\text{NaBH}_4 - \text{NH}_3$. // Журн. неорган. химии. 1962. Т.7 . №.10. С.2419-2425.
8. Егоренко Г.А., Стасиневич Д.С., Антонов И.С. Диаграмма плавкости системы $\text{NaBH}_4 - \text{NH}_3$ // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 11. №2. С.415-419.
9. Schlesinger H.I., Brown H.C., Hoekstra H.R., Rapp L.R. Reactions of diborane with alkali metal hydrides and their addition compounds, new syntheses of borohydrides sodium and potassium borohydrides // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol.75. N 1. P.199-204.
10. Fedor W.S., Banus M.D., Ingalls D.P. Potassium borohydride manufacture // Ind. Eng. Chem. 1957. Vol.49. N 10. P.1664-1672.
11. Jolly W. The liquid ammonia chemistry of boron // USA AEC. UCRL. 1954. P.4332-4341.
12. Samanos J., Teichner S.J. N 7. - Composes d'association entre les borohydrures de lithium ou d'aluminium et les hydrazines. 1. - Procédés expérimentaux et méthodes d'ana-

- lyse // Bull. Soc. Chim. France. 1975. N 1-2. P.77-80.
13. Samanos J., Teichner S.J. N 8. - Composes d'association entre les borohydrures de lithium ou d'aluminium et les hydrazines. II. - Preparation et proprietes des hydrazinates du borohydrure de lithium // Bull. Soc. Chim. France. 1975. N 1-2. P.81-93.
 14. Егоренко Г.А., Стасиневич Д.С., Антонов И.С. Термический анализ системы борогидрид натрия - гидразин // Докл. АН СССР. 1965. Т. 164. №4. С.809-811.
 15. Schlesinger H.I., Brown H.C., Finholt A.E. The preparation of sodium borohydride by the high temperature reaction of sodium hydride with borate esters // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol.75. N 1. P.205-208.
 16. Михеева В.И., Титов Л.В. О растворимости борогидрида натрия в пиридине // Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. №3. С.609-611.
 17. Михеева В.И., Титов Л.В. Система пиридин- борогидрид натрия // Журн. неорган. химии. 1964. Т.9. №3. С.682-687.
 18. James B.D., Wallbridge M.G. Metal tetrahydroborates. Progr. // Inorg. Chem. 1970. Vol.11. N 1. P.101-231.
 19. Pat. 2.784.057 (USA). Preparation of alkaline earth metal borohydrides / G.L.Gunnigham, J.M.Bryant, E.M.Gause.
 20. Schaeffer G.W., Kolski T.L., Ekstedt D.L. Etherates of lithiumborohydride. 1. The system lithium borohydride-dimethyl ether // J. Amer. Chem. Soc. 1957. Vol.79. N 22. P.5912-5915.
 21. Kolski T.L., Moore H.B., Roth L.R., Martin K.J., Schaeffer G.W. Etherates of lithium borohydride. II. The system lithium borohydride-diethyl ether // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol.80. N 3. P.549-552.
 22. Михеева В.И., Троянская Е.А. О растворимости борогидрида и алюмогидрида лития в диэтиловом эфире // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. №2. С.509-511.
 23. Brendreth D.A., Molstad M.C. Solubilities of LiH and LiBH₄ in diethyl ether // J. Chem. Eng. Data. 1962. Vol.7. N 4. P.449-450.
 24. Elliot J.R., Roth W.L., Roedel G.F., Boldebuck E.M. Solubility of diborane- and boron - containing lithium salts // J. Amer. Chem. Soc. 1952. Vol.74. N 20. P.5211-5212.
 25. Kolski T.L., Schaeffer G.W. Etherates of lithium borohydride. IY. The system lithium borohydride - tetrahydrofuran // J. Phys. Chem. 1960. Vol.64. N 11. P.1696-1700.
 26. Schubert F., Lang K. Neue Wege zur Herstellung von Natriumboratan und dessen Verwendung // Angew. Chem. 1960. Bd.72. Nr.24. S.994-1000.
 27. Михеева В.И., Коноплев В.Н. Диаграмма плавкости в системе диметилформамид - борогидрид натрия // Журн. неорган. химии. 1964. Т.9. №3. С.688-692.
 28. Pat. 2.876.179 (USA). Manufacture of diborane by electrolysis of metal borohydrides / M.K.Birdwhiatell, E.Lanning, H.R.Ulmer and L.L.Quill.
 29. Jones W.M., Wise H.E. The stereochemistry and reaction path of borohydride reductions of 4-t-butylcyclohexanone in diglime // J. Amer. Chem. Soc. 1962. Vol.84. N 6. P.997-1001.

30. Коноплев В.Н., Силина Т.А., Сизарева А.С. Изотермы растворимости систем $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2\text{-LiBH}_4^-$ диглим и $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2\text{-NaBH}_4^-$ диглим при 20°C // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. №3. С.769-771.
31. Мальцева Н.Н., Кедрова Н.С., Сизарева А.С., Коноплев В.Н. Растворимость боро- и алюмогидридов лития в диглиме // Журн. неорган. химии 1991. Т. 36. №1. С.69-71.
32. Brown H.C., Mead E.J., Tierney P.A. The reaction of sodium hydride with methyl borate in solvents: Convenient procedures for the synthesis of sodium borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1957. Vol.79. N 20. P.5400-5404.
33. Banus M.D., Bragdon R.W., Hinckly A.A. Potassium, rubidium and caesium borohydrides // J. Amer. Chem. Soc. 1954. Vol.76. N 14. P.3848-3849.
34. Stockmayer W.H., Reid M.A., Garland G.W. Equivalent conductance of borohydride Ion // J. Phys. Chem. 1961. Vol.65. N 5. P.891-894.
35. Мочалов К.Н., Барабанов В.П., Центовский В.М., Тумашева Н.А. Электропроводности тетрагидридоборатов калия и натрия в диметилформамиде, нитрометане и бутаноле // Журн. общ. химии. 1971. Т. 41. №12. С.2612-2614.
36. Parry R.W., Kodama G., Schultz G. Molecular weight measurements in liquid ammonia: The molecular weights of the methylamine - boranes, the "diammoniates of diborane" ammonia-boron trifluoride and other substances // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol.80. N 1. P.24-27.
37. Семененко К.Н., Ильина Т.С. Определение энтальпии образования иона BH_4^- в бесконечно разбавленном водном растворе // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. №1. С.7-17.
38. Gunn S.R., Green L.G. The heat of solution of sodium borohydride and the entropy of borohydride ion // J. Amer. Chem. Soc. 1955, Vol.77. N 22. P.6197-6198.
39. Johnson W.H., Schumm R.H., Wilson I.H., Prosen E.J. Heats of hydrolysis and formation of potassium borohydride // J. Res. Nat. Bur. Std. 1961. Vol.65A. N 1. P.97-99.
40. Брейцис В.Б. Изучение некоторых водно-солевых систем с борогидридом натрия // Дисс. канд. хим. наук. Рига, 1962. 240 с.
41. Stockmayer W.H., Rice D.F., Stephenson C.C. Thermodynamic properties of sodium borohydride and aqueous borohydride ion // J. Amer. Chem. Soc. 1955. Vol.77. N 7. P.1980-1983.
42. Михеева В.И., Брейцис В.Б. Изотерма растворимости борогидрида натрия и гидроксида натрия в воде при 0°C // Докл. АН СССР. 1960. Т. 131. №6. С.1249-1250.
43. Михеева В.И., Брейцис В.Б. Изотермы растворимости при 0°C в тройных системах $\text{NaBH}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ и $\text{NaBH}_4\text{-NaBr-H}_2\text{O}$ // Докл. АН СССР. 1961. Т. 135. №5. С.1093-1095.
44. Михеева В.И., Брейцис В.Б. Равновесие в системе $\text{NaBH}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1961. Т. 150. №1. С.115.

45. Михеева В.И., Брейцис В.Б. Равновесие в системе $\text{NaBH}_4 - \text{NaBr} - \text{H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим. 1965. Т. 150. №3. С.283-287.
46. Лукьянова Е.Н., Кохова В.Ф. Изотерма растворимости в системе $\text{NaBH}_4\text{-NaOH-NaCl-H}_2\text{O}$ при 25°C // Журн. неорган. химии. 1963. Т. 3. №1. С.218-225.
47. Запольский С.В., Михеева В.И. Растворимость в системах $\text{KBH}_4\text{-KCl-H}_2\text{O}$ и $\text{KBH}_4\text{-KBr-H}_2\text{O}$ при 0 и 20°C // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12. №8. С.2225-2228.
48. Кохова В.Ф., Михеева В.И. Система $\text{K}^+, \text{Na}^+/\text{BH}_4^-, \text{OH}^- - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C // Журн. неорган. химии. 1967. Т.12. №11. С.3141-3146.
- 48а. Бурлакова А.Г. Изучение растворимости борогидрида натрия в водных растворах аммиака // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. №2. С.237-239.
49. Михеева В.И., Архипов С.М. Борогидриды рубидия и цезия // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. №7. С.1506-1514.
50. Гейлорд Н. Восстановление комплексными гидридами металлов. М.:ИЛ, 1959. 912 с.
51. Davis R.M., Gottbrath J.A. Boron hydrides. Y. Methanolysis of sodium borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1962. Vol.84. N 4. P.895-898.
52. Жигач А.Ф., Стасиневич Л.С. Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. 676 с.
53. Кравченко О.В., Кравченко С.Е., Семененко К.Н. Аммиакаты борогидридов металлов // Журн. общ. химии. 1990. Т.60. №12. С.2641-2659.
54. Emery A.R., Teylor R.C. Raman spectroscopy in liquid ammonia solutions. Vibrational frequencies and force constants for isotopic species of the borohydride ion having tetrahedral symmetry // J. Chem. Phys. 1958. Vol.28. N 6. P.1029-1032.
55. Wiberg E., Jahn A. Uber Atherate und Aminate von Hydriden und Doppelhydriden. Y. Zur Kenntnis von Trimethylaminaten des Lithiumboranats LiBH_4 // Ztschr. Naturforsch. 1956. Bd.11b. Nr.2. S.489-490.
56. Dilts J.A., Ashby E.C. The composition of complex metal hydrides in polar solvents. 1. Tertiary amines // Inorg. Chem. 1970. Vol.9. N 4. P.855-862.
57. Мальцева Н.Н., Голованова А.И., Кузнецов Н.Т., Минаева Н.А. Комплексы тетрагидроалюмината и тетрагидробората лития с триэтилендиамином // Координац. химия. 1992. Т. 18. №5. С.461-465.
58. Tieckelman H., Mattern J.A., Garner W. The behaviour of sodium borohydride and boron trifluoride in the lower aliphatic amides // Nucl. Sci. Absbr. 1955. Vol.9. P.339.
59. Мальцева Н.Н., Шевченко Ю.Н., Голованова А.И. Синтез и свойства комплекса борогидрида лития с тетраметилциклом // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. №7. С.1752-1754.
60. Мальцева Н.Н., Голованова А.И., Минаева Н.А. Комплексные соединения хлорида и гидрида алюминия, боро- и алюмогидрида лития с циклическим аммином // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. №2. С.248-251.
61. Коноплев В.Н., Силина Т.А., Сизарева А.С. Комплексные соединения тетрагидроборатов лития и магния с кислородсодержащими макроциклическими лигандами

// Координац. химия. 1992. Т. 18. №5. С.451-455.

62. Горбунов А.И., Кулешова О.Д. Исследование пиридиновых комплексов диборана, дихлорборана и борогидрида лития методом кулонометрического титрования // Журн. неорган. химии. 1979. Т.24. №7. С.1821-1626.
63. Кулешова О.Д., Никитин В.С., Горбунов А.И. Исследование стабильности пиридинового комплекса борогидрида лития методом инфракрасной спектроскопии // Журн. неорган. химии. 1981. Т.26. №1. С.269-271.
64. Wiberg E., Noth H., Uson R. Uber Atherate und Aminate von Hydriden und Doppelhydriden. VI. Zur Kenntnis von Atheraten des Lithiumboranats LiBH_4 // Ztschr. Naturforsch. 1956. Bd.11b. Nr.2. S.490-491.
65. Burns J.J., Schaeffer G.W. Etherates of lithium borohydride. III. The system lithium borohydride - diisopropyl ether // J. Phys. Chem. 1958. Vol.62. N 2. P.380-381.
66. Noth H. Anorganische Reactionen der Alkaliborane // Angew. Chem. 1961. Bd.73. Nr.11. S.371-383.
67. Семененко К.Н., Шапиро Н.А., Лавут Е.А., Булычев Б.М. Изучение растворимости в системе LiBH_4 - $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ - $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ // Вест. МГУ. Сер. хим. 1973. №6. С.662-665.
68. Сигалова С.В., Ромм И.П., Гурьянова Е.Н. и др. Состояние алюмогидрида и борогидрида лития в диэтиловом эфире // Журн. общ. химии. 1989. Т.59. №2. С.348-355.
69. Михеева В.И., Сизарева А.С. Растворимость в системе NaBH_4 - LiBH_4 - ТГФ при 20°C // Журн. неорган. химии. 1977. Т.22. №3. С.874-875.
70. Adams R.M. Preparation of diborane // Borox to boranes. Adv. in Chem. Ser. Amer. Chem. Soc. Appl. Publ. 1961. N 32. P.60-68.
71. Шевченко Ю.Н., Яцимирский К.Б., Минков С.А. Комплексные соединения макроциклических полиэфиров с гидридоборатами щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. №7. С.1705-1711.
72. Brown W.G., Kaplan L., Wilzbach K.E. Exchange of hydrogen gas with lithium and sodium borohydrides // J. Amer. Chem. Soc. 1952. Vol.74. N 6. P.1343-1344.
73. Smith N.H., Wilzbach K.E., Brown W.G. The synthesis of tritium- labelled methyl iodine and acriflavine // J. Amer. Chem. Soc. 1956. Vol.77. N 4. P.1033-1035.
74. Mesmer R.E., Jolly W.L. The exchange of deuterium with solid potassium hydroborate // J. Amer. Chem. Soc. 1962. Vol.84. N 11. P.2039-2042.
75. Davis R.E., Kibbi C.L., Swein C.C. An inverse hydrogen isotope effect in the hydrolysis of sodium borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1960. Vol.82. N 22. P.5950-5951.
76. Jolle W.L., Mesmer R.E. Exchange of hydrogen between water and the hydroborate ion // J. Amer. Chem. Soc. 1961. Vol.83. N 21. P.4470-4471.
77. Olah G.A., Westerman R.W., Mo Y.K., Klopman G. Electrophilic reactions at single bonds. 7. Hydrogen-deuterium exchange accompanying protolysis (deuterolysis) of the borohydride and aluminium hydride anions with anhydrous strong acids. The interme-

- diacy of pentahydroboron (BH_5) and pentahydroaluminium (AlH_5) and their structural relationship with the methanium ion (CH_5^+) // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol.94. N 22. P.7859-7862.
78. Willem R. Possible mechanisms of the reaction between tetrahydroborate and hydrogen ions: A permutational analysis // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979. N 1. P.33-40.
 79. Ostroff A.G., Sanderson R.T. Oxidation and thermal decomposition of sodium and potassium borohydrides // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1957. Vol.4. N 3/4. P.230-231.
 80. Kollonitsch J. A new glass of the complex hydrides // Nature. 1961. Vol.189. N 4769. P.1005-1006.
 81. Schrauzer G.H., Schlesinger G., Doemeny P.A. Chemical evolution of a nitrogenase model. III. The reaction of nitrogen to ammonia // J. Amer. Chem. Soc. 1971. Vol.93. N 7. P.1803-1804.
 82. Noth H., Mikulaschek G. Uber die Einwirkung von Schwefel auf Alkaliborane // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1961. Bd.311. Nr.2. S.241-248.
 83. Стерлядкина З.К., Крюкова О.Н., Михеева В.И. О реакции борогидрида натрия с серой // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. №3. С.583-587.
 84. Cabana A., Brault J., Lalancette J.M. The vibrational spectra of organic orthothioborates // Spectrochim. Acta. 1966. Vol.22. N 3. P.377-380.
 85. Lalancette J.M., Freche A., Monteux R. Reductions with sulfurated borohydrides. 1. Preparation of sulfurated borohydrides // Can. J. Chem. 1968. Vol.46. N 18. P.2754-2757.
 86. Стерлядкина З.К., Крюкова О.Н., Михеева В.И. О реакции борогидрида калия с серой // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. №1. С.10-17.
 87. Klanberg F., Kohlschutter H.W. Die Reaktion von Lithium- und Natriumborohydrid mit Brom, Jod und Jodwasserstoff // Chem. Ber. 1961. Bd.94. Nr.3. S.786-789.
 88. Волков В.В., Мякишев К.Г., Горбачева И.И. Синтез диборана (б) механоактивацией смесей тетрагидроборатов щелочных металлов с иодом и хлоридом олова(II) // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1983. №12 (372). Вып.5. С.79-85.
 89. Мякишев К.Г., Горбачева И.И., Волков В.В. О взаимодействии тетрагидроборатов щелочных металлов с иодом // Журн. неорган. химии. 1984. Т.29. №4. С.912-916.
 90. Schumb W.C., Gamble E.L., Banus M.D. Lower iodine of boron // J. Amer. Chem. Soc. 1949. Vol.71. N 8. P.3225-3229.
 91. Мочалов К.Н., Гильманшин Г. Г., Гиниятуллин Н.Г., Половняк В.К. Взаимодействие тетрагидридобората натрия с элементарным иодом // Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та. Казань, 1959. Т. 40. №1. С.143-149.
 92. Renner T.H., Herstellung von Borjodid // Angew. Chem. 1957. Bd.69. Nr. 13/14. S.478.
 93. Briggs A.G., Sinmons R.E. The preparation of very pure boron iodide // Naturwissenschaften. 1990. Bd.77. Nr.12. S.595-597.
 94. Freeguard G.F., Long L.H. Improved preparation of diborane // Chem. Ind. 1965. Vol.11. P.471.

95. Nainan K.C., Ryschkewitsch G.A. A new synthesis of $B_3H_8^-$ ion // J. Inorg. and Nucl. Chem. Lett. 1970. Vol.6. N 4. P.765-766.
96. Ellis I.A., Gaines D.F., Schaeffer R. A convenient preparation of $B_{12}H_{12}^{2-}$ salts // J. Amer. Chem. Soc. 1963. Vol.85. N 9. P.3885.
97. Long L.H., Freeguard G.F. Preparation of organic halides by the borohydride method // Chem. and Industry. 1965. Vol.11. P.223-224.
98. Хаин В.С., Валькова В.П. О новом способе получения и некоторых свойствах трииодида бора // V Коми республиканская молодежная научная конференция. Тез. докл.: Сыктывкар, АН СССР. 1972. С.112.
99. Хаин В.С., Валькова В.П. Иодиметрическое определение тетрагидридоборатов в среде диметилформаида // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. №4. С.812-813.
100. Хаин В.С., Валькова В.П., Котелевец Е.С. Взаимодействие тетрагидридобората натрия с иодом в среде диметилформаида // Журн. неорган. химии. 1977. Т.22. №2. С.338-342.
101. Хаин В.С., Валькова В.П. О некоторых особенностях протекания реакции I_2 с BH_4^- - ионом в диметилформаида // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. №4. С.961-962.
102. Klanberg F. Komplexe - Bor - Pseudohalogenide // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1962. Bd.316. Nr.3-4. S.197-207.
103. Klanberg F. Complex pseudohalides of boron and aluminium // Proc. Chem. Soc. 1961. N 6. P.203-204.
104. Burr J.G., Brown W.G., Heller H.E. The reduction of carbon dioxide to formic acid // J. Amer. Chem. Soc. 1950. Vol.72. N 6. P.2560-2562.
105. Wartik T., Pearson R.K. A new type of substituted borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1955. Vol.77. N 4. P.1075.
106. Burg J., Brown W., Heller H. The reduction of carbon dioxide to formic acid // J. Amer. Chem. Soc. 1950. Vol.72. N 6. P.2560-2562.
107. Wartik T., Pearson R.K. Reactions of carbon dioxide with sodium and lithium borohydrides // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1958. Vol.7. N 3. P.404-414.
108. Romain P., Merland R., Mesnard R. Le borohydrure de potassium son emploi par vole seche en analyse minerale qualitative //Bull. Soc. Chim. France. 1954. N 10. P.1298-1303.
109. Мочалов К.Н., Кондратьев С.Н., Благовещенская Г.И., Сидорова Е.Е. Получение чистой трехокси селена и некоторые ее свойства // Докл. АН СССР. 1966. Т. 167. №2. С.361-364.
110. Хаин В.С. Восстановление TeO_2 тетрагидридоборатом калия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т.20. №15. С.1997-2000.
111. А.с. 969769 (СССР), МКИ С 22 В 51/00. Способ извлечения теллура из растворов / В.С.Хаин, А.А.Волков. Опубл. БИ. 1982. №40.
112. Андреев Ф.И., Цивилев Р.П., Хаин В.С. Взаимодействие V_2O_5 с $NaBH_4$ (KBH_4)

- при нагревании // Журн. неорган. химии, 1978. Т.23. №10. С.2847-2849.
113. Алексеева Л.С., Мальцева Н.Н., Стерлядкина З.К., Михеева В.И. Реакции борогидридов щелочных металлов с окисью хрома при нагревании // Журн. неорган. химии. 1975. Т.20. №9. С.2339-2342.
 114. Алексеева Л.С., Стерлядкина З.К., Михеева В.И. Взаимодействие окислов молибдена и вольфрама с борогидридом калия при нагревании // Журн. неорган. химии. 1975. Т.21. №1. С.277-278.
 115. А.с. 516467 (СССР), МКИ В 22 F 9/00. Способ получения металлических порошков / З.К.Стерлядкина, Н.Н.Мальцева, Л.С.Алексеева и др. Оpubл. БИ. 1976. №21.
 116. Алексеева Л.С. Исследование реакций борогидридов щелочных металлов с некоторыми соединениями переходных элементов VI группы // Автореф.... канд. хим. наук. М: ИОНХ АН СССР, 1977. 14 с.
 117. Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М.: Наука, 1975. 272 с.
 118. Михеева В.И., Кузнецов В.А. Стехиометрия реакции гидридобората натрия с его гидроокисью // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. №5. С.1212-1217.
 119. Кузнецов В.А., Михеева В.И. Диаграмма плавкости NaBH_4 - NaOH // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. №6. С.1658-1662.
 120. Михеева В.И., Брейцис В.Б., Кузнецов В.А., Крюкова О.Н. Реакция гидридобората натрия с гидроокисью натрия // Докл. АН СССР. 1969. Т. 187. №1. С.103-105.
 121. Михеева В.И., Селивохина М.С., Крюкова О.Н. Диаграмма плавкости в системе гидрат окиси калия - борогидрид калия // Журн. неорган. химии. 1962. Т.7. №7. С.1622-1627.
 122. Pat. 3.032.299 (USA). Preparation of metal III-VIII group borides / R.M.Hoke.
 123. Волков В.В., Мякишев К.Г. Взаимодействие гидроборат - анионов с жидким фтористым водородом // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1973. №4. Вып.2. С.41-46.
 124. Brown H.C., Schlesinger H.I., Sheft I., Ritter D.M. Addition compounds of alkali metal hydrides. Sodium trimethoxyborohydride and related compounds // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol.75. N 1. P.192-195.
 125. Wittig G., Raff P. Darstellung von Lithium-monocyano-borhydrid // Ztschr. Naturforsch. 1951. Bd.6b. Nr.4. S.225-226.
 126. Wiberg E., Michand H. Zur Kenntnis einer atherloslichen Lithiumborazids $\text{LiB}(\text{NH}_3)_4$ // Ztschr. Naturforsch. 1954. Bd.9b. Nr.7. S.499.
 127. Schaeffer G.W., Schaeffer R., Schlesinger H.I. The preparation of borazole and its reactions with boron halides // J. Amer. Chem. Soc. 1951. Vol.73. N 4. P.1612-1614.
 128. Михеева В.И., Маркина В.Ю. О синтезе боразола реакцией борогидрида лития с хлористым аммонием // Журн. неорган. химии. 1956. Т. 1. №15. С.2700-2707.
 129. Волков В.В., Багрянцев Г.И., Мякишев К.Г. Синтез боразина реакцией борогидрида натрия с хлористым аммонием // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. №11.

C.2902-2906.

130. Emeleus H.J., Videla G.J. Use of cobalt catalyst in the preparation of borazole and its derivatives // J. Chem. Soc. 1959. N 3. P.1306-1307.
131. Волков В.В., Мякишев Н.Г., Багрянцев Г.Н. и др. Исследования в области химии гидридов бора и их производных // Фундаментальные исследования. Хим. науки. Новосибирск: Наука, 1977. С.141-149.
132. Волков В.В., Мякишев К.Г. Механохимические способы синтеза производных гидридов бора // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1979. №7. Вып.3. С.6-9.
133. Волков В.В., Пухов А.А., Мякишев К. Г. Получение боразина реакцией тетрагидробората натрия с хлоридом аммония после предварительной механической активации реакционной смеси // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1933. №7. Вып.3. С.116-123.
134. Волков В.В., Мякишев К.Г. Механохимический синтез азотсодержащих производных гидридов бора // В кн. Механохимический синтез в неорганической химии. Новосибирск: Наука, 1991. С.153-165.
135. Мякишев К.Г. Механохимический синтез в химии гидридов бора // Автореф.... докт. хим. наук. Новосибирск: Ин-т неорг. химии СО РАН, 1993. 35 с.
136. Faust J.P. Tetraborane, a review borox to boranes // Adv. in Chem. Ser. Amer. Chem. Soc. 1961. P.69-77.
137. Нуденцу Н., Даусон Дж. Химия боразотных соединений. М.: Мир, 1968. 238 с.
138. Noth H., Reyer H. Darstellung und Eigenschaften der Alkylaminborane $R_{3-n}H_nN \cdot BH_3$ // Chem. Ber. 1960. Bd.93. Nr.4. S.928-938.
139. Хайош А. Комплексные гидриды в органической химии. Л.: Химия, 1971. 624 с.
140. Buchner W., Niederpurm H. Sodium borohydride and amine - boranes commercially important reducing agents // Pure and Appl. Chem. Pergamon Press. 1977. Vol.49. N 4. P.733-737
141. Bilman I.H., Mc. Dowell J.W. Reduction of schift bases. III. Reduction with dimethylamine borane // J. Org. Chem. 1961.Vol.26. N 5. P.1437-1440.
142. Schaeffer G.W., Anderson E.R. The preparation of trimethylamine- borine, N-trimethylborazole and N- dimethylaminoborine // J. Amer. Chem. Soc. 1949. Vol.71. N 6. P.2143-2145.
143. Pat. 3.037.985 (USA). Process for the production of amine boranes / K.Lang, F.Schubert.
144. Kovar R.A., Valdvogle G.G. Dialkylaminohydridophenoxyboranes. Convenient preparation and studies of intermolecular boron -nitrogen bonding // Inorg. Chem. 1975. Vol.14. N 9. P.2239-2243.
145. А.с. 524800 (СССР). МКИ С 07 F 5/02. Способ получения алкиламинборанов / Г.И.Багрянцев, В.В.Волков, К.Г. Мякишев. Опубл. Б.И. 1976. №30.
146. Мякишев К.Г., Горбачева И.И., Волков В.В., Ястребов С.И. Механохимический способ синтеза гидразин-бис-борана и триметиламин-борана // Изв. СО АН

- СССР. Сер. хим. н. 1979. №7. Вып.3. С.10-14.
147. Волков В.В., Мякишев К.Г., Трофимова Т.Н. Механохимический синтез и физико-химическое исследование диэтиламинборана // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1982. №7. вып.3. С.45-50.
148. Мякишев К.Г., Волков В.В. Синтез и свойства диметиламинборана // VI Всесоюзное совещание по химии и технологии неорганических соединений бора: Тез. докл. Рига: АН СССР, 1987. С.139.
149. Волков В.В., Мякишев К.Г., Емельянова Е.Н. Механохимический синтез и физико-химическое изучение диметиламинборана // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1986. вып.5. С.81-85.
150. Волков В.В., Мякишев К.Г. Синтез и термические превращения метиламинборана // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1988. №17. вып.5. С.140-145.
151. Мякишев К.Г., Волков В.В. Вибрационная мельница-активатор механохимических реакций // Препринт 89-12. 1989. Новосибирск: Ин-т неорг. химии СО АН СССР. 42 с.
152. Волков В.В., Мякишев К.Г. Механохимический синтез и физико-химические свойства триметиламинборана и триэтиламинборана // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1989. вып.1. С.23-28.
153. Goubeau J., Schreider H. Borin-Anlagerungsverbindungen des Ethylendiamins // Chem. Ber. 1961. Bd.94. Nr.4. S.816-821.
154. Kelly H.C., Edwards J.O. Evidence for the open chain structure ethane 1,2-diamineborane // Inorg. Chem. 1963. Vol.2. N 1. P. 226-227.
155. А.с. 491640 (СССР). МКИ С 07 f 5/02. Способ получения пиридинборана / Г.И.Багрянцев, В.В.Волков, К.Г.Мякишев. Опубл. Б.И. 1975. №5.
156. Волков В.В., Мякишев К.Г., Климова О.А. Механохимический синтез и физико-химическое исследование пиридинборана // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1984. №15. Вып.5. С.26-30.
157. Волков В.В., Мякишев Н.Г., Воронина Г.С. и др. Синтез и свойства ди-н-бутиламин-борана // Сиб. хим. журнал. 1991. №3. С.135-139.
- 157a. Pat. 3.166.376 (USA). Process for making hydrazine diborane / J.A. Brown
158. Волков В.В., Мякишев К.Г., Усуболиева Г.Э. Синтез и физико-химические свойства трибензиламинборана // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1988. Вып.1. С.51-54.
- 158a. Pat. 3.166.377 (USA). Preparation of hydrazine boranes / J.A. Brown .
159. Мякишев К.Г., Горбачева И.И., Волков В.В. О синтезе и физико-химических свойствах гидразин-бис-борана // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1980. №14. Вып.6. С.33-39.
160. Gunderloy F.C. Reactions of the borohydride group with the proton donors hydroxylammonium, methoxyammonium, and hydraziniummagnesium ions // Inorg. Chem. 1963. Vol.2. N 1. P.221-222.

161. Девярых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 206 с.
162. Кулаков С.И., Соколов Е.Б., Фролов И.А. Метод получения гидридов YА группы восстановлением AsCl_3 борогидридом натрия // Тр. Моск. ин-та электрон. техники. Хим.-технол. сер. 1975. №21. С.94-96.
163. Фролов И.Д., Кулаков С.И., Якуш Г.М. Восстановление хлоридов элементов IY-YA групп тетрагидридоборатом натрия // Журн. прикл. химии. 1977. Т.50. №11. С.2561-2562.
164. Wiberg E. Modritzer K. Uber die Hydrierung von Halogenverbindungen der 5. Hauptgruppe. 1. Zur Frage der Existenz eines Phosphor(Y)-Wasserstoffs PH_5 // Ztschr. Naturforsch. 1956. Bd.11b. Nr.9. S.747-748.
165. Wiberg E., Modritzer K. Uber die Hydrierung von Halogenverbindungen der 5. Hauptgruppe. II. Zur Frage der Existenz eines Antimon(Y)-Wasserstoffs SbH_5 // Ztschr. Naturforsch. 1956. Bd.11b. Nr.9. S.748-749.
166. Noth H., Vetter H.J. Zur Kenntnis von Dimethylaminophosphan -Boranen, $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}_n\text{X}\cdot\text{BH}_3$ // Chem. Ber. 1963. Bd.96. Nr.5. S.1298-1307.
167. Mruthyunjaya H.C., Shah A.R., Murthy A.H.V. Potentiometric studies on the reaction between sulphur monochloride and sodium tetrahydroborate // Curr. Sci. 1972. Vol.41. N 14. P.518-519.
168. Klingen T.J. The reaction of copper(II) chloride with lithium borohydride // Inorg. Chem. 1964. Vol.3. N 7. P.1058-1059.
169. Stewart A.C., Schaeffer J.W. The reaction of cobalt(II) bromide with lithium borohydride and lithium alumohydride // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1956. Vol.3. N 3/4. P.194-197.
170. Волков В.В., Мякишев К. Г., Горбачева И.И. О взаимодействии тетрагидроборатов щелочных металлов с галогенидами меди(I) // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. №7. С.1665-1668.
171. Мякишев К.Г., Горбачева И.И., Потапова О.Г., Волков В.В. О взаимодействии хлорида цинка с тетрагидроборатами щелочных металлов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1989. Вып.4. С.50-55.
172. Pulham C.R., Brain P.T., Downs A.J. et al. Galloborane, $\text{H}_2\text{Ga}(\mu\text{-H})_2\text{BH}_2$: synthesis, properties, and structure of the gaseous molecule as determined by electron diffraction // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990. N 2. P.177-178.
173. Волков В.В., Мякишев К.Г., Соломатина Л.Я., Воронина Г.С. Механохимический синтез диборана (6) из тетрафтор- и тетрагидроборатов щелочных металлов // Координац. химия. 1992. Т. 18. №5. С.497-502.
174. Elliott J.R., Boldebuck E.M., Roedel G.F. Preparation of diborane from lithium hydride and boron trihalides ether complexes // J. Amer. Chem. Soc. 1952. Vol.74. N 20. P.5047-5052.
175. Мякишев К.Г., Волков В.В. Механоактивируемые реакции галогенидов свин-

- ца(II) с тетрагидроборатами щелочных металлов // Сиб. химич. журнал. 1991. №2. С.144-150.
- 175а. Волков В.В., Мякишев К.Г. О механохимических реакциях тетраиодида германия с тетрагидроборатами щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. №10. С.1616-1619.
176. Jeffers W. Preparation of diborane // Chem. and Industry. 1961. Vol.7. P.431-432.
177. Pat. 853.727 (Gr.Brit.). A process for the production of boron hydrides / W.Jeffers.
178. Волков В.В., Мякишев К.Г., Горбачева И.И. О механохимической реакции тетрагидридоборатов щелочных металлов с двуххлористым оловом // Изв. АН СССР. Сер. хим. н. 1983. №5. С.1442-1445.
179. Schaeffer G.W., Roscoe J.S., Stewart A.C. The reduction of iron(III) chloride with lithium aluminohydride and lithium borohydride: iron(II) borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1956. Vol.78. N 4. P.729-733.
180. Стерлядкина З.К., Мальцева Н.Н., Крюкова О.Н., Михеева В.И. Взаимодействие борогидрида натрия с хлоридом никеля при нагревании // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 11. №5. С.281-282.
181. Стерлядкина З.К., Алексеева Л.С., Мальцева Н.Н. Взаимодействие борогидрида натрия с хлоридом кобальта при нагревании // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. №1. С.260-262.
182. Стерлядкина З.К., Алексеева Л.С., Михеева В.И. О реакции треххлористого хрома с гидридоборатом натрия // Журн. неорган. химии. 1969. Т. 14. №10. С.2677-2682.
183. Алексеева Л.С., Покровский Б.М., Мальцева Н.Н. и др. Взаимодействие борогидрида калия с хлоридом молибдена при нагревании // Журн. неорган. химии. 1977. Т.22. №6. С.1695-1697.
184. Самсонов Г.З., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 374 с.
185. Франгулян Г.Д., Мальцева Н.Н., Стерлядкина З.К., Полковников Б.Д. О природе "никельборидного" катализатора // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. №10. С.2162-2166.
186. Стерлядкина З.К., Мальцева Н.Н., Франгулян Г.Д. и др. О катализаторах, получаемых восстановлением солей металлов УШ группы борогидридом натрия // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. №6. С.1240-1245.
187. Мальцева Н.Н. Взаимодействие борогидридов щелочных металлов с хлоридами переходных металлов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. №9. С.1718-1721.
188. Волков В.В., Горбачева И.И., Мякишев К.Г. О взаимодействии трихлорида хрома с тетрагидроборатами щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. №3. С.593-597.
189. Феднева Е.М., Герасимова И.Э., Алпатова В.И. Изучение реакции окситрихлори-

- да ниобия с гидридоборатом калия // Журн. неорган. химии. 1970. Т.6. №10. С.1980-1983.
190. Хаин В.С., Валькова В.П. Взаимодействие хлорида палладия(II) с тетрагидридоборатом натрия в среде диметилформамида // Журн. неорган. химии. 1978. Т.23. №4. С.1117-1119.
 191. Хаин В.С., Валькова В.П. Изучение взаимодействия NaBH_4 с $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в диметилформамиде // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. №5. С.1235-1238.
 192. Schlesinger H.I., Brown H.C., Hyde E.R. The preparation of other borohydrides by metathetical reactions, utilising the alkali metal borohydrides // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol.75. N 1. P.209-215.
 193. Pat. 2.599.203 (USA). Preparation of aluminium borohydride / H.I.Schlesinger, H.C.Brown.
 194. Kollonitsch J., Fuchs O., Gabor V. New and known complex borohydrides and some of their applications in organic syntheses // Nature. 1954. Vol.173. N 1. P.125-126.
 195. Мочалов К.Н., Богоносцев А.С., Шифрин Х.В. Борогидриды - новые реагенты в аналитической химии. Сообщение 2. Получение чистых борогидридов натрия и калия // Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та. 1959. №26. С.140-144.
 196. Pat. 2.829.946 (USA). Lithium borohydride / G.L.Gunningham, J.M.Bryant.
 197. Kollonitsch J., Fuchs O., Gabor V. Alkaline earth borohydrides and their application in organic syntheses // Nature. 1955. Vol.175. N 2. P.346.
 198. Михеева В.И., Коноплев В.Н. Реакция борогидрида натрия с безводным хлористым магнием в среде N,N - диметилформамида // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. №9. С.2108-2113.
 199. Коноплев В.Н. Синтез борогидрида магния // Журн. неорган. химии. 1980. Т.25. №7. С.1737-1740.
 200. Семененко К.Н., Шилкин С.П., Полякова В.Б. Синтез и строение аммиакатов борогидридов бериллия и магния // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. №4. С.735-738.
 201. Dilts J.A., Ashby E.C. The composition of complex metal hydrides in polar solvents // Inorg. Chem. 1970. Vol.9. N 4.P.855-862.
 202. Plesek J., Hermanek S. Chemistry of boranes. 4. On preparation, properties, and behaviour towards lewis bases of magnesium borohydride // Coll. Czech. Chem. Comm. 1966. Vol.31. P.3845-3858.
 203. Schultz D.R., Parry R.W. Chemical evidence for the structure of the "diammoniate of diborane". 1. Evidence for the borohydride ion and for the dihydro-diammineboron(III) cation // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol.80. N 1. P.4-8.
 204. Михеева В.И., Титов Л.В. О борогидриде кальция // Журн. неорган. химии. 1964. Т.9. №4. С.739-793.
 205. Титов Л.В. Синтез борогидрида кальция // Докл. АН СССР. 1964. Т. 154. №3. С.654-656.

206. Михеева В.И., Толмачева Л.Н. Борогидрид стронция // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. №6. С.1703-1705.
207. Михеева В.И., Толмачева Л.Н. Синтез гидридобората бария // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. №5. С.1222-1224.
208. Коноплев В.Н., Силина Т.А., Сизарева А.С. Использование механоактивации при синтезе обменными реакциями // Координац. химия. 1992. Т. 18. №5. С.508-510.
209. Мальцева Н.Н., Мякишев К.Г., Саидов Б.Н. и др. Синтез борогидрида цинка и его производных механоактивацией смесей борогидридов щелочных металлов с хлоридом цинка // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. №6. С.1430-1434.
210. Мальцева Н.Н., Голованова А.И., Кедрова Н.С., Минаева Н.А. Механохимический синтез гидридных соединений алюминия и цинка // В кн. Механохимический синтез в неорганической химии. Новосибирск: Наука, 1991. С.139-148.
211. Мякишев К.Г., Горбачева И.И., Потапова О.Г., Волков В.В. О взаимодействии хлорида цинка с тетрагидроборатами щелочных металлов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1989. Вып.4. С.50-56.
212. Мальцева Н.Н., Голованова А.И., Кедрова Н.С. и др. Реакции солей металлов с гидридами в отсутствие растворителя // В кн. Химия неорганических гидридов. Москва: Наука, 1990. С.107-120.
213. Wiberg E., Henle W. Zur Kenntnis eines atherloslicher Zink-bor-wasserstoffs $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ // Ztschr. Naturforsch. 1952. Bd.7b. Nr.3. S.579-580.
214. Wiberg E., Henle W. Zur Kenntnis eines Cadmium-bor-wasserstoffs $\text{Cd}(\text{BH}_4)_2$ // Ztschr. Naturforsch. 1952. Bd.7b. Nr.3. S.582.
215. Noth H., Wiberg E., Winter L.P. Zur Kenntnis von Solvaten des Zinkboranats // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1969. Bd.370. Nr.5-6. S.209-223.
216. Михеева В.И., Мальцева Н.Н., Алексеева Л.С. Взаимодействие гидридобората калия с хлористым цинком в диэтиловом эфире при 0°C // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. №5. С.1303-1308.
217. Noth H., Wiberg E., Winter L.P. Boranate und Boranato-metallate. III. Boranatozinkate der Alkalimetalle // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1971. Bd.386. Nr.1. S.73-86.
218. Noth H., Winter L.P. Solvate des Cadmiunboranats und Boranatocadmiate // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1972. Bd.389. Nr.3. S.225-231.
219. Мякишев К.Г., Горбачева И.И., Соломатина Л.Н. О механохимических реакциях хлорида кадмия(II) с тетрагидроборатами щелочных металлов // Сиб. хим. журнал. 1992. Вып.5. С.134-140.
220. Hinkamp J.B., Haizda Y. Aluminium borohydride preparation // Ind. Eng. Chem. 1955. Vol.47. P.1560-1562.
221. Pat. 2.913.306 (USA). Method of producing aluminium borohydride / W.H.Schechter.
222. Pat. 2.854.312 (USA). Preparation of aluminium borohydride / J.B.Hinkamp .
223. Fauroux J.C., Teichner S.J. Nouvelle metode de preparation et identification du borohydrure d'aluminium // Bull. Soc. chim. France. 1966. T.9. N 9. P.3014-3016.

- 223a. James B.D., Nanda R.K., Wallbridge M.G.H. Spectroscopic studies of borohydride derivatives of zirconium // *J. Chem. Soc (A)*. 1966. N 2. P.182-184.
224. Кравченко О.В., Кравченко С.Е., Полякова В.Б., Семененко К.Н. Синтез и строение тетрагидрофуранатов борогидридов лантана, иттрия и скандия // *Координац. химия*. 1980. Т.5. №1. С.76-80.
225. Мирсаидов У., Дымова Т.Н. Борогидриды переходных металлов. Душанбе: Дониш, 1985. 122 с.
226. Хикматов М. Синтез и физико-химические свойства тетрагидроборатов и дикарболлилов редкоземельных металлов / Автореф... канд. хим. наук. Душанбе: Ин-т химии АН Тадж. ССР, 1987. 20 с.
227. Махаев В.Д., Борисов А.П., Тарасов Б.П., Семененко К.Н. Синтез и физико-химические свойства анионных борогидридных комплексов РЗЭ цериевой группы // *Журн. неорган. химии*. 1981. Т.26. №10. С.2645-2651.
228. Мирсаидов У.М., Курбонбеков А., Хикматов И. Получение и некоторые свойства борогидридов лантана и церия // *Журн. неорган. химии*. 1982. Т.27. №9. С.2436-2439.
229. Махаев В.Д., Борисов А.П., Лобковский Э.Б. Борогидридные комплексы скандия и иттрия, сольватированные диметоксиэтаном // *Журн. неорган. химии*. 1984. Т.29. №5. С.1160-1163.
230. Алиханова Т.Х. Синтез и физико-химическое исследование молекулярных борогидридных комплексов РЗЭ // Автореф.... канд. хим. наук. Душанбе: Ин-т химии АН Тадж. ССР, 1989. 17 с.
231. Маруфи В.К. Термодинамика молекулярных комплексов борогидридов редкоземельных металлов // Автореф... канд. хим. наук. Душанбе: Ин-т химии АН Тадж. ССР, 1990. 16 с.
232. Борисов А.П., Махаев В.Д. Анионные гидроборатные комплексы переходных металлов // В кн. *Химия неорганических гидридов*. Москва: Наука, 1990. С.82-94.
233. Eheman V.M., Noth H. Metallboranate und Boranatometallate. IV. Boranatokomplexe $M(BH_4)_{4-n}^{n-}$ des Zirkoniums, Hafniums und Thoriums // *Ztschr. anorg. Chem.* 1971. Bd.386. Nr.1. S.87-101.
234. Rietz R.R., Zalkin A., Templeton D.H., Edelstein N.M. Preparation and molecular and crystal structures of uranium(IV) borohydride-dimethyl ether and uranium(IV) borohydride diethyl ether // *Inorg. Chem.* 1978. Vol.17. N 3. P.653-658.
235. Rietz R.R., Edelstein N.M., Ruben H.W., Templeton D.H. Preparation and crystal structure of uranium(IV) borohydride-bis (tetrahydrofuran) // *Inorg. Chem.* 1978. Vol.17. N 3. P.658-660.
236. Moody D.C., Penneman R.A., Salazar K.V. The chemistry of trivalent uranium. 2. Synthesis of UCl_3 (18-crown-6) and $U(BH_4)_3$ (18-crown-6) 1,2 // *Inorg. Chem.* 1979. Vol.18. N 1. P.209-209.
237. Волков В.В., Мякишев К.Г. Синтез тетрагидробората урана(IV) обменной реак-

- цией хлорида урана(IV) с тетрагидроборатами щелочных металлов // Радиохимия. 1976. Т. 18. №4. С.512-513.
238. Волков В.В., Мякишев К.Г. Исследования в области химии тетрагидробората урана // Радиохимия. 1980. Т.22. №5. С.745-749.
239. Hoekstra H.K., Katz J.J, The preparation and properties of the group IV-B metal borohydrides // J. Amer. Chem. Soc. 1949. Vol.71. N 5. P.2488-2492.
240. James B.D., Wallbridge M.G.H. The preparation of derivatives of titanium borohydride // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1966. Vol.28. N 10, P.2456-2457.
241. Reid W.E., Bish J.M., Brenner A. Electrodeposition of metals from organic solutions // J. Electrochem. Soc. 1957. Vol.104. N 1. P.21-29.
242. Волков В.В., Мякишев К.Г. Синтез и исследование свойств тетрагидробората Ti(III) // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1977. №2. Вып.1. С.77-82.
243. А.с. 467035 (СССР). МКИ С 01 g 23/00. Способ получения тетрагидробората титана / В.В.Волков, К.Г.Мякишев, А.Н.Зайцев. Опубл. Б.И. 1975. №14.
244. Noth H., Hartwimmer R. Zur Kenntnis von di-cyclopentadienyltitan(III) - Verbindungen. 1. Das di-cyclopentadienyltitan(III) boranat, $(C_5H_5)_2TiBH_4$ // Chem. Ber. 1960. Bd.93. Nr.11. S.2238-2245.
245. Соловейчик Г.Л., Токарев С.Е., Савченкова А.П. и др. Исследование взаимодействия циклопентдиенилхлоридов титана с борогидридом лития // Координац. химия. 1978. Т. 4. №8. С.1211-1215.
246. Соловейчик Г.Л., Булычев Б.М., Семененко К.Н. Синтез моноциклопентадиенилборогидридов титана(III) // Координац. химия. 1978. Т. 4. №8. С.1216-1222.
247. Булычев Б.М. Синтез и исследование алюмо- и борогидридов бисциклопентадиенилтитана(III) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1973. Т. 14. №9. С.1735-1740.
248. Волков В.В., Мякишев К.Г. Синтез тетрагидробората титана(III) из $TiCl_3$ и $LiBH_4$ // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. №6. С.1429.
249. Волков В.В., Мякишев К.Г. О механохимической реакции синтеза тетрагидробората титана(III) // Сиб. хим. журнал. 1992. №5. С.105-108.
250. Marks T.J., Kolb J.R. Covalent transition metal, lanthanide and actinide tetrahydroborate complexes // Chem. Rev. 1977. Vol.77. N 2. P.263-291.
251. Волков В.В., Мякишев К.Г., Югов С.И. Изучение синтеза тетрагидробората циркония реакцией хлорида циркония с тетрагидроборатом лития // Журн. прикл. химии. 1975. Т. 48. №9. С.2109.
252. Волков В.В., Мякишев К.Г. О реакции синтеза тетрагидроборатов циркония и гафния с применением $NaBH_4$ // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1986 . №411. Вып.4. С.68-72.
253. Волков В.В., Мякишев К.Г. Сравнительное исследование способов синтеза тетрагидроборатов циркония и гафния // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1989. №1. С.16-22.

254. А.с. 109901 (СССР). Способ получения борогидридов гафния и циркония / В.В.Волков, В.А.Григорьев, А.Н.Канев, К.Г.Мякишев. Оpubл. Б.И. 1985. №33. С.238.
255. Волков В.В., Мякишев К.Г. Механохимические синтезы гидроборатов переходных металлов // В кн. Химия неорганических гидридов. Москва: Наука, 1990. С.94-105.
256. Nanda R.K., Wallbridge M.G.H. Dicyclopentadienylzirconium diborohydride // Inorg. Chem. 1964. Vol.3. N 12. P.1798.
257. Davies N., James B.D., Wallbridge M.G.H. Preparation of bis-(π - cyclopentadienyl) hafnium bis-tetrahydroborate, and deuteration studies on group IYa tetrahydroborate systems // J. Chem. Soc. 1969. N 17. P.2601-2604.
258. Adand S.P., Miltani R.K., Jain B.J. Studies on bis (borohydride) derivatives of di- π -cyclopentadienylmolybdenum(YI) and tungsten(YI) // J. Organomet. 1971. Vol.26. N 1. P.115-117.
259. Parry R.W., Schultz D.K., Girardot P.R. The preparation and properties of hexamminecobalt(III) borohydride, hexamminechromium(III) borohydride and ammonium borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol.80. N 1. P.1-3.
260. Титов Л.В., Гаврилова Л.А. Гидридоборат тетраэтиламмония // Журн. неорганической химии. 1970. Т. 15. №11. С.2899-2901.
261. Титов Л.В., Макарова М.Д., Росоловский В.Я. Борогидрид гуанидиния // Докл. АН СССР. 1968. Т. 180. №2. С.381-382.
262. Goubeau J., Richter E. Borinhydrozin und seine Pyrolyseprodukte // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1961. Bd.310. Nr.1. S.123-124.
263. Жигач А.Ф., Захаров В.В., Манелис Г.Б. и др. Исследование кинетики термического разложения гидразинборана // Журн. неорганической химии. 1973. Т. 18. №5. С.1762-1766.
264. Браун Г. Реакции гидридов и борогидридов щелочных металлов с кислотами Льюиса бора и алюминия // В кн. Материалы ХУП Международного конгресса по теоретической и прикладной химии. М.:И.Л., 1963. С.174-191.
265. Pat. 2.533.198 (USA). Edge Finder / S.Lesense.
266. Pat. 1.048.267 (DBP). Verfahren zur Gewinnung von Borohydrid / R.Lang, F.Schubert.
267. Elliott J.R., Boldebuck E.M., Roedel. G.F. Preparation of diborane from lithium hydride and boron trihalide ether complexes // J. Amer. Chem. Soc. 1952. Vol.74. N 20. P.5047-5052.
268. Pat. 2.543.511 (USA). Preparation of diborane / H.I.Schlesinger, H.C.Brown.
269. Pat. 2.983.582 (USA). Production of diborane / C.J.Smith, Y.A.Wood.
270. Schlesinger H.I., Brown H.C., Abraham B. et al. New developments in the chemistry of diborane and the borohydrides. 1.General summary // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol.75. N 1. P.186-191.

271. Михайлов Б.М., Дорохов В.А. Борорганические соединения. Реакции 1,2 - диарилдиборанов с олефиновыми и диеновыми углеводородами // Докл. АН СССР. 1960. Т. 133. №1. С.119-122.
272. Brown H.C., Tierney P.A. The reaction of lewis acids of boron with sodium hydride and borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol.80. N 7. P.1552-1558.
273. Захаркин Л.Н., Маслин Д.Н., Гавриленко В.В. Получение диборана из алюмогидрида лития и галогенидов бора в эфирных и углеводородных средах // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. №1. С.13-19.
274. Brown H.C., Stehle P.F., Tierney P.A. Singly-bridged compounds of the boron halides and boron hydrides // J. Amer. Chem. Soc. 1957. Vol.79. N 8. P.2020-2021.
275. Pat. 3.142.538 (USA). Manufacture of diborane / C.J.Major, I.City.
276. Pat. 3.036.890 (USA). Preparation of diborane / C.D.Good .
277. Pat. 3.019.083 (USA). Process for preparing diborane / J.P.Faust.
278. Dunks C.B., Ordonez K.P. A simplified preparation of $B_{10}H_{14}$ from $NaBH_4$ // J. Amer. Chem. Soc. 1978. Vol.100. N 8. P.2555-2556.
279. Kelly H.C., Marchelli F.R., Ginsto B. The kinetics and mechanism of solvolysis aminoboranes // Inorg, Chem. 1964. Vol.3. N 3. P.431-437.
280. Wiberg E., Evans J., Noth H.I. Darstellung und Eigenschaften des 1,2 Diphenyl-borans $(PhBH_2)_2$ // Ztschr. Naturforsch. 1958. Bd.13b. Nr.4. S.263-264.
281. Pat. 2.992.266 (USA). Preparation of dialkoxyboranes / Mc Elroy A.D., City E., Adams R.M.
282. Pat. 2.961.299 (USA). Production of volatile boranes / Edwards L.J.
283. Pat. 619.690 (Belgium). Procède de preparation du diborane / Schbert F., Horn E.M.
284. Olson W.M., Sanderson R.Ø. The reaction of aluminium chloride with lithium borohydride // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1958. Vol.7. N 2. P.228-231.
285. Михеева В.И., Мальцева Н.Н., Кедрова Н.С., Махова Е.Т. Взаимодействие хлористого алюминия с гидридоборатом лития в среде диэтилового эфира и бензола // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. №6. С.1508-1515.
286. Shore S.G., Parry R.W. Chemical evidence for the structure of the "diammoniate of diborane". III. The reactions of borohydride salts with lithium halides and aluminium chloride // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol.80. N 1. P.12-15.
- 286а. Бакум С.И., Болотина И.В., Кузнецова С.Ф. Изучение взаимодействия борогидридов щелочных металлов с галогенидами алюминия в среде органического растворителя методом ЯМР ^{11}B // Журн. неорган. химии. 1994. Т. 39. №7. С.1173-1183.
287. Gaines D.F., Schaeffer R., Tebbe F. Convenient preparations of solutions containing the triborohydride ion // Inorg. Chem. 1963. Vol.2. N 3. P.526-528.
288. Two C. Boron compounds. 16. Borane anions // Inorg. Synt. 1967. Vol.10. P.81-91.
289. Miller H.C., Miller N.E., Muetterties E.L. Synthesis of polyhedral boranes // J. Amer. Chem. Soc. 1963. Vol.85. N 9. P.3885-3886.

290. Miller N.E., Muetterties E.L. Chemistry of boranes. X. Borane cations, $H_2B (base)_2^+$ // J. Amer. Chem. Soc. 1964. Vol.86. N 6. P.1033-1038.
291. Binder H., Loos H., Dermentzis K. u.a. Neue Chalcogenoborwasserstoff- Anionen mit Adamantanstruktur // Chem. Ber. 1991. Bd.124. Nr.3. S.427-432.
292. Adams R.M., Stedle A.R., Grant J. Convenient preparation of the dodecahydrododecaborate ion // Inorg. Chem. 1964. Vol.3. N 3. P.461-467.
293. Кузнецов Н.Т., Климчук Г.С. Додекагидроклозододекабораты щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. №5. С.1218-1223.
294. Schaeffer R., Tebbe F.N. Formation of $B_{10}H_{15}^-$ as an intermediate in borohydride attack on decaborane-14 // Inorg. Chem. 1964. Vol.3. N 11. P.1638-1640.
295. Aftandilian V.D., Miller H.C., Parshall G.W., Muetterties E.L. Chemistry of boranes. Y. First example of a B_{11} hydride, the $B_{11}H_{14}^-$ anion // Inorg. Chem. 1962. Vol.1. N 4. P.734-737.
296. Miller H.C., Miller N.E., Muetterties E.L. Chemistry of boranes. XX. Syntheses of polyhedral boranes // Inorg. Chem. 1964. Vol.3. N 10. P.1456-1463.
297. Hagenmuller P., Rault M. Sur un borohydrure double de zinc et de potassium // Compt. rend. 1959. T.248. P.2758-2760.
298. Михеева В.И. Мальцева Н.Н., Алексеева Л.С. Взаимодействие гидридобората калия с хлористым цинком в диэтиловом эфире при 0°C // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. №5. С.1303-1308.
299. Мальцева Н.Н., Шейко О.В., Бакулина В.М., Михеева В.И. О двойном гидридоборате цинка и калия // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. №3. С.707-709.
300. Мальцева Н.Н., Кедрова Н.С., Михеева В.И. Взаимодействие хлористого цинка с борогидридами лития и натрия в диэтиловом эфире // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. №7. С.1989-1991.
301. Михеева В.И., Кедрова Н.С., Мальцева Н.Н. Реакция хлорида цинка с борогидридами щелочных металлов в органических растворителях // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. №3. С.512-515.
302. Кедрова Н.С., Мальцева Н.Н. Синтез и свойства борогидридоцинкатов металлов II группы // Журн. неорган. химии. 1977. Т.22. №7. С.1791-1794.
303. Михеева В.И., Мальцева Н.Н., Кедрова Н.С. Синтез и свойства борогидрида цинка и некоторых его производных // Журн. неорган. химии. 1979. Т.24. №2. С.408-413.
304. Кедрова Н.С. Синтез и свойства борогидрида цинка и некоторых его производных // Автореф. ... канд. хим. наук. М: ИОНХ АН СССР, 1981. 18 с.
305. Махаев В.Д., Борисов А.П., Мозгина А.Т. и др. Борогидриды переходных металлов в синтезе комплексных соединений // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. №9. С.1726-1731.
306. Holah D.G., Hughes A.N., Hui B.C., Kan C.T. Production of Ni(I) complexes from reactions between Ni(II) and $NaBH_4$ in the presence of triphenylphosphine and some bi-

- dentate phosphines // Can. J. Chem. 1978. Vol.56. N 19. P.2552-2559.
307. Махаев В.Д., Семененко К.Н. Синтез и свойства борогидридного комплекса ванадия $\text{NaV}(\text{BH}_4)_4 \cdot 3\text{ДМЭ}$ // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. №12. С.2822-2823.
 308. Борисов А.П., Махаев В.Д., Семененко К.Н. Полигидридные комплексы переходных металлов // Координац. химия. 1980. Т.6. №4. С.1139-1143.
 309. Махаев В.Д., Борисов А.П., Семененко К.Н. Борогидридный комплекс железа и его использование в химическом анализе // V Всесоюзное совещание по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений: Тез. докл. Р-Д: АН СССР, 1985. С.36-37.
 310. Jensen J.A., Girolami G.S. Vanadium(III) tetrahydroborates. Preparation, reaction chemistry, and crystal structures of $\text{V}(\text{BH}_4)_3(\text{PMe}_3)_2$ and the oxo dimer $[\text{V}(\text{BH}_4)_2(\text{PMe}_3)_2]_2\text{O}$ // Inorg. Chem. 1989. Vol.28. N 11. P.2114-2119.
 311. Борисов А.П., Петрова Л.А., Махаев В.Д. Получение и некоторые свойства трис-(тетрагидроборато)цинката натрия, сольватированного диметоксиэтаном, $\text{NaZn}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ДМЭ}$ // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. №6. С.965-967.
 312. Махаев В.Д., Борисов А.П., Бойко Г.Н., Тарасов Б.П. Анионные борогидридные комплексы циркония и гафния // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1990. №6. С.1207-1214.
 313. Ehemann M., Noth H., Schmidt-Sudhaff G. ^{11}B - kernresonanz-spektroskopische Untersuchungen der Systeme $\text{LiBH}_4 / \text{Al}(\text{BH}_4)_3 / \text{Ather}$ und $\text{LiBH}_4 / \text{Al}(\text{BH}_4)_3 / \text{Tetrahydrofuran}$: Zur Frage der Existenz des Tripelhydrides Lithium-tebraboranatoaluminat $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ // Ztschr. Anorg. allgem. Chem. 1972. Bd.394. Nr.1-2. S.33-52.
 314. Ehemann M., Noth H. Boranatokomplexe $\text{M}(\text{BH}_4)_{4+n}^{n-}$ des Zirkoniums, Hafniums und Thoriums // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1971. Bd.394. Nr.1. S.87-101.
 315. Борисов А.П., Махаев В.Л., Лобковский Э.Б., Семененко К.Н. Борогидридные комплексы титана с эфирными лигандами // V Всесоюзное совещание по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений: Тез. докл. Р-Д: АН СССР, 1985. С.87-88.
 316. Мирсаидов У., Рахимова А., Дымова Т.Н. Диаграмма растворимости $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$ - тетрагидрофуран и взаимодействие в системе $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3$ - LiBH_4 - тетрагидрофуран при 25°C // Докл. АН СССР. 1977. Т.23. №1. С.120-123.
 317. Мирсаидов У., Рахимова А., Дымова Т.Н. Система $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3$ - тетрагидрофуран и $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3$ - LiBH_4 - тетрагидрофуран // Журн. неорган. химии. 1978. Т.23. №12. С.3326-3329.
 318. Мирсаидов У., Рахимова А., Алиев Х. Растворимость в системе NaBH_4 - $\text{Ho}(\text{BH}_4)_3$ - ТГФ при 25°C // Докл. АН Тадж. ССР. 1980. Т.23. №3. С.150-152.
 319. Мирсаидов У., Курбонбеков А., Хикматов М. Система NaBH_4 - $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ - ТГФ при 25°C // Журн. неорган. химии. 1981. Т.26. №12. С.2875-2877.
 320. Pat. 3.298.798 (USA). Borohydrides of boranates of heavy metal complexes / E.Zirngiebl, A.Buerger.

321. Holah D.G., Hughes A.N., Hui B.C. Ligand effects upon the reactions of Ni(II) with sodium tetrahydroborate: Ni(I) complexes of bipyridyl and 1,10 - phenanthroline // Canad. J. Chem. 1977. Vol.55. N 23. P.4048-4055.
322. Martin B., Mc Whinnie W.R., Wanid G.M. 2,2 - dipyridyl complexes of cobalt, rhodium and iridium // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1961. Vol.23. N 3/4. P.207.
323. Maki N., Yamagami M., Itatani H. A new univalent cobalt complex // J. Amer. Chem. Soc. 1964. Vol.86. N 2. P.514.
324. Pat. 7.021.284 (Jpn). Selective hydrogenation cayudated polyenes / K.Aoki, A.Mayaki.
325. Green M., Swinden G. The cobalt-catalysed reduction of aromatic nitrogen compounds by sodium borohydride // Inorg. Chem. Acta. 1971. Vol.5. N 1. P.49-53.
326. Махаев В.Л., Борисов А.П. Анионные борогидридные комплексы скандия, титана и ванадия // IY Всесоюзное совещание по химии гидридов: Тез. докл. Душанбе: АН СССР, 1987. С.53.
327. Davidson J.M. Bis (triphenylphosphine) borohydride of copper(I) // Chem. and Industry. 1964. Vol.49. P.2021-2022.
328. Bommer J.C., Morse K.W. $(\text{Me}_2\text{Ph}_2\text{P})_3\text{CuBH}_4$ - a single bridged tetrahydroborate // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977. N 5. P.137-138.
329. Lippard S.J., Ucko D.A. Transition metal borohydride complexes. 2. The reaction of copper(I) compounds with boron hydride anions // Inorg. Chem. 1968. Vol.7. N 4. P.1051-1056.
330. Brown H.C., Subbo Rao B.C. A new powerful reduction agent - sodium borohydride in the presence of aluminium chloride and other polyvalent metal halides // J. Amer. Chem. Soc. 1956. Vol.78. N 7. P.2582-2588.
331. Elliot D.J., Levy Ch.J., Puddephatt R. et all. A bridged cobaltaborane complex first structural characterisation of a transition - metal- BH_2 bond // Inorg. Chem. 1990. Vol.29. N 5. P.5014-5015.
332. Hesse G., Schrodel P. Reduction with complex hydrides // Trans. Bose Res. Inst. 1958. Vol.22. N 1. P.127; Chem. Abstrs. 1960. Vol.54. P.22311.
333. Abley P., Mc Quillin F.J. Homogeneous hydrogenation of methyl linoleate by means of nickel and rhodium complexes in dimethylformamide // J. Catal. 1972. Vol.24. N 3. P.536-540.
334. Jardine I., Mc Quillin F.J. Homogeneous hydrogenation of the $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{N}-$, and $-\text{NO}_2$ Groupings // Chem. Commun. 1970. N 3. P.626.
335. Hinze A.G., Frost D.J. Homogeneous hydrogenation with a soluble nickel borohydride catalyst // J. Catal. 1972. Vol.24. N 3. P.541-551.
336. Каур J., Каржус К., Елсен О. Гидрогенизация α и β - ацетиленовых углеводородов каталитической системой $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - NaBH_4 в диметилформамиде // Изд. АН ЭССР. Химия. 1979. Т.28. №1. С.23-27.
337. Литвин Е.Ф., Фрейдлих Л.Х., Шмидт А.А., Еселева В.И. О каталитических свойствах комплекса NiCl_2 - диметилацетамид, восстановленного NaBH_4 , в реакциях

гидрирования и изомеризации непредельных соединений // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. №3. С.687-689.

338. Gemal A.L., Luche J.L. Lanthanide in organic synthesis. 6. The reduction of α -enones by sodium borohydride in the presence of lanthanide chlorides; synthesis and mechanistic aspects // J. Amer. Chem. Soc. 1981. Vol.103. N 22. P.5454-5459.
339. Шунн Р. Гидриды переходных металлов. М.: Мир, 1975. С.205-265.
340. Haworth D.T., Huff J.R. On the reaction of metal carbonyls with sodium-borohydride // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1961. Vol.17. N 1/2. P.184-185.
341. Huggins D.K., Fellmann W., Smith J.M., Kaesz H.D. A polynuclear tetracarbonyl hydride of rhenium. Preparation and properties // J. Amer. Chem. Soc. 1964. Vol.86. N 22. P.4841-4846.
342. Behrens H., Zizlsperger H. Über die Reaktion von Nickelcarbonyl mit flüssigem Ammoniak und mit Natriumtetrahydridoborat in flüssigem Ammoniak // J. prakt. Chem. 1961. Bd.14. Nr.4. S.249-260.
343. Маккей К. Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968. 242 с.
344. Adams C., Gold V., Reuben D.M.E. Reduction of carbonyl compounds by sodium borohydride (tetrahydridoborate) in water, dimethyl sulphoxide, and their mixtures as solvents: products and kinetics // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. 1977. N 11. P.1466-1472.
345. Caro B., Jaouen G. Effects isotopiques cinetiques dans la reduction par NaBH_4 et NaBD_4 d'indanones chrome tricarbonyle substituees et-2 et-3 par des groups alcoyles. Deplacement de L'etut de transition selon Le substrat // Nouv. J. chim. 1981. T.5. N 8-9. P.457-462; P. 1982. 2. 1352.
346. Беренблюм А.С., Лахман Л.И., Хидекель М.Л. Взаимодействие ацетилацетонатородий(І) дикарбонила с натрийборогидридом // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. №4. С.910-912.

ГЛАВА 3

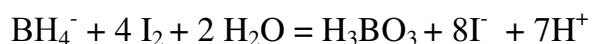
РЕАКЦИИ БОРОГИДРИДОВ IА ГРУППЫ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ВЕЩЕСТВАМИ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Химия водных растворов BH_4^- - иона весьма разнообразна /1-9/. Борогидриды щелочных металлов, являясь ионными соединениями, практически нацело диссоциируют в полярных растворителях, в частности, в водной среде как электролиты состава 1:1. Если стабилизировать катионы тяжелых металлов путем комплексообразования, то возможны реакции обмена с участием MBH_4 (М - катион щелочного металла), приводящие к образованию различных координационных соединений /6,7/. Имея в своем составе четыре отрицательно поляризованных атома водорода (8 эквивалентов), борогидрид - ион проявляет высокую восстановительную активность по отношению к многим веществам, простым и сложным: $E_0 = -1.24 \text{ В}$ /10/ в щелочной среде; $E_0 = -0.48 \text{ В}$ /1/ в слабокислых растворах. В водных растворах BH_4^- - анион гидролизует, образуя ряд промежуточных продуктов, являющихся сильными восстановителями /11 - 13/. Знание окислительно-восстановительных потенциалов всех промежуточных продуктов гидролиза борогидрид - иона позволило бы с большей долей вероятности предсказывать направление реакций борогидридов щелочных металлов с различными веществами, дало бы возможность более целенаправленного регулирования и прогнозирования восстановительных свойств водных растворов BH_4^- - иона.

Реакции с простыми веществами

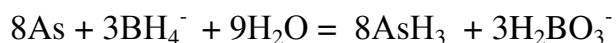
Борогидрид лития реагирует в водной среде с электрогенерированными бромом и иодом /14/, восстанавливая их соответственно до бромид- и иодид - ионов.

Впервые реакцию борогидрида натрия с иодом в растворах с рН 7 провел Мэтьюз /15/. Окисление BH_4^- проходит согласно уравнению /16/:

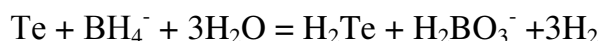


Отмечено, что в нейтральной среде лишь 50-70% MBH_4 (М = Li, Na, K) реагирует с иодом /16-19/. Остальная часть восстановителя гидролизует. Даже при рН 9-10 наблюдается разложение борогидрид - иона водой. В сильнощелочных растворах (0.1 - 2.0 М NaOH) скорость окисления BH_4^- иодом превалирует над скоростью его гидролиза. Однако и в этих условиях не удается избежать побочных процессов, ибо при высоких значениях рН в растворе наряду с иодом образуется другой окислитель - гипоиодит; возможно также образование иодата /17,18/. Оптимальный интервал щелочности, при котором реакция борогидрида натрия с иодом проходит практически на 100%, является 0.1-0.5 М MOH /18/. Эти условия легли в основу иодометрического метода определения борогидрид - аниона /17-19/.

При изучении реакции арсенит - аниона с борогидрид - ионом /20/ было обнаружено, что свежеполученный элементный мышьяк взаимодействует с BH_4^- :

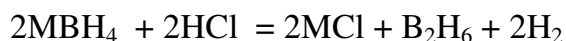


Замечено /21/, что теллур в присутствии воды реагирует с избытком борогидрида калия



Реакции с кислотами

Взаимодействие с соляной кислотой /22,23/ проходит по уравнению



Серная кислота (78 - 96% - ная) взаимодействует с борогидридами лития и натрия очень энергично, иногда реакция сопровождается воспламенением /23-25/:



В процессе окислительно-восстановительной реакции образуется также диоксид серы, количество которого понижается с 20 до 1% при уменьшении концентрации серной кислоты соответственно с 96.4 до 78.8%. Авторы /24/ объясняют это увеличением растворимости SO_2 , хотя скорее всего это связано с ослаблением окислительной способности H_2SO_4 с разбавлением.

При использовании метансульфокислоты диоксид серы не образуется. Реакции борогидрида натрия и калия с фосфорной кислотой протекают при комнатной температуре относительно спокойно. Газообразные продукты - это диборан и водовод /26/.

Гидролиз BH_4^- - иона

Кинетика и механизм гидролиза BH_4^- - иона подробно изложены нами ранее в монографии /2/. Поэтому в данном разделе мы остановимся лишь на особо важных особенностях этого процесса с привлечением новых, не описанных в /2/ данных.

При растворении в холодной воде происходит лишь незначительное разложение борогидридов /27,28/, а NaBH_4 /29/ даже может быть выделен из раствора в виде дигидрата. На этом основан способ очистки технического препарата, предложенный Иенсенем /30/. Тепловой эффект реакции растворения NaBH_4 незначителен и равен -2.96 ± 0.02 кДж/моль /29/. Но при хранении больших объемов водных, а также щелочных растворов борогидрида, необходимо охлаждение для отвода выделившегося при гидролизе тепла (~ 267 кДж/моль), в противном случае температура повышается, что может вызвать бурное разложение борогидрида натрия /31, с. 60/.

Выделение водорода при контакте LiBH_4 , NaBH_4 и KBH_4 с водой было замечено в самом начале при изучении их свойств /32 -36/ и явилось впоследствии предметом специального исследования в целях практического использования в качестве источников водорода /27,28/, потому что при полном разложении 1 г борогидридов натрия и лития выделяется соответственно 2.37 и 4.07 л водорода.

Одним из факторов, влияющих на скорость разложения в водной среде боро-

гидридов щелочных металлов, является рН растворов. Была изучена кинетика гидролиза борогидрида лития в растворах серной кислоты /37/. В интервале концентрации 1.24- 3.10 N H_2SO_4 , процесс подчиняется уравнению реакции первого порядка как по борогидриду, так и по ионам гидроксония. Эффективная константа второго порядка, определенная в интервале 24-28°C равна $0.79 \pm 0.04 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (Табл. 3.1).

Таблица 3.1.

Значения эффективных констант скорости гидролиза LiBH_4 в кислой среде /37/

$C_{\text{H}_2\text{SO}_4}, \text{N}$	$C_{\text{H}_3\text{O}^+}, \text{M}$	Графический метод		Метод наименьших квадратов	
		$k_1, \text{с}^{-1}$	$k_2, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$k_1, \text{с}^{-1}$	$k_2, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
1.24	0.74	0.59	0.80	0.54	0.72
1.59	0.96	0.72	0.75	0.73	0.76
2.59	1.57	1.16	0.74	1.12	0.71
3.10	1.78	1.52	0.85	1.59	0.89
		Среднее	0.79 ± 0.04	Среднее	0.77 ± 0.06

Период полупревращения борогидрид - иона составляет 1 с. С повышением рН скорость гидролиза замедляется. Кинетика этого процесса была изучена различными авторами в пирофосфатном /38/, боратном /39-46/, фосфатном /43,46/, аммиачном /47/, карбонатном /47/ буферных растворах и в щелочной среде с $\text{pH} > 13$ /48-53/. Типичные кинетические кривые представлены на рис. 3.1.

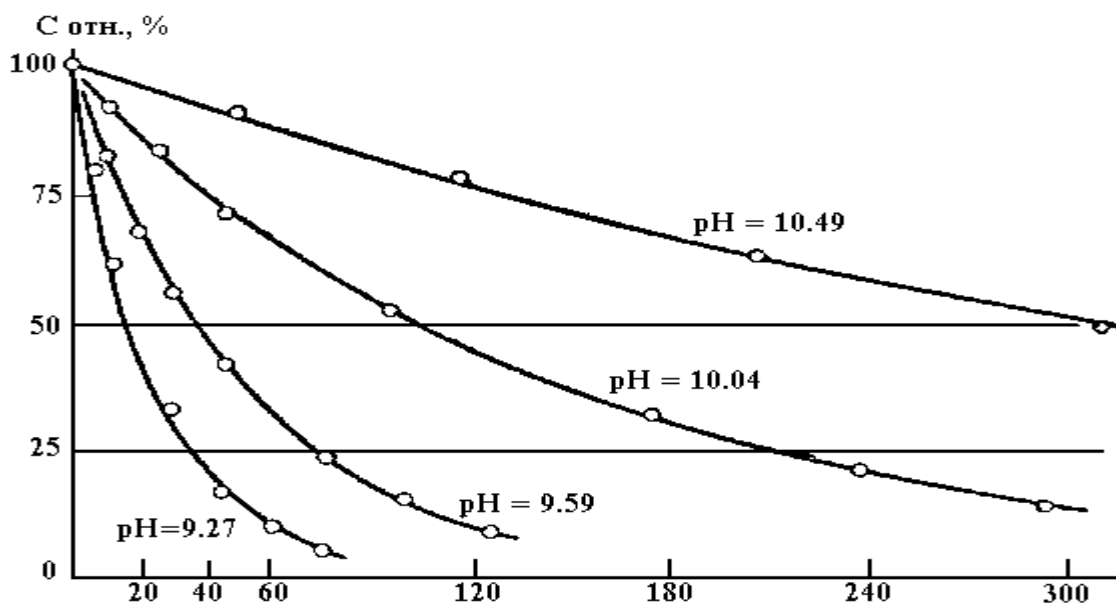


Рис.3.1. Кинетические кривые гидролиза борогидрида натрия в боратных буферных растворах при 25°C.

Линейность графиков $\lg C$ - время и $\lg k_1$ - pH (рис. 3.2 и 3.3) указывает на первый порядок реакции гидролиза в пирофосфатном буферном растворе /38/ с $\mu = 0.1$ по борогидриду и ионам водорода. Поэтому процесс описывается следующим кинетическим уравнением:

$$-\frac{d[\text{BH}_4^-]}{d\tau} = k_2 [\text{BH}_4^-] [\text{H}_3\text{O}^+] \quad 3.1$$

а при $\text{pH} = \text{const}$

$$-d[\text{BH}_4^-]/d\tau = k_1 [\text{BH}_4^-]$$

где $k_1 = k_2 [\text{H}_3\text{O}^+]$ с⁻¹. Значения k_2 (л·моль⁻¹·с⁻¹) при 15, 25 и 35°C соответственно следующие: $1.4 \cdot 10^5$; $2.5 \cdot 10^5$; $4.0 \cdot 10^5$ (Табл. 3.2).

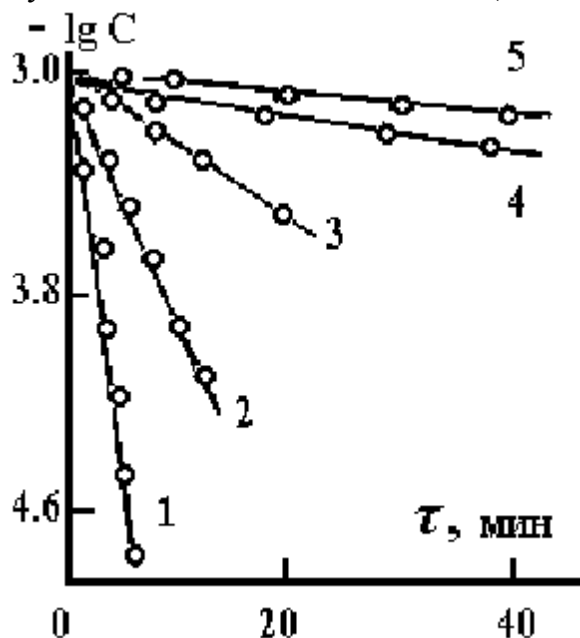


Рис.3.2. Гидролиз борогидрида натрия при 25°C в пирофосфатном буферном растворе с pH 7.7 (1); 8.2 (2); 9.0 (3); 9.3 (4) и 9.5 (5).

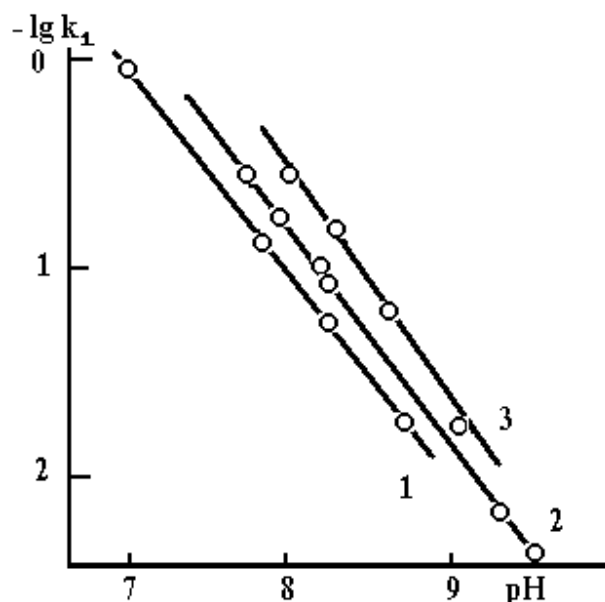


Рис.3.3. Зависимость константы скорости первого порядка (мин⁻¹) реакции гидролиза борогидрида натрия в пирофосфатном буферном растворе от pH при 15 (1), 25 (2) и 35 °C (3).

Результаты, полученные при изучении кинетики гидролиза MBH_4 в боратных буферных растворах в интервале pH 9-10.5 с ионной силой 0.1 /40,41,43/ и 0.4 /39,54-56/, подтвердили данные работ /38,46/ о первом порядке реакции по ионам BH_4^- и H_3O^+ (см. ур. 3.1). Константы скорости k_2 (л·моль⁻¹·с⁻¹) при 15, 25 и 35°C равны соответственно $(5.7 \pm 0.2) \cdot 10^5$; $(1.2 \pm 0.3) \cdot 10^6$; $(2.6 \pm 0.1) \cdot 10^6$ ($\mu=0.1$) и $(8.6 \pm 0.5) \cdot 10^5$; $(1.3 \pm 0.07) \cdot 10^6$; $(3.5 \pm 0.09) \cdot 10^6$ ($\mu = 0.4$), а эффективная энергия активации - 56.4 ± 5.1 кДж/моль.

Авторы работ /40, 43/ предложили формулы для вычисления периода полупревращения борогидридов щелочных металлов в зависимости от pH и температуры (в интервале 15-35°C)

$$\lg \tau_{1/2} = \text{pH} - (0.035 \cdot t + 7.18) \text{ мин}$$

и для расчета константы скорости второго порядка в зависимости от температуры

$$\lg k = (-6790/T) + 40.91$$

Аналогичные результаты были получены в работе /57/: $k_2^{25} = 1.1 \cdot 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹; $\Delta E_a = 54.3$ кДж/моль; $\Delta S_a = 50.2$ Дж/моль·К.

Таблица 3.2

Значения эффективных констант скорости и энергии активации гидролиза MBH_4 в буферных растворах

MBH_4	Буферный раствор	Интервал pH	Ионная сила, μ	$10^{-6} \cdot k_1, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$			$E_a, \text{кДж/моль}$	Литература
				15°C	25°C	35°C		
LiBH_4	Боратный	9.2-10.4	0.10	0.52	1.07	2.53	57.6	/43/
NaBH_4	Боратный	9.0-10.5	0.10	0.60	1.18	2.60	57.6	/43,56/
	То же	9.0-10.5	0.10	0.57	1.22	2.62	56.4	/40/
	Пирофосфатный	7.7-9.5	0.10	0.15	0.25	0.40	36.0	/38/
	Боратный	7.6-12.4	0.1	-	1.00	-	-	/44/
	То же	7.6-12.4	-	-	2.30	-	-	/44/
	Вода-диглим	10.1	-	-	0.97	-	66.9	/78/
	То же	11.42	-	-	3.05	-	-	/78/
		11.77	-	-	25.5(50°C)	-	-	/78/
KBH_4	Боратный	9.0-10.5	0.10	0.55	1.33	2.00	44.7	/41/
	То же	9.0-11.0	0.10	0.55	1.31	2.67	57.6	/43/
	Фосфатный	9.6-10.4	0.10	-	1.52	-	-	/44/
	Боратный	9-10	0.16	0.20(0°C)	0.80	-	37.6	/42/
	Фосфатный	3.8-6.8	-	-	1.62	-	43.5	/48/
RbBH_4	Боратный	9.5-10.5	0.1	0.57	1.01	2.20	57.6	/91/
CsBH_4	То же	10.4	0.1	-	2.20(30°C)	-	-	/48a/
	То же	9.4-10.5	0.1	0.57	1.32	2.85	57.6	/43/

Зависимость скорости гидролиза BH_4^- от ионной силы раствора и природы аниона буферной смеси /47,48,54,58/ описывается следующим кинетическим уравнением: $v = k_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot [\text{BH}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+] + k_{\text{H}_2\text{O}} \cdot [\text{BH}_4^-][\text{H}_2\text{O}] + k \cdot [\text{BH}_4^-][\text{HA}]$

где HA - кислотный компонент буфера.

Предложено /52/ уравнение, с помощью которого можно быстро и с достаточной точностью определить степень превращения MBH_4 при $21 \pm 1^\circ\text{C}$ за любой отрезок времени в зависимости от щелочности среды (в интервале 0.01 - 4 М MOH):

$$y = \exp(a\tau^b),$$

где y - доля оставшегося в растворе борогидрида к данному моменту времени τ (сутки); a и b - коэффициенты, зависящие от концентрации щелочи.

Разложение NaBH_4 в сильнощелочных растворах (0.01 -5 М NaOH) при концентрации NaBH_4 0.025-0.225 М является реакцией первого порядка по борогидриду /49/. В интервале щелочности среды 0.1 - 5 М NaOH энергия активации разложения BH_4^- равна 100.3 ± 8.4 кДж/моль, а в 0.01 М растворе NaOH $E_a = 87.8 \pm 8.4$ кДж/моль (табл. 3.3).

Таблица 3.3.

Эффективные константы скорости и энергии активации реакции гидролиза NaBH_4 (0.025 - 0.225 М) в щелочной среде /49/

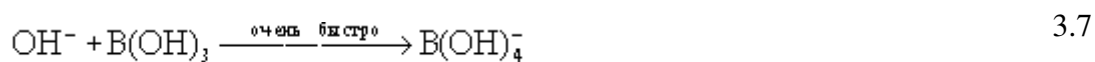
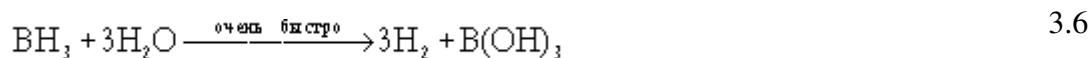
$C_{\text{NaOH}}, \text{М}$	$t, ^\circ\text{C}$	$10^6 \cdot k_1, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$C_{\text{NaOH}}, \text{М}$	$t, ^\circ\text{C}$	$10^6 \cdot k_1, \text{с}^{-1}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
0.01	35	4.1	87.8	1.0	75	18.8	100.3
	45	13.8			85	46.0	
	55	35.5		2.0	55	1.22	100.3
	65	128			65	4.10	
0.1	45	2.1	100.3	5.0	75	10.0	100.3
	55	6.6			65	0.60	
	65	21.8			75	1.65	
1.0	65	6.1	100.3		85	5.20	

В литературе приведено несколько видов зависимости изменения во времени концентрации борогидрид - иона в процессе его гидролиза от концентрации щелочи. При повышенных температурах (50-70°C) предложено уравнение

$$y = y_0 \cdot \exp(-k_{\text{гидр}} / [\text{OH}^-]^m \tau) \quad 3.2$$

где y_0 - начальная, а y - текущая концентрация BH_4^- , $m=0.64$ (в интервале $[\text{NaOH}]=0.1$ -2.0 моль/л,) τ - время, с.

В /58/ описывается гидролиз BH_4^- последовательностью ряда уравнений



Авторы предлагают следующее кинетическое уравнение

$$y = y_0 \exp\{-(k_H \cdot \eta^2 + k_{H_2O} \cdot \eta) / (\eta + K_w k_{-H_2O} / k_2) \tau\}$$

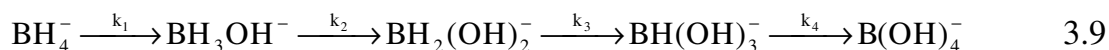
где K_w - константа автопротолиза воды: $\eta = K_w / [\text{OH}^-]$ - функция кислотности; k_H , k_{H_2O} , k_{-H_2O} , k_2 - константы скорости в уравнениях (3.3-3.5). Для приведения этого уравнение к виду, более удобному для ЭВМ оно преобразуется и получается

$$y = y_0 \exp\{-A(1 + B \cdot C_{\text{OH}^-}) / (C_{\text{OH}^-} + D \cdot C_{\text{OH}^-}^2) \tau\} \quad 3.8$$

где $A = k_H \cdot K_w$; $B = k_{H_2O} / K_w \cdot k_H$, $D = k_{-H_2O} / k_2$

Согласно данным других исследований, гидролиз BH_4^- идет по следующей

схеме /56/:



где k_i - константа скорости первого порядка, с^{-1} . Показано, что один из промежуточных ионов $\text{ВН}_2(\text{ОН})_2^-$ гидролизуеться лишь в 2 раза быстрее, чем ВН_4^- , и накапливается в значительно больших количествах по сравнению с другими ионами.

На основании экспериментальных результатов, полученных ранее /56/, для последовательных стадий можно записать /59а/

$$C_{\text{ВН}_4^-} = C_{\text{ВН}_4^-}^0 \exp(-k_1 \tau)$$

$$C_{\text{ВН}_2(\text{ОН})_2^-} = C_{\text{ВН}_4^-}^0 \cdot [k_1 / (k_3 - k_1)] \cdot \{\exp(-k_1 \tau) - \exp(-k_3 \tau)\}$$

При определении суммарного количества восстановителей учитывали, что дигидроксоборогидрид - ион содержит два гидридных водорода. Поэтому при приведении (пересчете) его концентрации к концентрации борогидрида получается

$$C_{\text{ВН}_4^-}^{\text{прив.}} = C_{\text{ВН}_4^-} + 0.5 C_{\text{ВН}_2(\text{ОН})_2^-} \quad 3.10$$

В /56/ также показано, что константы второго порядка (k_i'') для соответствующих стадий i (см. ур. 3.9) определяются уравнением типа $k_i'' = k_i / [\text{ОН}^-]$. С учетом этого зависимость (3.10) можно представить в виде

$$C_{\text{ВН}_4^-} = C_{\text{ВН}_4^-}^0 \cdot \{\exp(-k_1 \tau) + K_3 \cdot [\exp(-k_1 \tau) - \exp(-k_3 \tau)]\} \quad 3.11$$

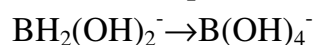
где $K_3 = 0.5 k_1 / (k_3 - k_1)$; $k_i = k_i'' \cdot [\text{ОН}^-]$.

Если предположить, что $\text{ВН}_2(\text{ОН})_2^-$ гидролизуеться по стадиям, аналогичным (3.3-3.6), то, при комбинировании уравнения (3.8 и 3.11), получается

$$y = y_0 \exp\{-(k_1 \cdot \tau) + K_3 \cdot [\exp(-k_1 \cdot \tau) - \exp(-k_3 \cdot \tau)]\} \quad 3.12$$

$$\text{где } k_1 \cdot = \frac{k_1 \eta^2 + k_{\text{H}_2\text{O}} \eta}{\eta + K_w k_{-\text{H}_2\text{O}} / k_2}, \quad k_3 \cdot = \frac{k_3 \eta^2 + k_{\text{H}_2\text{O}} \eta}{\eta + K_w k_{-\text{H}_2\text{O}} / k_2}, \quad K_3 = \frac{0.5 k_1 \cdot}{k_3 \cdot - k_1 \cdot}$$

а константы со штрихом - соответствующие параметры для стадии



Применяя полуэмпирический подход к уравнению (3.11), можно записать

$$y = y_0 \exp\{-(k_1^* \cdot \tau) + K_3 [\exp(-k_1^* \tau) - \exp(-k_3^* \tau)]\} \quad 3.13$$

$$\text{где } k_1^* = k_1'' \cdot [\text{ОН}^-]^{m_1}, \quad k_3^* = k_3'' \cdot [\text{ОН}^-]^{m_3}, \quad K_3 = 0.5 k_1^* / (k_1^* - k_3^*)$$

Для определения независимых коэффициентов в уравнениях (3.2), (3.8), (3.11-3.13) были проведены соответствующие расчеты на ЭВМ /59/.

Из полученных результатов, представленных в табл.3.4, видно, что уравнение (3.12) недостаточно адекватно описывает экспериментальные данные. Ошибки коэффициентов уравнения для стадии $\text{ВН}_2(\text{ОН})_2^- \rightarrow \text{В}(\text{ОН})_4^-$ больше самих коэффициентов. Это свидетельствует о том, что коэффициенты статистически равны нулю, т.е. гидролиз $\text{ВН}_2(\text{ОН})_2^-$ идет по другому, отличному от ВН_4^- (см. ур. (3.2)-(3.5)), механизму.

Таблица 3.4

Значения коэффициентов в уравнениях (3.2), (3.8), (3.11)-(3.13), описывающих гидролиз борогидридов щелочных металлов /59/

Уравнение	Коэффициент	Значения коэффициента	
		чистый MBH ₄	технический MBH ₄
3.2	10 ³ k гидр m	3.0±0.1	3.8±0.2
		0.66±0.01	0.61±0.02
3.8	A	5.9±0.2	5.8±0.3
	B	14.8±1.5	18.0±2.7
	D	1.7±0.2	1.6±0.3
3.11	10 ³ ·k ₁ "	4.0±0.4	6.7±0.7
	10 ³ ·k ₃ "	4.4±0.6	4.3±0.6
3.12	A	5.9±0.2	5.8±0.3
	B	14.8±1.5	18.0±2.8
	D	1.7±0.2	1.6±0.3
	k' _H	0.3±535	247±6.3·10 ¹⁰
	k' _{H,O}	275±6.7·10 ⁵	250±6.3·10 ¹⁰
	k' _{-H,O} /k' ₂	43±92268	250±6.3·10 ¹⁰
3.13	10 ³ k ₁ "	6.9±0.3	9.3±0.5
	m ₁	0.58±0.02	0.52±0.03
	10 ³ k ₃ "	1.3±0.3	1.2±0.3
	m ₃	0.93±0.06	0.98±0.1

Сравнение экспериментальных данных с расчетными, полученными по уравнениям (3.2), (3.8), (3.11) - (3.13), приведено в табл.3.5.

Очевидно, что наибольшее соответствие эксперименту имеет уравнение (3.8). Дисперсия адекватности для него заметно меньше, чем для зависимостей (3.2) и (3.11).

Анализ уравнения (3.13) показывает, что гидролиз BH_4^- в щелочной среде достаточно адекватно описывается параллельно происходящим гидролизом BH_4^- и $\text{BH}_2(\text{OH})_2^-$. Если для первого процесса порядок реакции по ионам OH^- равен 0.58 ± 0.02 , то для второго 0.93 ± 0.06 ; но эти уравнения имеют большее число параметров. Поэтому наилучшим является уравнение (3.8), а наиболее вероятным механизмом (3.3.) - (3.7).

Для описания гидролиза BH_4^- в небуферной среде применено уравнение (3.8). Результаты расчетов приведены в табл.3.6 и показывают удовлетворительное соответствие экспериментальным данным.

В практической работе часто необходимо знать, какое количество восстановителя разложится за определенное время и при какой концентрации щелочи его необходимо хранить, чтобы количество не было бы ниже задаваемой величины. Соответствующие зависимости были получены после преобразования уравнения (3.8) /59/

Таблица 3.5

Сравнение некоторых экспериментальных данных по гидролизу чистых MBH_4 в щелочной среде с расчетными по уравнениям (3.2), (3.8), (3.11), (3.13) /59/

С _{МОН} , моль/л	С _{МВН₄} ^{Эксп} , % от исх.	С _{МВН₄} , % от исходной			
		(2)	(8)	(11)	(13)
Гидролиз NaBH ₄					
2.38	99.2	99.0	99.0	99.5	98.8
	79.1	78.2	77.4	89.0	76.1
1.04	99.0	98.3	98.0	98.9	98.0
	55.5	65.4	61.5	77.9	65.3
0.12	92.9	93.0	93.4	90.9	93.1
	18.8	17.0	19.2	33.2	20.8
0.012	74.8	71.7	71.2	51.1	73.9
	0.2	0.8	0.7	2.3	0.2
Гидролиз KBH ₄					
2.0	81.5	78.7	77.3	88.7	76.8
1.0	96.6	97.4	97.0	98.2	97.0
	67.1	68.6	65.0	79.7	68.2
0.1	88.8	88.4	89.4	79.7	68.2
	21.0	17.8	20.8	32.5	21.1
0.01	56.7	56.9	55.0	39.0	58.5
С.К.О. по всем данным		601.4	386.1	3686	424.7

Таблица 3.6

Сравнение экспериментальных данных по гидролизу BH_4^- в чистой воде с расчетными по уравнению (3.8) при различных концентрациях MBH_4 /59/

$\tau, \text{ч}$	$C_{\text{МВН}_4}^{\text{Эксп}}, \%$	$C_{\text{МВН}_4}^{\text{расч}}, \%$	$C_{\text{МВН}_4}^{\text{Эксп}}, \%$	$C_{\text{МВН}_4}^{\text{расч}}, \%$	$C_{\text{МВН}_4}^{\text{Эксп}}, \%$	$C_{\text{МВН}_4}^{\text{расч}}, \%$
	0.01M		0.055M		0.25M	
1	82.5	82.7	86.5	85.6	86.0	86.4
2	74.2	73.5	79.1	82.7	81.4	79.1
3	66.7	66.4	73.3	77.8	75.0	73.3
4	68.8	60.5	68.3	65.1	67.0	68.3
5	55.8	55.4	64.0	60.1	61.1	64.0

$$C_{\text{ОН}^-} = -\{A((1 + BC_{\text{ОН}^-}) / \ln(y/y_0))(1 + DC_{\text{ОН}^-})\}\tau \quad 3.14$$

где $A = 5.9 \cdot 10^{-4}$; $B = 14.8$; $D = 1.7$ (преобразованные коэффициенты в уравнениях (3.8) и (3.12) см. табл. 3.4); y/y_0 = количество BH_4^- в долях от исходного, τ - время, сут. $C_{\text{ОН}^-}$ - концентрация гидроксид ионов. Тогда

$$C_{\text{ОН}^-} = \frac{B \cdot A^* - 1}{2D} + \sqrt{\left(\frac{B \cdot A^* - 1}{2D}\right)^2 + \frac{A\tau}{D}} \quad 3.15$$

где $A^* = A \cdot \tau / \ln(y/y_0)$.

Для определения времени, в течении которого концентрация станет равной задаваемой величине, уравнение (3.14) преобразуется в следующее

$$\tau = \ln(y/y_0) C_{\text{ОН}}(1+D \cdot C_{\text{ОН}})/A \cdot (1+B \cdot C_{\text{ОН}}) \quad 3.16$$

Полученные уравнения (3.15) и (3.16) можно использовать для оценки количества разложившегося борогидрид - иона в щелочных растворах к данному моменту времени (табл.3.7) в зависимости от $[\text{ОН}^-]$.

Можно рекомендовать хранить MBH_4 в сильнощелочных растворах с концентрацией 10-12 моль/л MOH , а перед использованием разбавлять до нужной концентрации /59, 59a/.

Вторым фактором, влияющим на стабильность NaBH_4 в водных растворах, является температура /30, 36, 50, 52/. При нагревании даже щелочных ($[\text{MOH}] \sim 0.5\text{M}$) растворов борогидрида натрия и калия до 100°C происходит частичное разложение BH_4^- /52/.

Таблица 3.7

Степень разложения борогидрид - иона во времени τ при различных концентрациях щелочи (М) /59/

τ , сут	Разложится BH_4^- в % от исходного								
	12.0 М	8.0 М	4.0 М	2.0 М	1.0 М	0.5 М	0.25 М	0.10 М	0.01 М
0.3	0.01	0.01	0.03	0.06	0.10	0.16	0.23	0.37	1.97
0.5	0.02	0.03	0.05	0.10	0.17	0.26	0.38	0.62	3.27
1.0	0.04	0.06	0.11	0.20	0.34	0.53	0.77	1.24	6.44
2.0	0.08	0.12	0.22	0.40	0.68	1.06	1.54	2.47	12.47
4.0	0.16	0.24	0.45	0.81	1.37	2.12	3.06	4.87	23.28
8.0	0.32	0.48	0.90	1.62	2.72	4.19	6.03	8.52	41.30
15.0	0.61	0.90	1.69	3.03	5.04	7.62	11.06	17.10	63.17
30.0	1.22	1.79	3.35	5.96	9.83	14.84	20.82	31.28	86.43
45.0	1.82	2.67	4.99	8.81	14.38	21.42	29.55	43.03	95.00
$\tau_{1/2}$,сут	1690	1149	609	338	201	129	89	55.4	10.4

Каталитический гидролиз BH_4^- - иона

Еще одним фактором (помимо рН и температуры), определяющим скорость гидролиза борогидридов щелочных металлов, является присутствие катализаторов, роль которых могут играть соединения кислотного характера /36/ и переходных металлов /27, 28, 33, 36, 60-76/. При этом скорость гидролиза зависит от начальной концентрации MBH_4 , степени дисперсности катализатора и пр. /64-74/.

Гладкая медь, а также гладкие пластины серебра и золота не катализируют разложение BH_4^- /75/. Медную поверхность можно активировать путем ее анодной поляризации в щелочном растворе NaBH_4 .

Начальная скорость гидролиза борогидрида натрия в щелочных растворах на свежееосажденном порошке железа (с содержанием $\sim 1\%$ бора) при $30-60^\circ\text{C}$ описывается уравнением реакции дробного порядка по BH_4^- - иону /66, 67/

$$-d[\text{BH}_4^-]/d\tau = k[\text{BH}_4^-]^n \quad (n=0.22; k = 2.8 \cdot 10^{-2} \text{ моль}^{-0.78}/\text{с} \cdot \text{мг} \cdot \text{л}^{0.22})$$

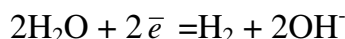
С увеличением щелочности среды с 0.1 до 4 М NaOH скорость гидролиза при низких начальных концентрациях борогидрида натрия уменьшалась. С увеличением $[\text{NaBH}_4]$ до 0.1 - 0.12 М и выше зависимость от щелочности среды не отмечена. Эти результаты объясняются окисляющим действием гидроксид - ионов на высокодисперсный порошок железа, которое при высоких концентрациях борогидрида натрия полностью подавлялось. Кинетика выделения водорода в ходе реакции



описывается эмпирическим уравнением

$$V_{\text{H}_2} = 4C_0(1 - \exp(-1.35\tau C_0^{-0.82}))$$

где V_{H_2} - количество выделившегося водорода (мМ) на 1 л раствора NaBH_4 и 0.3 г порошка железа; C_0 - начальная концентрация борогидрида натрия (мМ); τ - продолжительность реакции (мин) /67/. Предполагается /68/, что в 2-4 М NaOH разложение борогидрид - иона описывается сопряженными электрохимическими реакциями на поверхности катализатора:



суммирование которых дает уравнение (3.17). Параллельно идут химические реакции, приводящие к гидролизу BH_4^- неэлектрохимическим путем. Полагают /68/, что это прямое взаимодействие с водой адсорбированного борогидрид - иона, либо идет процесс с участием промежуточных водородсодержащих соединений Fe-B – катализатора.

Каталитическое разложение борогидрида натрия в щелочной среде (0.1-1.0 М NaOH) на порошках кобальта (3.5%B) /60, 62/ и никеля (9%B) /60/, а также кобальтированной (2-3%B) /65/ и никелированной (5-6%B) /64/ пластинах в широком интервале концентраций NaBH_4 (0.0026-0.56 М) не укладывается в целочисленный кинетический порядок:

$$-d[\text{BH}_4^-]/d\tau = k[\text{BH}_4^-] = k'[\text{BH}_4^-]^{1+n} = k''[\text{BH}_4^-]^m$$

где $k = k' [\text{BH}_4^-]^n$ - опытная константа первого порядка; k' константа скорости дробного порядка, не зависящая от концентрации BH_4^- . Так как установленные показатели n - отрицательные дробные величины (больше единицы), порядок изученных реакций по объемной концентрации борогидрида натрия является положительной дробью ($1 > m > 0$). Для кобальтированной пластины он равен ~ 0.54 , для кобальтового порошка колеблется в пределах 0.4-0.5 /60-65/, для никелированной пластинки $m = 0.5$, для порошка никеля ~ 0.7 . Соответствующие константы скорости (k') при определенных условиях равны $\sim 5.8 \cdot 10^{-5} \text{ моль}^{-0.5} \cdot \text{л}^{-0.5} \cdot \text{с}^{-1}$ (Со - пластина, 60°C); $3.0 \cdot 10^{-5}$

моль $0.6 \cdot \text{л}^{-1} \cdot 0.6 \cdot \text{с}^{-1}$ (Co - порошок, 40°C); $3.9 \cdot 10^{-5}$ моль $0.7 \cdot \text{л}^{-1} \cdot 0.7 \cdot \text{с}^{-1}$ (Ni - порошок, 40°C); $8.6 \cdot 10^{-5}$ моль $0.5 \cdot \text{л}^{-1} \cdot 0.5 \cdot \text{с}^{-1}$ (Ni- пластина, 60°C).

Наблюдаемый рост кажущейся энергии активации (E_a) с увеличением начальной концентрации NaBH_4 (например, E_a колеблется в пределах 25-46 кДж/моль для процесса катализа кобальтом /65/) свидетельствует о том, что в условиях проведения опытов происходит среднее заполнение поверхности катализатора, что соответствует установленному дробному порядку реакции.

Каталитический гидролиз борогидрид-иона на платине /69,70/, так же как и на других металлах VIII группы, имеет дробный порядок ($0 < n < 1$), поскольку с увеличением концентрации BH_4^- экспериментальная константа скорости реакции не остается неизменной, а последовательно уменьшается. Такая неопределенность порядка реакции объяснялась /69/ специфическим взаимодействием катализатора с H_2 : во-первых, водород способствует уменьшению поверхности платины, а во-вторых, сорбируясь на ней, уменьшает ее активность. Это приводит к тому, что определяемый экспериментально порядок реакции по зависимости скорости от начальной концентрации BH_4^- превосходит истинную величину, которая близка к нулевой /70/. Высказано предположение /69/, что платина хемосорбирует водород с образованием PtH_x , где $x < 1$ в зависимости от условий опыта. Скорость окисления BH_4^- будет определяться скоростью образования и прочностью промежуточного соединения PtH_x , т.е. чисто химические аспекты в разложении NaBH_4 на платине играют значительно большую роль, чем адсорбционные. Кинетическое уравнение, характеризующее скорость гидролиза борогидрида натрия в присутствии платины, записывается в виде

$$-d[\text{NaBH}_4]/d\tau = k[\text{NaBH}_4]^{0.4} \cdot [\text{OH}^-]^{0.5}$$

Наблюдаемая зависимость скорости от щелочности среды связана, по мнению авторов /69/, с ощутимым химическим воздействием OH^- на металлическую Pt.

Интересные данные получены при исследовании каталитического гидролиза NaBH_4 на палладии /71/. Оказалось, что скорость разложения борогидрида мало зависит от начальной концентрации BH_4^- , не зависит от щелочности среды в интервале 0.5-4.0 М NaOH и возрастает с увеличением температуры и количества катализатора. В интервале концентрации NaBH_4 от 0.007 до 0.40 М в 1 М NaOH кинетика гидролиза подчиняется уравнению $-d[\text{BH}_4]/d\tau = k[\text{BH}_4]^{0.1}$. Лимитирующей стадией, как предполагают авторы /71/, является разложение хемосорбированного гидрида палладия, PdH . Кажущаяся энергия активации (E_a) разложения NaBH_4 на Pd практически не зависит от концентрации борогидрида в интервале температур 20-70°C и равна 52.2 ± 8.4 кДж/моль. Постоянство E_a свидетельствует о том, что с изменением температуры хемосорбированный гидрид (PdH) не претерпевает заметных физико-химических изменений.

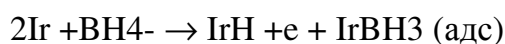
Для объяснения характера гидролиза NaBH_4 в присутствии родия высказано предположение /72/, что наряду с каталитическим разложением BH_4^- по электрохимическому механизму происходит чисто химическое взаимодействие борогидрид-

иона с водой на родиевом электроде, которое, возможно, инициируется электрохимическими реакциями /73/. Кинетический анализ реакции показал, что она протекает при 20°C по механизму Лэнгмюра - Хиншельвуда согласно уравнению . При 40 и 60°C разложение BH_4^- протекает более сложно. Видимо, в этих условиях при $[\text{NaBH}_4] = 0.05$ (0.08 М родий образует гидрид RhH_x с иными каталитическими свойствами /71/.

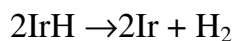
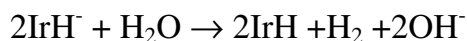
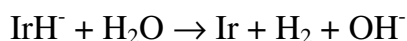
Описан каталитический гидролиз борогидрида натрия на металлическом рутении при 20-60°C в 0.1-4.0 М растворах NaOH /74/. С увеличением температуры меняется характер зависимости скорости разложения BH_4^- от его концентрации. Исходя из того факта, что гидролизу борогидрид-иона должна предшествовать его адсорбция на поверхности катализатора, наблюдаемые изменения скорости реакции при различных температурах объясняются на основании закона активных поверхностей, по которому при 20°C поверхность рутения заполняется борогидрид-ионами прямо пропорционально их концентрации. Скорость разложения борогидрид - иона на Ru также в значительной степени зависит от щелочности среды, с увеличением которой гидролиз замедляется. Это может быть связано с химическим воздействием OH^- на рутений /74/, либо с конкурирующей адсорбцией гидроксид - ионов на Ru, все сильнее проявляющейся при увеличении концентрации щелочи.

Был изучен каталитический гидролиз борогидрида натрия на порошке иридия /76/. Средняя скорость (v) в 0.05 М растворе NaBH_4 при 60° и 1 М NaOH пропорциональна количеству иридия. Этот факт позволяет сделать вывод, что разложение BH_4^- является гетерогенной реакцией, протекающей только на поверхности катализатора.

На основании экспериментальных данных утверждается, что поверхность Ir заполняется по изотерме адсорбции Фройндлиха, т.е. $v = k C_{\text{BH}_4^-}^n$, откуда $\bar{v} = k k_1 C_{\text{BH}_4^-}^n = k_2 C_{\text{BH}_4^-}^n$ ($n = 0.6$). Авторы предполагают, что адсорбция BH_4^- на иридии протекает диссоциативно и осуществляется по схеме:



Водород выделяется в результате нескольких реакций



Однако в любом случае процесс каталитического разложения NaBH_4 происходит после разрыва связи Ir-H, который образуется не только при адсорбции BH_4^- , но и при дегидрировании продуктов окисления борогидрид - иона. Кажущаяся энергия активации (E_a) разложения BH_4^- составляет 48.5 ± 1 кДж/моль и практически не зависит от $[\text{NaBH}_4]$ во всем интервале изученных температур (20-80°), а зависит от щелочности среды, с увеличением которой скорость выделения водорода уменьшается. Причиной следует считать конкурирующую адсорбцию ионов OH^- на поверхности катализатора. В интервале $C_{\text{NaOH}} = 0.1 - 2$ М в растворе 0.08 М NaBH_4 был определен порядок

реакции разложения BH_4^- по OH^- , который в интервале концентраций щелочи 0.1 - 0.5 М равен - 0.1, а в интервале 0.5 - 2 М имеет значение - 0.6. Порядок реакции по BH_4^- при изменении щелочности среды от 0.1 до 2.0 М остается неизменным ($n = 0.6$).

Исследование процесса каталитического гидролиза NaBH_4 в присутствии гидридообразующих интерметаллических соединений (ИМС) до недавнего времени не проводили. В качестве объекта исследования каталитического влияния ИМС на процесс гидролиза борогидрида натрия было выбрано интерметаллическое соединение LaNi_5 , обладающее достаточно высокой коррозионной стойкостью в щелочных растворах [60а].

Установлено, что в исследованном интервале концентраций NaBH_4 равном 0.05 - 0.3 моль/л скорость гидролиза NaBH_4 , пропорциональная количеству водорода, выделявшегося в единицу времени, постоянна, т.е. реакция гидролиза NaBH_4 в присутствии LaNi_5 имеет нулевой порядок по борогидриду натрия, проходит практически полностью и количество выделившегося водорода соответствует уравнению (3.17). Скорость гидролиза NaBH_4 прямо пропорциональна количеству введенного катализатора, т.е. реакция имеет первый порядок по LaNi_5 , и гидролиз протекает не в объеме раствора, а только на поверхности катализатора.

С увеличением температуры опыта характер зависимости скорости реакции от исходной концентрации NaBH_4 и количества LaNi_5 сохраняется неизменным. Рассчитанная кажущаяся энергия активации (E_a) процесса каталитического гидролиза NaBH_4 в присутствии LaNi_5 постоянна в исследованном интервале температур 298-318 К и составляет 55.9 ± 1.7 кДж/моль для механически измельченного LaNi_5 и 56.0 ± 1.5 кДж/моль для LaNi_5 , полученного гидридным диспергированием.

Экспериментально установленные зависимости позволяют предположить, что в условиях реакции каталитического гидролиза NaBH_4 на поверхности LaNi_3 имеет место образование слоя водородных атомов со степенью заполнения поверхности катализатора, практически равной единице, а лимитирующей стадией, определяющей скорость гидролиза, является рекомбинация поверхностного атомарного водорода на LaNi_3 в молекулярный и последующее удаление его с поверхности катализатора. В отличие от поведения в реакции гидролиза NaBH_4 индивидуальных металлов, подвергающихся заметной дезактивации, у интерметаллического соединения LaNi_5 понижения каталитической активности в исследованном процессе не наблюдалось.

Представляют интерес реакции BH_4^- с водой в среде смешанного растворителя в связи с этим изучение устойчивости борогидридов в этих системах. Иенсен [30] провел качественные опыты по гидролизу NaBH_4 в смеси вода - диоксан и показал, что скорость разложения в данных условиях примерно такая же, как в воде.

Гидролиз борогидрида натрия во влажном диметилсульфоксиде [77] в присутствии 2,6-динитрофенола или трифторметансульфокислоты описывается уравнением первого порядка по ионам BH_4^- . Разложение борогидрида происходит с меньшей ско-

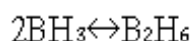
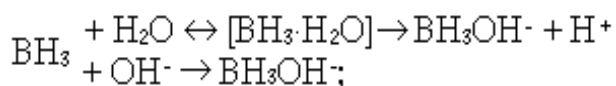
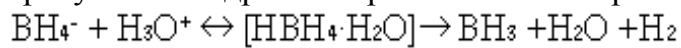
ростью, чем в водных растворах. Гидролиз BH_4^- лимитируется образованием промежуточного соединения $\text{Me}_2\text{SO} \dots \text{H} \dots \text{NBH}_3^-$.

Количественные данные, характеризующие кинетическую устойчивость NaBH_4 в смешанном растворителе вода - диглим, приведены в работе /78/. Раствор борогидрида натрия в диглиме при стоянии не меняет своей концентрации, но при добавлении воды наблюдается частичное разложение BH_4^- с выделением водорода; при этом pH раствора повышается, вследствие чего гидролиз постепенно замедляется. С увеличением количества воды в водно - диглимовой смеси (при прочих равных условиях) и повышением температуры гидролиз усиливается. Реакция протекает по кинетическому уравнению, аналогичному ур. (3.1).

Механизм гидролиза BH_4^- - иона

Гидролиз борогидридов щелочных металлов является сложным процессом, идущим с образованием ряда промежуточных продуктов, еще более активных восстановителей, и конечного борат-иона /43,47, 54-57/.

Схема гидролиза BH_4^- , предложенная Мочаловым и др. /54-56/, названа обобщенной и охватывает процесс разложения борогидрид - иона и диборана как в кислых, так и щелочных средах. Характер среды, в которой протекает гидролиз, следующим образом влияет на ход процесса. Образовавшийся вначале боран, BH_3 , в нейтральных или щелочных растворах реагирует с водой или OH^- - ионами с образованием гидроксоборогидридов, которые далее гидролизуются. В кислой среде боран в основном димеризуется и гидролиз ограничивается образованием газообразного B_2H_6 /24, 37/:



нейтральная среда

щелочная среда

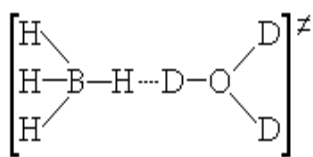
кислая среда

На первой стадии гидролиза BH_4^- - иона (см. схему 3.18) образуется промежуточный гидратированный комплекс $[\text{NBH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Возможность возникновения BH_5 подтверждена изучением протолиза (дейтеролиза) NaBX_4 ($\text{X} = \text{H}, \text{D}$) в безводных сильных кислотах /79,80/, методом ЯМР /81/, кинетическими исследованиями /58/.

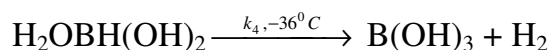
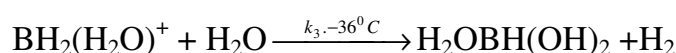
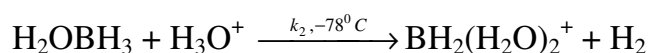
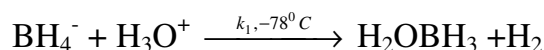
Обсуждены теоретически четыре вероятные структуры интермедиата BH_5 /58,79,80/- D_{3h} , C_{3v} , C_{4v} и C_s . Для каждой из них рассчитаны значения минимальной энергии /80/ и предпочтение отдано структуре с симметрией C_s :

Отсутствие значительного кинетического изотопного эффекта гидролиза NaBH_4 и NaBD_4 является характерным признаком процессов, в которых лимитирующей стадией является превращение протонированной формы MBH_4 . В этом случае, в силу того, что D_3O^+ является более сильной кислотой, чем H_3O^+ , концентрация протонированной формы и, таким образом, скорость реакции несколько выше в D_2O , чем в H_2O ($k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 0.7$ /79/). Аналогичные данные получены при изучении кинетического изотопного эффекта в процессе гидролиза борогидрида калия /48/.

При проведении реакции в тяжелой воде в газообразных продуктах был обнаружен в основном дейтероводород /46/. На основании этого факта, а также результатов изучения кинетики гидролиза BH_4^- в присутствии триметиламина /45/, высказано предположение о составе активированного комплекса:

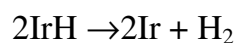
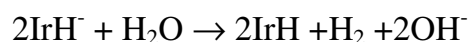


Если реакцию борогидрида натрия с соляной кислотой проводить в водно-метальной (этанольной) среде при $-78-75^\circ\text{C}$ /13,82/, то удастся идентифицировать акво- и гидроксопроизводные борана. Процесс идет по схеме



При повышении pH исследуемых растворов до 10-12 производные борана образуют моно-, ди- и тригидроксоборогидрид-анионы.

Образование $\text{NaBH}_3(\text{OH})$ было доказано Губо и Кальфассом /51/ методом ИК спектроскопии. Эквимольную смесь $\text{LiBH}_2(\text{OH})_2$ и $\text{LiBH}(\text{OH})_3$ получали /50/ в виде осадка при растворении частично гидролизованного борогидрида лития в эфире. При изучении гидролиза пиридинового комплекса LiBH_4 было зафиксировано образование сольвата моногидроксоборогидрида /83,84/. Присутствие устойчивой BH_3 -группы в сильнощелочном растворе NaBH_4 , предварительно гидролизованном, было доказано /81/ электролизом раствора с ртутным анодом при постоянном потенциале. Результаты показали, что BH_3 находится в растворе в виде иона $\text{BH}_3\text{IrH}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ir} + \text{H}_2 + \text{OH}^-$



Реальность присоединения бораном гидроксид-иона была также экспериментально подтверждена в работах Элдера и Хиклинга /85/, изучавших анодное поведение NaBH_4 , Джолли и др. /13, 82/, которые исследовали реакцию диборана со щелочами. Существование в водных растворах BH_4^- иона его гидроксопроизводных было доказано также при изучении гидролиза борогидридов щелочных металлов полярографическим методом /38,43,47, 86-89/.

Сравнение констант скорости гидролиза борогидрид-иона /40,41/ и его производных /55/ в боратных буферных растворах показывает значительно большую активность моно- и тригидроксоборогидрид-анионов, концентрации которых в течение всего хода процесса гидролиза BH_4^- остаются незначительными (0.03-0.05 мол.%) /90/.

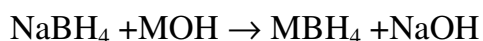
Скорость разложения $\text{BH}_2(\text{OH})_2^-$ примерно в 2 раза больше и концентрация этого иона может достигнуть значения 25.7 мол.%/90/. (табл. 3.8).

Природа катиона щелочного металла не влияет на скорость гидролиза иона BH_4^- и его гидроксопроизводных /40,41,43,55,57,91-93/, так как в водной среде различие между значениями электроотрицательностей металлов резко уменьшается при одновременном повышении ионности связей. Поляризующее действие катионов при этом нивелируется

Реакции обмена

Реакции обмена с участием борогидрида натрия обычно применяют для получения борогидридов других металлов и неметаллов /6,7,94-108, 108a/.

При взаимодействии NaBH_4 с гидроксидом калия в водно-щелочных /94-97,99/, а с гидроксидом рубидия и калия в водно - метанольных растворах /98/ при 0-3°C, образуются соответствующие борогидриды щелочных металлов:



где M = K, Rb, Cs.

По реакции в аммиачной среде между борогидридом натрия и солями цинка при -10 - 0°C получается тетрааммиакат борогидрида цинка /106-108/ вещество неустойчивое, разлагается уже при комнатной температуре с выделением водорода.

Таблица 3.8.

Эффективные константы скорости ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) реакции гидролиза и период полупревращения ($\tau_{1/2}$, мин) в боратных буферных растворах с $\mu=0.4$ /40,41,55/

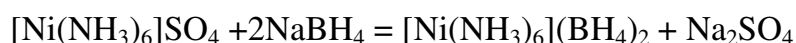
pH	$\tau_{1/2}$	pH	$\tau_{1/2}$	pH	$\tau_{1/2}$
15°C		25°C		35°C	
Стадия $\text{BH}_4^- \rightarrow \text{BH}_3\text{OH}^-$					
$k_2=(5.26\pm0.29)\cdot10^7$		$k_2=(10.8\pm0.41)\cdot10^7$		$k_2=(21.6\pm0.3)\cdot10^7$	
9.38	33±1	9.27	11±0.9	9.89	25±0.5
9.77	78±2	9.82	45±2	10.01	33±1
10.00	135±4	10.04	72±3	10.22	54±1
10.20	189±4	10.37	144±3	10.66	149±4
Стадия $\text{BH}_3\text{OH}^- \rightarrow \text{BH}_2(\text{OH})_2^-$					
$k_2=(2.8\pm0.1)\cdot10^{11}$		$k_2=(5.4\pm0.2)\cdot10^{11}$		$k_2=(9.5\pm0.3)\cdot10^{11}$	
12.40	6.2±0.2	12.70	6.6±0.1	13.00	7.6±0.4

Продолжение табл. 3.8.

pH	$\tau_{1/2}$	pH	$\tau_{1/2}$	pH	$\tau_{1/2}$
15°C		25°C		35°C	
12.30	15.3±0.6	12.93	10.9±0.4	13.21	12.0±0.4
13.20	38.3±0.5	13.20	19.6±0.9	13.42	18.9±0.5

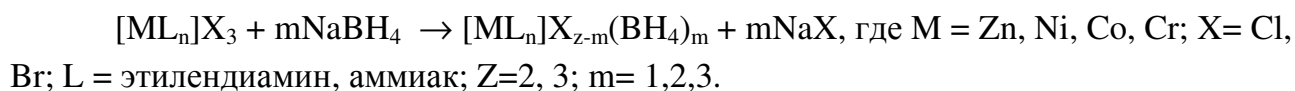
13.40	62.3±1.4	13.43	32.4±1.5	13.61	29.4±0.4
Стадия $\text{BH}_2(\text{OH})_2^- \rightarrow \text{BH}(\text{OH})_3^-$					
$k_2=(9.5\pm0.2)\cdot 10^7$		$k_2=(17.0\pm0.8)\cdot 10^7$		$k_2=(32.5\pm0.9)\cdot 10^7$	
10.01	73±1	9.89	31±1	9.71	11±0.6
10.30	142±1	10.14	57±1	10.14	28±1
10.65	338±2	10.38	91±1	10.46	61±2
10.90	580±1	10.65	175±3	10.65	97±1
Стадия $\text{BH}(\text{OH})_3^- \rightarrow (\text{B}(\text{OH})_4)^-$					
$k_2=(5.64\pm0.3)\cdot 10^{10}$		$k_2=(10.4\pm0.1)\cdot 10^{10}$		$k_2=(19.1\pm0.1)\cdot 10^{10}$	
12.66	65±2	12.78	39±1	13.09	44±0.5
13.00	124±5	12.93	58±2	13.19	56±0.5
13.22	203±8	13.16	97±2	13.30	73±0.5
13.38	299±5	13.37	155±2	13.60	145±1

Описана обменная реакция между борогидридом натрия и солями никеля в водно-аммиачной среде /100,101/:



Аммиак (12%-ный раствор) брали в избытке. Комплексный борогидрид никеля выделялся в виде мелких кристаллов сиреневого цвета.

При взаимодействии борогидрида натрия с комплексными солями цинка, никеля(II), кобальта(III) и хрома(III) образуются комплексы, во внешней сфере которых содержатся борогидрид - анионы /6,7,100,105/:



Если к насыщенному при 0°C водному раствору трис-(этилендиамин) цинкхлориду прилить охлажденный до -10°C насыщенный водный раствор борогидрида натрия, то через 15-20 мин выделяются бесцветные кристаллы дигидрата трис-(этилендиамин) цинк борогидрида /103/. При использовании в качестве исходного вещества трис-(этилендиамин) никельхлорида в среде водный аммиак-метанол образуется трис-(этилендиамин) никельборогидрид /6/, который в виде тригидрата выпадает в осадок. Комплексные соли Co(III) и Cr(III) с этилендиамином выделяются в виде кристаллогидратов с BH_4^- - и галогенид - ионами во внешней сфере /7/. Комплексы с аммиаком безводные и содержат лишь борогидрид-ионы /105/.

Борогидрид натрия применили для получения борогидрида тетрафенилфосфония /108a/ по реакции с Ph_4PCl в водной среде с pH 8.

Окислительно-восстановительные реакции

Исходя из значений термодинамических функций борогидрид-иона в водных растворах и констант ионизации борной кислоты были рассчитаны восстановительные потенциалы систем с участием BH_4^- /38,109/:

Кислая среда	$ \begin{array}{c} \text{---} -0.23 \text{---} \\ \boxed{\text{BH}_4^- \xrightarrow{-0.36} \text{B}_2\text{H}_6 \xrightarrow[-0.48]{-0.14} \text{B} \xrightarrow{-0.90} \text{H}_3\text{BO}_3} \end{array} $
Нейтральная среда	$ \begin{array}{c} \text{---} -0.57 \text{---} \\ \boxed{\text{BH}_4^- \xrightarrow{-0.57} \text{B}_2\text{H}_6 \xrightarrow[-0.84]{-0.56} \text{B} \xrightarrow{-1.31} \text{H}_3\text{BO}_3} \end{array} $
Щелочная среда	$ \begin{array}{c} \text{---} -0.90 \text{---} \\ \boxed{\text{BH}_4^- \xrightarrow{-0.78} \text{B}_2\text{H}_6 \xrightarrow[-1.24]{-0.98} \text{B} \xrightarrow{-1.82} \text{H}_3\text{BO}_3} \end{array} $

Как видно из приведенной схемы, борогидрид - ион является сильным восстановителем в широком диапазоне значений pH, что и предопределяет возможность его использования в различных окислительно - восстановительных процессах.

Взаимодействие борогидридов щелочных металлов с катионами металлов в водных растворах происходит в ряде случаев с образованием осадков различной природы, в других случаях оно не сопровождается видимыми изменениями в растворе /2, 3, 5, 110, 111/. Таким образом, по отношению к BH_4^- - иону катионы металлов условно можно разделить на две группы образующих и не образующих осадки /110, 111/. К первой относятся ионы благородных металлов, железа, кобальта, никеля, меди, кадмия, ртути, свинца, висмута, сурьмы, мышьяка, таллия. Во вторую группу входят катионы щелочных и щелочноземельных металлов, цинка, алюминия, галлия, титана(III), циркония, гафния, ниобия, тантала, бериллия, магния, хрома(III), марганца(II), лантаноидов и некоторых других.

Другая более общая классификация окислительно-восстановительных процессов с участием борогидридов щелочных металлов, предложенная в работе /4/, основана на кинетических особенностях. Все редокс - реакции разделены на две группы: 1) реакции, в которых восстановителем является борогидрид - ион; 2) реакции в процессе которых ответственными за восстановление оказывается не BH_4^- , а один или несколько продуктов его гидролиза.

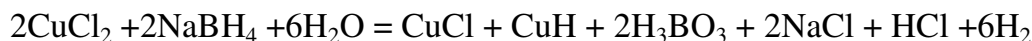
Восстановление катионов металлов. Соли меди взаимодействуют с водным раствором борогидрида натрия с образованием элементной меди, гидрида меди(I), либо хлорида одновалентной меди /9, 112-117/. Характер протекания процесса зависит как от природы исходного соединения меди и среды, так и от мольного соотношения (α) реагирующих веществ. При взаимодействии сульфата меди(II) с NaBH_4 в водной среде всегда образуются медь и гидрид меди(I) /112,115/. Восстановление дихлорида меди определяется значениями pH и α /114/. Так, при $\alpha = 0.1 - 0.25$ и pH 9.0 -9.5 реакция протекает по уравнению



при $\alpha = 0.25-0.5$ и pH 7.0-9.0

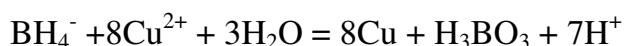


если $\alpha = 1.0$ и pH ~5, то



Когда $\alpha \gg 1$, а pH 0.5-3, то твердый продукт представляет собой хлорид меди(I). При проведении реакции в водно-аммиачной среде (6-15 М NH_4OH) /115/, а также в присутствии различных комплексообразующих реагентов (ЭДТА, ацетат, цианид, тартрат, этлендиамин, сегнетовая соль) /118-120/, медь(II) независимо от природы исходной соли (хлорид, нитрат, сульфат меди) восстанавливается до элементной меди количественно лишь при нагревании.

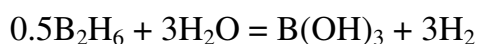
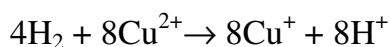
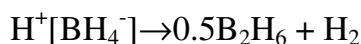
На основании изучения кинетики восстановления меди(II) борогидридом натрия в водном буферном растворе /121/ показано, что реакция



подчиняется следующему кинетическому уравнению:

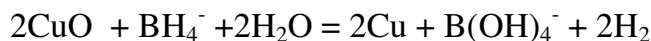
$$-d[\text{Cu}^{2+}]/d\tau = k[\text{Cu}^{2+}][\text{BH}_4^-][\text{H}^+]$$

Рассчитаны активационные параметры: $E_a = 77$ кДж/моль, $A = 10^{12} \text{ с}^{-1}$. $\Delta H_a = 74$ кДж/моль, $\Delta S_a = -26$ Дж/моль·К. Так как скорость реакции зависит от концентрации борогидрид-иона и иона водорода, то первой стадией, по мнению авторов, является образование промежуточного комплекса $\text{H}^+[\text{BH}_4^-]$. Далее следует



При взаимодействии Cu^{2+} (0.02 - 0.8 М) с BH_4^- (0.004-0.04 М) в растворе H_2SO_4 (0.04 - 0.24 М) при соотношении $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{BH}_4^-] = 200 - 0.5$ образуется осадок, состоящий из CuH , Cu_2O , Cu /122/. Доля гидроксида меди(I) по отношению к общему содержанию меди в осадке колеблется в пределах 20-77%. В растворах с большей концентрацией борогидрида и при значительном снижении концентрации Cu^{2+} количество CuH уменьшается, но оно не зависит от концентрации серной кислоты, времени реакции в интервале 10-180 мин, температуры (5 - 20°C).

Восстановление оксида меди(II) борогидрид-ионом в сильнощелочной среде (1.0 М NaOH) не происходит даже при нагревании до 55°C /116/. В 0.1 М NaOH наблюдается индукционный период (~6 мин при 20°C), который с повышением температуры до 65°C уменьшается до 20-30 с. Реакция протекает по уравнению



Аналогично проходит восстановление оксида меди(I).

Авторы работы /121/ полагают, что ответственным за восстановление является молекулярный водород, образующийся при распаде промежуточного комплекса $\text{H}^+[\text{BH}_4^-]$. По данным Мочалова /110, 111/ первичным актом реакции должно быть взаимодействие Cu^{2+} с BH_4^- с образованием борогидрида $\text{Cu}(\text{BH}_4)_2$, который будучи

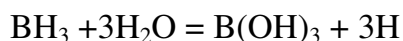
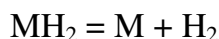
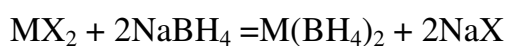
нестабильным при комнатной температуре веществом распадается на гидрид и элементную медь. Образование хлорида меди(I) при избытке исходного CuCl_2 /114/ связано с распадом промежуточного и, по-видимому, хлорзамещенного борогидрида меди.

Ряд катионов металлов (Cd^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}) восстанавливаются BH_4^- - ионом в водных растворах независимо от pH среды (в интервале 2-11) до свободного металла /123-130/.

Обнаружено /125/, что при взаимодействии NaBH_4 с солями кадмия при pH (5 образуются осадки различной природы. Вначале выделяется осадок черного цвета с металлическим отблеском, нерастворимый в 2 М уксусной кислоте. Добавление последующих порций NaBH_4 вызывает появление крупных черных хлопьев, растворимых в CH_3COOH и содержащих бор. В растворах с pH ~ 8 осадок загрязняется гидроксидом кадмия. Гораздо удобнее и эффективнее восстановление проводить в присутствии аммиака /124,125/. В этом случае удастся практически нацело осадить кадмий и отделить его, например, от цинка /125/ или ртути /124/ после обработки смеси восстановленных при pH~7 металлов разбавленной азотной кислотой.

Реакции ртути(II) и (I) с NaBH_4 описаны в работах /123,124/.

Взаимодействие катионов металлов с BH_4^- - ионом можно представить схемой, предложенной Мочаловым /110/:

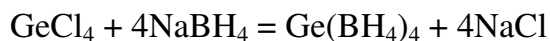
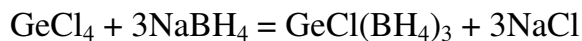
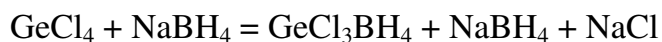


Борогидриды металлов $\text{M}(\text{BH}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb}$) при комнатной температуре неустойчивы, также как и соответствующие их гидриды, и распадаются с образованием в конечном итоге элементных металлов. Так как последние каталитически не разлагают боран, то он гидролизуетсся с выделением газообразного водорода.

Модельной реакцией образования борогидрида металла как интермедиата может служить процесс взаимодействия нитрата таллия(III) с борогидридом калия /131/. При этом образуется TlVBH_4 - белое кристаллическое вещество, нерастворимое в воде, но медленно в ней разлагающееся с выделением элементного таллия. На возможность восстановления Tl(I) до металлического состояния указывается также в работе /132/.

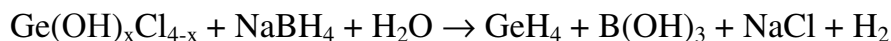
Согласно приведенной выше схеме протекают также реакции соединений германия /128,133-139,139a/ и олова /123,126-128,130/ с борогидридами щелочных металлов. Только в этих случаях гидриды тяжелых металлов, являясь устойчивыми термически, могут выделяться в значительных количествах. Так, взаимодействие соеди-

нений германия(IV) с борогидридами натрия /128, 133-139, 139a/ и калия /137,138/ в водной среде приводит к образованию в основном моногермана. Пайпер и Вильсон /133/ проводили реакцию диоксида германия с NaBH_4 в разбавленной бромоводородной кислоте. Выход GeH_4 составлял 75%. Грифитс /134/ повторил эти опыты, а также изучил реакцию в 1 М соляной кислоте при 40°C и подтвердил образование моногермана. По данным Дрейка и Джолли /135/ в уксуснокислой среде образуется 68% моногермана. Во всех работах отмечается частичное образование дигермана. Маклен /136/ изучил восстановление тетрахлорида германия при 20, 60 и 80°C в 0.72 - 2.92 М соляной кислоте и предположил образование германа через промежуточный комплекс $[\text{Ge}(\text{BH}_4)_4]$. Антипин и др. /138/ на основании изучения реакции в соляно- и сернокислой средах пришли к выводу, что процесс проходит четыре стадии с образованием последовательно HGeCl_3 , H_2GeCl_2 , H_3GeCl и, наконец, GeH_4 . Экспериментальные данные, полученные в работах /138,139/ при исследовании восстановления тетрахлорида германия в растворах с pH 0.5-8 при 20°C, показали, что механизм процесса, предложенный Макленом, является более вероятным. Во всех опытах /139/ наблюдалось уменьшение pH реакционной среды по сравнению с первоначальным значением pH раствора борогидрида натрия. Это объясняется образованием в процессе восстановления тетрахлорида германия соляной кислоты, которая нейтрализует образующуюся при гидролизе NaBH_4 щелочь. Результаты опытов по проведению реакции в тяжелой воде, а также в среде тетрагидрофурана при различных мольных отношениях $\text{H}_2\text{O} : \text{GeCl}_4$ показали, что вода при взаимодействии тетрахлорида германия с борогидридом натрия выполняет две функции: промотирует образование ионов BH_4^- и, а также принимает непосредственное участие в реакции. Наличие изотопных молекул GeBH_4 , GeH_3D , GeH_2D_2 и GeHD_3 в газообразных продуктах реакции не может быть объяснено с точки зрения механизма процесса, предложенного в работе /137/. Понижение выхода моногермана с повышением pH указывает на протекание реакции через тетрахлорид германия. По-видимому, в процессе реакции происходит последовательное образование комплексов типа $[\text{GeCl}_{4-x}][\text{BH}_4^-]_x$, лабильных в водной среде:



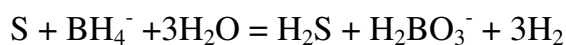


Можно получить моногерман и из слабощелочных растворов (pH 8-9) при 500-1000-кратном избытке NaBH_4 со средним выходом $98.5 \pm 1.7\%$ /139a/. Реакция описана следующим уравнением:



Хлориды олова(II) и (IV) /123,127/ восстанавливаются BH_4^- -ионом до металлического олова, не содержащего бор /127/, с одновременным выделением газообразных стannана и водорода. В работах /128, 140, 141/ исследования проведены с целью выбора оптимальных условий синтеза SnBH_4 . При использовании в качестве исходного соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$, более инертного к гидролизу, чем хлорид олова(IV), выход стannана заметно увеличивается /141/. Высказано предположение /128/, что олово(IV) реагирует не с борогидридом натрия, а с продуктом его гидролиза. В сильнощелочных растворах, в частности в кипящем 1-5 М NaOH олово(IV) количественно восстанавливается лишь до олова(II) /142/. При концентрации гидроксида меньшей 0.2 М восстановление идет дальше - образуется металлическое олово. Экспериментально доказано /130/, что SnO_2 реагирует с ионом $\text{BH}(\text{OH})_3^-$.

Исследована кинетика взаимодействия тиосоли олова(IV) с борогидридом натрия /143/ в щелочных (pH 12-13) и боратных буферных растворах с pH 9-12. Восстановление с заметной скоростью наблюдается только при значениях pH <12. При этом олово(IV) восстанавливается до металла, а тию-анион - до элементарной серы и сероводорода. Реакция протекает по механизму первого порядка по борогидрид-иону и ионам гидроксония с температурным коэффициентом 2.06 и эффективной энергией активации 44.3 кДж/моль. Ответственными за восстановление оказались ионы $\text{BH}(\text{OH})_3^-$. На первой стадии образуется коллоидная сера, а на второй - высокодисперсное олово, являющееся катализатором процесса. Предложены следующие брутто-уравнения:



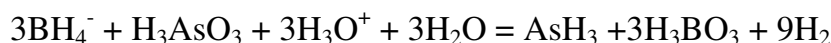
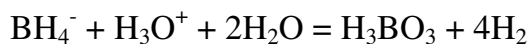
Единственным продуктом реакции солей свинца с борогидридом натрия является губчатый свинец /123, 124, 126/. При pH 5-6 выход Pb составляет практически 100% /124/, при этом осадок не загрязнен бором /127/. В присутствии ионов аммония можно количественно отделить свинец от цинка, а при pH 5-6 - от бария /124/.

При взаимодействии солей висмута с NaBH_4 образуется металлический висмут /127-129/. В щелочной среде гидроксид висмута(III) восстанавливается не борогидрид-ионом, а его моно-, ди-, тригидроксопроизводными /130/.

Реакции хлоридов, оксидов мышьяка и сурьмы с борогидридами натрия или калия приводят к образованию арсина и стибина /126,128,144-146,146a/ и являются перспективными для их получения.

Исследование ИК и УФ спектров поглощения водных растворов хлорида и ок-

сида мышьяка(III) с одинаковыми значениями pH среды показало наличие в них мышьяковистой кислоты, образующейся в результате полного гидролиза мышьяка(III) /145/. Так как восстановление данных растворов приводит к одинаковому выходу арсина, авторы делают вывод о том, что AsH_3 образуется в процессе восстановления борогидридом натрия гидроксидных групп мышьяковистой кислоты. Восстановитель принимает участие в двух конкурирующих реакциях:



В боратных буферных растворах с pH 8.6-9.6 при различных температурах /128, 145/ процесс подчиняется кинетическому уравнению

$$d[\text{As}(\text{OH})_3]/d\tau = k[\text{H}^+]^n[\text{BH}_4^-]^m[\text{As}(\text{OH})_3]^p$$

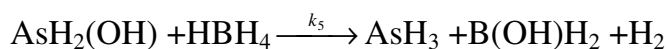
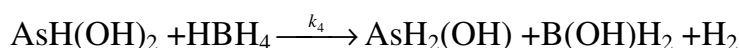
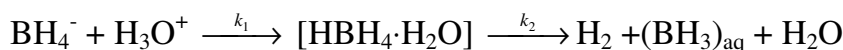
где $k = 12.5 \cdot 10^{11} \exp(-E_a/RT) \cdot \exp(\Delta S_a/R)$; $E_a = 50.2$ кДж/моль; $\Delta S_a = 41.8$ Дж/моль·К; $n=1$; $m=1$; $p=0$.

Сравнение кинетических параметров показывает, что гидролиз борогидрида натрия и его реакция с мышьяковистой кислотой описываются одним кинетическим уравнением:

$$d[\text{BH}_4^-]/d\tau = k[\text{H}^+][\text{BH}_4^-]$$

где $k = 12.5 \cdot 10^{11} \exp(-E_a/RT) \cdot \exp(\Delta S_a/R)$; $E_a = 54.3$ кДж/моль; $\Delta S_a = 50.2$ Дж/моль·К.

Следовательно, скорость восстановления $\text{As}(\text{OH})_3$ лимитируется скоростью гидролиза BH_4^- . Высказано предположение, что наиболее вероятным восстановителем мышьяковистой кислоты является промежуточный комплекс $[\text{HVBH}_4]$:



Используя метод квазистационарных концентраций, авторы нашли выражение для скорости образования арсина:

$$\frac{d[\text{AsH}_3]}{d\tau} = \frac{k_1 k_3 [\text{H}^+][\text{BH}_4^-][\text{As}(\text{OH})_3]}{k_2 + 3k_3 [\text{As}(\text{OH})_3]}$$

Высокий выход AsH_3 (95%) дал возможность предположить, что HVBH_4 участвует в основном в восстановлении мышьяковистой кислоты, поэтому $k_2 \ll k_3$. Тогда предыдущее уравнение преобразуется и принимает вид

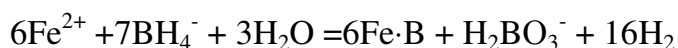
$$\frac{d[\text{AsH}_3]}{d\tau} = \frac{k_1 [\text{H}^+][\text{BH}_4^-]}{3}$$

Таким образом, скорость образования арсина действительно определяется скоростью гидролиза борогидрида натрия. По аналогичному механизму проходит реакция трихлорида сурьмы с NaBH_4 /146/.

Из металлов подгруппы титана лишь Ti(IV) в водных сильноокислых растворах /147/ реагирует с борогидридом натрия, восстанавливаясь до Ti(III) . При pH 2.2 реакция уже не наблюдается. Но в присутствии катионов железа даже при pH 6 выпадает черный осадок "борида" железа (смесь элементных железа и бора), содержащего титан в восстановленной форме. Восстановителем титана является первоначально образующийся "борид". Степень окисления Ti в осадка точно не установлена.

При взаимодействии хлорида фосфора(III) с борогидридом натрия /145/ выделяется незначительное количество фосфина (0.9%). При гидролизе PCl_3 образуется фосфористая кислота с преобладанием таутомерной формы - HPO(OH)_2 , которая восстанавливается борогидридом до соединения H_3PO , быстро распадающегося на полимерный гидрид $(\text{PH})_x$ и воду. Другая таутомерная форма - P(OH)_3 дает при реакции с борогидрид-ионом фосфин.

Группа катионов металлов (Fe , Co , Ni) реагирует с BH_4^- - ионом с образованием независимо от природы исходного соединения (хлорид, сульфат, нитрат, ацетат, оксид, гидроксид и др.) смеси элементных металла и бора, условно называемых "боридами" /9, 27, 28, 36, 110, 111, 127, 147-174/. Процесс идет, как правило, по схеме (3.19), предложенной Мочаловым /110, 111, 157/, с образованием термически неустойчивого борогидрида металла, который распадается уже при комнатной температуре. Боран каталитически разлагается на металле; образовавшийся бор дает с металлом смесь различного состава в зависимости от ряда факторов. Частично BH_3 гидролизуется. Содержание бора в осадке зависит от pH, температуры, природы исходного соединения и пр. /127, 169/. При восстановлении соли Мора /157/ "борид" имеет усредненный состав $6\text{Fe}\cdot\text{B}$. При кислотности среды в интервале pH 1-7 количество бора /127, 169/ в осадке возрастает с ~0.3 до ~3.5, а в присутствии ЭДТА - до 5%. Восстановленные при повышенной температуре металлы содержат меньше бора. Например, при 0 - 4.5, а при 60°C - 0.8%. Стехиометрическое уравнение имеет вид /157/:



Волков и др. /160/ исследовали реакцию методом ЯГР, химическим анализом продуктов реакции и показали, что при взаимодействии хлорида железа(III) с борогидридом натрия в 0.1-4 М соляной кислоте (NaBH_4 вводили в виде раствора в 1-5 М NaOH) образуется осадок брутто - состава $3\text{Fe}\cdot\text{B}$, представляющий собой смесь элементного железа (40-70%), неизвестного соединения железа (возможно соединение железа с бором) и тригидроксида железа (5-10%). Осадки обладают восстановительными /160/ и каталитическими свойствами /27, 28, 156, 171/.

В процессе исследования продуктов химического восстановления Ni(II) борогидридом обнаружено, что на содержание бора влияет природа лигандов, связываю-

щих ионы Ni^{2+} в растворе и природа вводимых в раствор стабилизирующих добавок /172/.

Порошки никеля, содержащие бор, получали взаимодействием сульфата или хлорида никеля (0.1 - 0.2 моль /л) с борогидридом калия или натрия в нейтральных (рН 7) и щелочных (рН 8-13) водных растворах. В качестве лиганда использовали нитрат, а также смесь двух лигандов - пирофосфат и моноэтаноламин (или аммиак), этилендиамин и глицин (или тартрат). Содержание бора в сплаве Ni-B, может регулироваться введением в раствор ряда добавок (оксиалкилдиметиламина, 5-нитробензимидазола, 2-меркаптобензимидазола), которые тормозят процесс восстановления Ni^{2+} борогидридом, адсорбируясь на поверхности растущих частиц никеля. Так, при добавлении в раствор, содержащий цитратный комплекс никеля, перечисленных выше веществ наблюдается уменьшение содержания бора в продуктах восстановления до 17.9-20.7 ат % (табл. 3.9).

Соли кобальта реагируют с BH_4^- согласно стехиометрическому уравнению /157/:



Состав "борида" по данным ряда авторов колеблется в пределах $\text{Co}_{2.14}\text{B}$ - Co_2B /36, 152, 157, 162/ в зависимости от природы лиганда, рН раствора и температуры. Частично образуются CoO и CoB /36/. Если прокипятить растворы с осадком "борида", то на рентгенограммах четко проявляются линии α - и β - кобальта /157, 162/.

Таблица 3.9

Влияние природы лигандов и концентрации борогидрида в растворе на содержание бора в осадках никеля /172/

Лиганд, моль/л	Добавка, моль/л	рН	Отношение $\text{Ni}^{2+}:\text{BH}_4^-$	Содержание бора, ат. %
Цитрат, 0.15		7.0	1:0.3	28.9
		7.0	1:2.7	28.5
	5-нитробензимидазол ($2 \cdot 10^{-4}$)	7.0	1:1.4	17.9
	2- меркаптобензимидазол ($2 \cdot 10^{-4}$)	7.0	1:1.4	19.1
	Окись алкилдиметалина ($5 \cdot 10^{-3}$)	7.0	1:1.4	20.7
Пирофосфат (0.11) + моноэтаноламин		10.8	1:0.1	15.0
		10.8	1:1.3	23.8
Пирофосфат (0.11) + аммиак		10.8	1:0.1	29.2
		10.8	1:0.7	31.

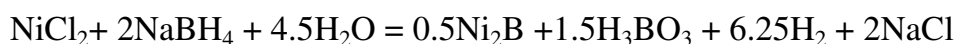
Продолжение табл. 3.9

Лиганд, моль/л	Добавка, моль/л	рН	Отношение $\text{Ni}^{2+}:\text{BH}_4^-$	Содержание бора, ат. %
Этилендиамин (0.5) + глицин		10.8	1:0.2	22.7
		10.8	1:2.4	23.8
Цитрат (0.15) + аммиак		8.0	1:1.4	25.7
		10.0	1:1.4	31.9
		12.0	1:1.4	37.3

Тартрат (0.16) + этилендиамин (0.1)		13.0	1:0.3	23.1
--	--	------	-------	------

"Бориды" кобальта также как и железа проявляют восстановительную и каталитическую активность /27, 28, 60, 150, 156, 162, 171/.

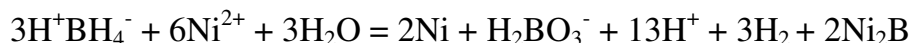
Взаимодействие растворимых в воде солей никеля(II) с BH_4^- - ионом при различной температуре приводит к образованию "боридов" никеля, состав которых колеблется от Ni_2B до $\text{Ni}_{2.45}\text{B}$ /110, 152, 153, 157-159, 162, 170/. На основании результатов, полученных при изучении реакции хлорида никеля с борогидридом натрия в охлажденных до 0°C растворах, авторы /158, 159, 162/ предложили следующее стехиометрическое уравнение:



В боратных буферных растворах с pH 8-12 в интервале $30-50^\circ\text{C}$ и ионной силе (μ) 0.05 M (NaClO_4) /170/ уравнение скорости реакции никеля(II) с BH_4^- имеет вид:

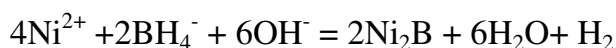
$$-d[\text{Ni}^{2+}]/d\tau = k[\text{Ni}^{2+}][\text{BH}_4^-][\text{H}^+]$$

Термодинамические параметры восстановления никеля(II) равны: $E_a = 74 \pm 4$ кДж/моль; $\Delta H_a = 71 \pm 4$ кДж/моль; $A = 1 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$; $\Delta S_a = (42 \pm 4)$ Дж/моль·К. Предложен механизм процесса, включающий образование промежуточного комплекса $[\text{H}^+\text{BH}_4^-]$, являющегося, по мнению авторов, ответственным за восстановление, которое представлено двумя уравнениями:

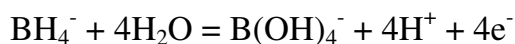


Результаты изучения фазового состава "боридов" никеля рентгенофазовым, электронографическим и электронно-микроскопическим методами /153,155,157/ показали, что "борид" представляет собой высокодисперсный металлический никель с размером частиц 1.0-2.0 нм, т.е. находится на грани кристаллического и аморфного состояний. Возможно, заключают авторы /155/, что бор, содержащийся в осадке, способствует этому, внедряясь в решетку никеля. "Бориды" никеля обладают восстановительной /110,171/ и каталитической активностью /27, 28, 36, 149, 153, 161, 174/.

Реакции солей никеля /163-165/, кобальта /166/ и железа /167/ с борогидридом натрия в щелочной среде (0.1-1.0 M NaOH) в присутствии различных лигандов приводят к образованию компактных покрытий металл-бор, отличающихся высоким блеском. Имеющиеся в литературе данные о механизме восстановления металлов борогидридом натрия при образовании покрытий малочисленны и в основном ограничиваются приведением суммарных стехиометрических уравнений, дающих лишь представление о конечных продуктах реакций. Восстановление бора, по мнению Ланга /163/, происходит при непосредственном образования "борида" и выделении водорода:



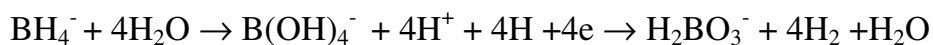
При осаждении любого металла, в том числе железа, кобальта и никеля, гомогенное разложение BH_4^- можно подавить подщелачиванием раствора (до $\text{pH} > 13$), а его каталитическое разложение на поверхности - при помощи стабилизаторов, роль которых могут играть сульфид, сульфит, тиосульфат, метабисульфит /173/. Авторы работ /164,165/ считают, что первая стадия исследуемого процесса - реакция гидролиза борогидрид-аниона - соответствует уравнению



Электроны далее восстанавливают никель: $2\text{Ni}^{2+} + 4\text{e}^- = 2\text{Ni}$. Суммарная реакция выражается уравнением



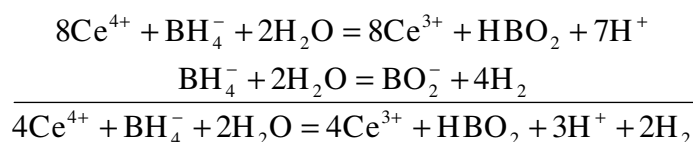
которое показывает, что один ион BH_4^- восстанавливает лишь два иона никеля, а атомарный водород, образующийся при разложении борогидрида, выделяется в виде молекулярного газа, т.е. участия в реакции с Ni^{2+} не принимает. Подкисление раствора происходит только за счет протонов воды. Отмечено также /163,164/, что электроны принимают участие в восстановлении не только никеля, но и протонов воды, т.е. реакция гидролиза должна завершиться образованием бората и удвоенного количества газообразного водорода:



Проведенный масс-спектроскопический анализ изотопного состава водорода, образующегося при протекании реакций в тяжелой воде /163, 164/, подтвердил правильность предложенного Горбуновой и др./164/ механизма восстановления никеля в процессе образования никель-бор - покрытий.

Исследовано восстановление катионов никеля в цеолитах типа Y и на силикагеле водным раствором борогидрида натрия при 20°C /174/ с целью получения Ni - катализаторов. Восстановленный внутри цеолитных полостей металл находится в виде кластеров с включением в структуру никеля атомов бора. Водород, адсорбированный на боросодержащем Ni, находится в значительно различающихся состояниях, среди которых есть связь B-H. Порошки никеля, полученные действием борогидрида натрия на дихлорид никеля в водной среде /174/, содержат бор в атомном отношении Ni : B \approx 2, а межатомные расстояния Ni - B и Ni - Ni равны соответственно 0.214 и 0.252 нм.

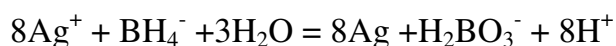
Из редкоземельных элементов лишь Ce(IV) реагирует с борогидрид - ионом, восстанавливаясь в водных сернокислых растворах с pH 0.5-6 количественно с образованием церия(III) /175/. Одновременно с окислительно - восстановительной реакцией протекает гидролиз BH_4^- , сопровождающийся выделением газообразного водорода:



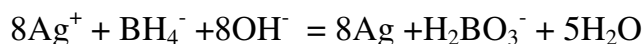
Восстановление церия(IV) происходит независимо от состояния его сульфата в растворах с pH 0.5-6. В этих условиях существуют CeSO_4^{2+} , CeSO_4 и $\text{Ce}(\text{H}_2\text{O})_n^{4+}$

Восстановление благородных металлов. Реакции борогидридов щелочных металлов с солями серебра(I) приводят к образованию лишь чистого металла независимо от кислотности среды /115,116, 176-178/, присутствия комплексообразующих реагентов (ЭДТА, диметилглиоксим, этилендиамин, аммиак, тиосульфат натрия, роданид калия) /117, 176, 177, 179/, природы аниона (хлорид, бромид, иодид, сульфат, нитрат) /118,179a/ и описываются следующими стехиометрическими уравнениями:

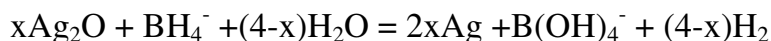
в интервале pH 2-7



в интервале pH 7-10



Наряду с основными реакциями идет гидролиз BH_4^- - иона с образованием газообразного водорода, количество которого зависит от pH среды. В растворе с концентрацией 1 моль/л NaOH восстановление серебра(I) /116, 176/ происходит без выделения H_2 . В интервале pH 10-14 реакция представлена в виде уравнения /116/



где $x = 4$ (pH > 13.5). В менее щелочной среде x находится в пределах $4 > x \geq 2$. Авторы отмечают, что водород выделяется лишь в процессе восстановления серебра и образование H_2 прекращается после окончания реакции. Это свидетельствует об отсутствии каталитического гидролиза BH_4^- на поверхности восстановленного металлического серебра. В растворах с pH < 12.5 водород выделяется и после окончания реакции, что обусловлено образованием ионов водорода и усилением гидролиза борогидрид-аниона, а также, по-видимому, каталитическим окислением последнего. Восстановление серебра(I) борогидридом калия из комплексных ($[\text{Ag}(\text{en})_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{CNS})_4]^{3-}$, $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$) и малорастворимых (AgCl , Ag_2CO_3 , AgI) соединений проводили в водной среде в присутствии желатина (5 масс.%) с целью получения серебряных золь /180,181/ (рис. 3.4).

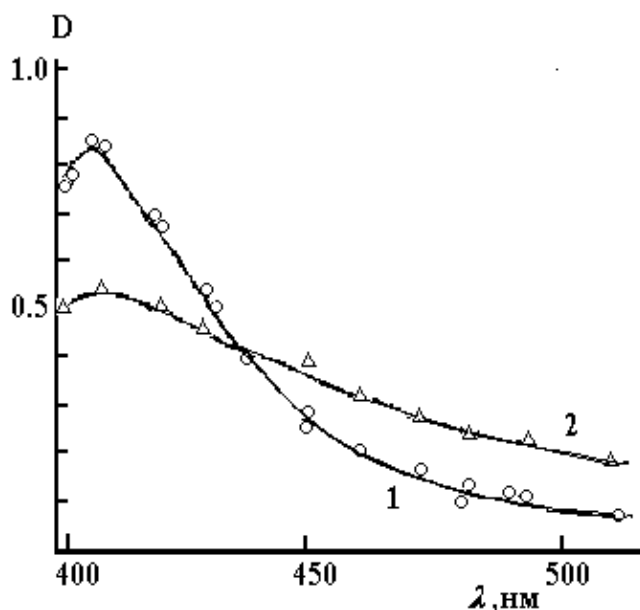
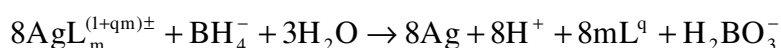


Рис. 3.4. Спектр поглощения золя серебра, полученного восстановлением ионов серебра борогидридом калия в присутствии 0.5% желатины : 1 - желатина кислотная; 2 - желатина щелочная.

В процессе нанесения серебряных покрытий [179] применяли раствор, содержащий $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. Восстановление $\text{Ag}(\text{I})$ происходило лишь при 90-95°C. В [181 а] показана возможность протекания реакции $\text{Ag}(\text{I})$ с BH_4^- в аммиачном растворе. В щелочной среде с $\text{pH} > 8$, наряду с восстановлением $\text{Ag}(\text{I})$ из тиосульфатного комплекса, выделяется сероводород [181б]. Количественный анализ растворов реагирующих веществ показал [179а], что мольное отношение NaBH_4 к $\text{Ag}(\text{I})$ составляет в среднем 0.123 ± 0.004 и не зависит от условий проведения эксперимента (pH , температуры 18 - 70°C, природы соединения серебра, времени реакции, порядка смешения растворов и концентрации реагирующих веществ). Это соответствует протеканию окислительно-восстановительной реакции по уравнению, представленному в более общем виде



где $\text{L} = \text{NH}_3$, H_2Y^{2-} (анион динатриевой соли ЭДТА), $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CNS^- , en (этилендиамин). Восстановление серебра(I) из малорастворимых соединений также происходит до элементного Ag и с выделением H_2 в растворах с pH 3-11. Однако реакции идут не количественно, так как образующееся металлическое серебро адсорбируется на поверхности твердой фазы и процесс восстановления практически прекращается. При обратном способе смешения, т.е. при введении водной взвеси соли к щелочному (0.5-1.0 моль/л NaOH) раствору $\text{Na}(\text{K})\text{BH}_4$ достигается практически 100%-ное восстановление серебра(I) до металла. Водород при этом не выделяется; не наблюдается также каталитического гидролиза BH_4^- . Как следует из полученных данных, мольное отношение $\text{NaBH}_4:\text{Ag} \cong 0.124$, что соответствует протеканию реакций по уравнению



где $m=4$, $n=1$, $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{CNS}^-$; $m=4$, $n=2$, $X=\text{CO}_3^{2-}$; $m=4$, $n=3$, $X=\text{PO}_4^{3-}$. Металлическое серебро образуется в этих условиях в течение 30-50 мин. Нагревание реакционной смеси до 60-70°C ускоряет процессы восстановления Ag(I) и коагуляции осадка.

Аналогично протекают реакции NaBH_4 с другими соединениями серебра: AgCH_3COO , AgCN , $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Ag}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7$. Из некоторых соединений, таких как Ag_2S , $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, серебро(I) не восстанавливается BH_4^- - ионом при комнатной температуре в течение по крайней мере 600 и более минут.

Исследованные реакции протекают, по-видимому, следующим образом. Растворимые в воде соединения серебра реагируют с NaBH_4 в растворах с $\text{pH} \leq 7$ по внутрисферному механизму с образованием на первой стадии, согласно представлениям Мочалова [110], AgBH_4 , которое как вещество термически неустойчивое разлагается на AgH и BH_3 . Гидрид серебра далее диссоциирует на Ag и H . Боран в основном гидролизует, а частично претерпевает превращение в присутствии Ag : $\text{BH}_3 \rightarrow 1.5\text{H}_2 + \text{B}$. Поэтому в осадке серебра иногда обнаруживаются следы элементного бора.

Взаимодействие BH_4^- с малорастворимыми солями серебра, а также реакции в щелочной среде проходят, видимо, по внешнесферному механизму с образованием промежуточного комплекса. Перенос электронов осуществляется через мостики, роль которых играют в слабощелочной среде молекулы воды, а в растворах с $\text{pH} > 12$ гидроксид - ионы. В осадке Ag не обнаружено даже следов бора. Изменение механизма процесса восстановления обуславливает понижение скорости реакции Ag(I) с BH_4^- с повышением pH . Но при этом осадок серебра становится более чистым.

В ряде случаев на возможность восстановления Ag(I) оказывает влияние природа соединения. Если значение нормального окислительного потенциала (E_0) не ниже -0.3 В, то реакция серебра(I) с BH_4^- возможна. Если $E_0 < -0.3$ В, то восстановление Ag(I) не наблюдается в течение нескольких часов при комнатной температуре. Величины константы нестойкости комплексного иона, произведение растворимости не оказывают существенного влияния на возможность протекания процесса, если не учитывать их влияние на стандартный потенциал. Таким образом, изменяя E_0 окислителя введением подходящего лиганда, можно повысить избирательность восстановления Ag(I) борогидридом натрия (или калия) в присутствии, например, ионов неблагородных металлов (табл. 3.10; 3.11).

Таблица 3.10

Результаты восстановления серебра(I) BH_4^- - ионом в его щелочных (0.5 -1.0 М NaOH) растворах при $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ (объем раствора 0.1-10 л); $\text{Ag}:\text{NaBH}_4 = 1:0.20$ (по массе)

Объект	K_n или ПР	E_0 , В	m_{Ag} , г	Найдено Ag		τ , мин
				в фильтрате, г/л	Металла, г	
AgNO_3	-	+0.79	0.1000	Не обнар.	0.1002	10-15
AgNO_3	-	+0.79	10.000	$2 \cdot 10^{-4}$	10.0031	10-15

Продолжение табл. 3.10

Объект	K_n или ПР	E_0 , В	m_{Ag} , г	Найдено Ag		τ , мин
				в фильтрате, г/л	Металла, г	
$Ag(NH_3)_2^+$	$6.8 \cdot 10^{-8}$	+0.37	20.000	$5 \cdot 10^{-4}$	20.0011	15-20
$Ag(CNS)_4^{3-}$	$1.6 \cdot 10^{-11}$	+0.12	12.000	$1 \cdot 10^{-4}$	11.9935	20-25
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	$1 \cdot 10^{-13}$	+0.01	1.8342	Не обнаруж.	1.8329	20-25
AgH_2Y^-	$4.7 \cdot 10^{-8}$	+0.09	10.2375	То же	10.2237	10-15
$Ag(en)_2^+$	$1 \cdot 10^{-5}(K_1)$		8.1367	То же	8.1340	10-15
$Ag(CN)_2^-$	$1 \cdot 10^{-21}$	-0.31	0.5400	0.5398	Не обнаруж.	>600
$AgCH_3COO$	$4 \cdot 10^{-3}$	+0.64	0.5400	Не обнаруж.	0.5399	10-15
Ag_2SO_4	$1.6 \cdot 10^{-5}$	+0.65	0.4335	То же	0.4321	15-20
$AgCl$	$1.8 \cdot 10^{-10}$	+0.22	20.0037	"	20.0013	30-40
$AgBr$	$5.3 \cdot 10^{-13}$	+0.071	20.0040	"	20.0038	30-40
AgI	$8.3 \cdot 10^{-17}$	-0.15	20.0015	"	20.0011	40-50
$Ag_2O(AgOH)$	$1.6 \cdot 10^{-8}$	+0.34	6.3872	"	6.3833	30-40
$AgCN$	$1.4 \cdot 10^{-16}$	-0.017	0.1000	"	0.9993	40-50
$AgCNS$	$6.4 \cdot 10^{-13}$	+0.09	12.000	"	11.9935	30-40
Ag_2CO_3	$6.2 \cdot 10^{-12}$	+0.47	0.8347	"	0.8338	30-40
Ag_3PO_4	$1.8 \cdot 10^{-18}$		1.3546	"	1.3548	30-40
Ag_2S	$6 \cdot 10^{-50}$	-0.69	5.0000	"	Не обнаруж.	>600
I	-	-	-	Не обнаруж.	1.9348	15-20
II	-	-	-	$1 \cdot 10^{-4}$	138.6	40-50

Примечание. K_n - константа нестойкости комплексного иона; ПР - произведение растворимости; C_{Ag} - содержание серебра в растворе; I - отработанный производственный фиксажный раствор; II - производственные сливные растворы, содержащие смесь хлорида, иодида, роданида, ацетата серебра.

Кинетика восстановления $Ag(II)$ борогидридом натрия изучена в водном растворе $HClO_4$ /181в/. Исходное соединение серебра(II) - $[Ag(Py)_4]S_2O_8$, которое вначале превращается в промежуточное соединение серебра(I), а затем образуется элементное серебро.

Таблица 3.11

Восстановление $Ag(I)$ BH_4^- - ионом в присутствии неблагородных металлов (НМ) в водной среде с рН 7-10 при $(20 \pm 2)^\circ C$

(введено Ag - 0.1000 г: Ag : НМ = 1:100; Ag: $NaBH_4$ = 1:0.20 (по массе))

Ион НМ	K_n	E_0 , В	Найдено Ag, г	
			в фильтрате	в осадке
$Co(NH_3)_6^{3+}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	-0.42	$1 \cdot 10^{-4}$	0.1003
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	$1.8 \cdot 10^{-9}$	-0.49	Не обнаружено	0.1001
$Cd(NH_3)_6^{2+}$	$7.5 \cdot 10^{-8}$	-0.61	То же	0.0999

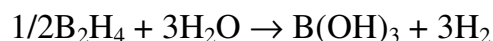
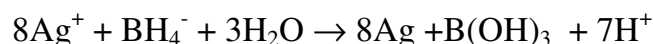
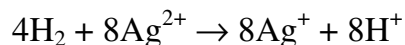
Продолжение табл. 3.11

Ион НМ	K_n	$E_0, В$	Найдено Ag, г	
			в фильтрате	в осадке
FeH_2Y^{+*}	$8 \cdot 10^{-26}$	-0.117	"	0.0999
CoH_2Y	$4.9 \cdot 10^{-17}$	-	$2 \cdot 10^{-4}$	0.0998
NiH_2Y	$2.4 \cdot 10^{-19}$	-	$1 \cdot 10^{-4}$	0.1002
$Fe(CN)_6^{3-**}$	$1 \cdot 10^{-44}$	+0.356	$1 \cdot 10^{-4}$	0.1001
$Fe(CN)_6^{4-}$	$1 \cdot 10^{-37}$	-1.5	Не обнаружено	0.0999

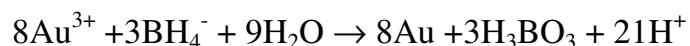
* - Fe(III) восстанавливается до Fe(II)

** - $Fe(CN)_6^{3-}$ восстанавливается до $Fe(CN)_6^{4-}$.

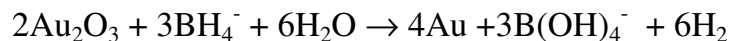
Энергия активации и предэкспоненциальный множитель равны соответственно для первой и второй стадий: 28 и 43 кДж/моль; $2 \cdot 10^2$ и $5 \cdot 10^4$ с⁻¹. Механизм включает следующие превращения:



Продукт восстановления золота(III) BH_4^- - ионом в 0.1 М соляной и серной кислотах, слабокислых, нейтральных и слабощелочных средах /115,182/, в 0.5-1.0 М щелочах /115,116/, в присутствии различных лигандов /9,117,178/ представляет собой чистое золото. В случае хорошо растворимых солей стехиометрия реакции описывается уравнением:

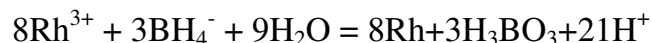
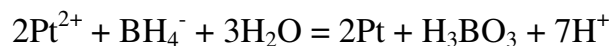
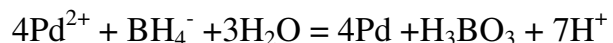


Вследствие параллельно протекающего процесса гидролиза борогидрид - аниона, а также в результате его каталитического разложения на свежесосажденном золоте, происходит выделение газообразного водорода. Это нашло отражение в уравнении реакции, описывающем /116/ восстановление золота(III) из оксида в среде с pH ~11:



Восстановление платиновых металлов. При взаимодействии борогидрида натрия (калия) с хлоридами палладия(II) /5, 9, 27, 28, 110, 117-119, 129, 148, 156, 178, 182-188/, платины(IV) и (II) /5, 110, 118, 127, 129, 156, 162, 182, 184-186, 188-190/, родия(III) /5, 27, 28, 110, 118, 156, 178, 183-186, 191-193/ в растворах с pH 0-12 наблюдается почернение раствора, а затем выпадение осадка металла, содержащего в качестве примеси до ~3% бора /110,127, 184-187/ и значительное количество адсорбированного водорода /9 162, 165, 178, 183-186/, связь которого с металлом слабая и имеет адсорбционную природу /185/. Так, например, 1 г платины содержит ~30 см³ H₂ /162/. С по-

вышением температуры в процессе восстановления содержание бора в осадках металлов несколько уменьшается /127/. Реакции сопровождаются понижением pH растворов и протекают согласно следующим стехиометрическим уравнениям:

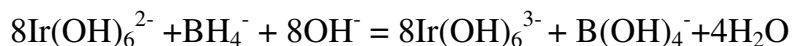
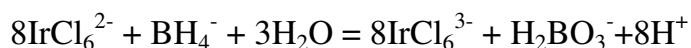


Газообразный водород выделяется как в процессе гидролиза BH_4^- - иона, так и в результате его каталитического разложения на металлах. При проведении реакций в растворах с $\text{pH} > 12$ /110, 118, 187, 190/ полнота протекания процесса определяется соотношением концентраций реагирующих компонентов, величиной pH и температурой. При 20°C осаждаются практически чистые металлы, не содержащие бор /118/. Реакции носят автокаталитический характер и проходят без выделения газообразного водорода. Образование H_2 наблюдается лишь вследствие каталитического гидролиза борогидрид - иона. В присутствии восстановителя, количество которого меньше стехиометрического, образуются во времени устойчивые в течение 1-2 суток золи металлов. При избытке борогидрида натрия восстановление заканчивается за 1-2 мин, осадки быстро коагулируют и легко фильтруются /118/. При низких температурах (0-10°C) BH_4^- не в состоянии количественно восстановить родий(III) /191/, так как в щелочной среде, как известно, получается инертный гидроксокомплекс.

Исследована также реакция родия(III) с борогидридом натрия в перхлоратной среде /193/; в результате образуется чистый металл. При проведении процесса в присутствии ацетоксида удается количественно отделить родий от иридия.

В сильнощелочном растворе (0.5 - 2.0 М NaOH) платина(IV) при 20-40°C вначале восстанавливается до платины(II) /190/, небольшая часть которой с течением времени, продолжая реагировать BH_4^- - ионом, образует элементную платину.

При смешивании кислых растворов иридия(IV) /27,28,156/ с борогидридом натрия образование осадка не наблюдается, так как Ir(IV) при комнатной температуре восстанавливается лишь до Ir(III) /171, 193-195/, независимо от того, в соляно-, серно-кислой или перхлоратной средах проходит реакция. При нагревании до 80-90°C в течение 40-60 мин и при избытке восстановителя происходит частичное (на ~ 10-20%) образование металлического иридия (pH 6-11) /76, 171, 193, 194/. По данным работ /195,196/ в растворах с pH 8-10 также осаждается тетрагидроксид иридия. При этом наблюдается выделение водорода, количество которого зависит от кислотности среды, что связано с гидролизом борогидрид-иона. Стехиометрия окислительно-восстановительной реакции остается неизменной при комнатной температуре как в кислой, так и щелочной средах /171/. При $\text{pH} > 10$ гидролиз борогидрида в значительной степени подавлен и выделение водорода в процессе восстановления иридия(IV) не наблюдается. Реакции протекают по следующим уравнениям :



По данным работ /194, 196/ иридий(III) восстанавливается в слабокислых и слабощелочных (pH 8-10) растворах лишь ионом $\text{BH}(\text{OH})_3^-$, продуктом гидролиза борогидридного аниона, что было подтверждено изучением кинетики реакции: скорость восстановления лимитируется скоростью гидролиза BH_4^- - иона /196/.

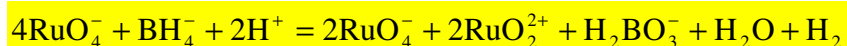
При проведении реакций хлоридов, сульфатов иридия(III) или (IV) с борогидридом в присутствии солей железа, кобальта или никеля происходит восстановление Ir(III) и Ir(IV) до металлического состояния практически на 100%. Железо(II), (III), кобальт(II), никель(II), реагируя с BH_4^- , дают "бориды", которые являются ответственными за восстановление. "Борид" легко растворяется в разбавленной соляной кислоте. В растворах с pH 3-11 при 60-70°C процесс заканчивается за 10-15 мин. Можно применять как сухой борогидрид натрия, так и его 1%-ный раствор в 0.1 М NaOH /171/.

В сильноокислой среде (1-4 М HCl или H_2SO_4) родий восстанавливается до металла, а иридий(IV) лишь до иридия(III) /197/, что можно использовать для разделения этих элементов.

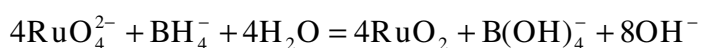
Порошки металлических палладия и платины, полученные восстановлением борогидридом натрия из солей или кислот Pd(II), Pt(IV) и Pt(II), проявляют весьма активно каталитические свойства /27, 28, 148, 156, 183, 189, 190/.

Восстановление кислородсодержащих соединений рутения и осмия. Восстановление тетраоксида рутения, перрутената и рутената борогидридом натрия исследовалось в кислых, нейтральных и щелочных растворах /198-206/.

При взаимодействии NaBH_4 с RuO_4 в кислой и нейтральной средах /199/ происходит ступенчатое восстановление рутения(VIII) до соединений с более низкой степенью его окисления: RuO_4^- , RuO_2^{2+} , RuO^{2+} , RuO_2 . Последний идентифицирован как дигидрат. При большом избытке NaBH_4 (~100-кратный) в 3 М H_2SO_4 сразу образуется диоксид рутения, ионы Ru(IV) и Ru(III), а также металлический рутений. Параллельно борогидрид - ион гидролизует и выделяется газообразный водород. В среде 0.5 - 2 М H_2SO_4 процесс описывается двумя последовательными уравнениями /198/:



Аналогично реагирует борогидрид натрия с перрутенатом /199/ Восстановление RuO_4^{2-} борогидрид - ионом в растворах с pH > 11 /201,201 а,б/ происходит без газовой выделения до диоксида медленно, несколько часов. С повышением щелочности до 2 М MOH скорость реакции еще более замедляется: в течение суток восстанавливается примерно 20% рутения(IV). Предложено следующее стехиометрическое уравнение:

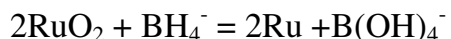


При малых концентрациях исходного рутената диоксид дает устойчивые в течение суток коллоидные растворы. Порядок реакции при постоянных избыточных концентрациях восстановителя и гидроксида остается неизменным (псевдопервым) в течение практически всего хода процесса /201/. Зависимость константы скорости от температуры определяется уравнением:

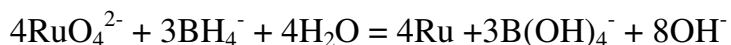
$$k=9.1 \cdot 10^3 \exp(-29970/RT) \text{ с}^{-1}$$

Величина энтропии активации ($\Delta S_a = -168.5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$) сильно понижена. По-видимому, основной вклад в величину ΔS_a вносит стадия образования промежуточного комплекса $[\text{Ru}^{\text{VI}} \dots \text{BH}_4^-]$, распад которого лимитирует процесс восстановления рутената. Этот вывод также подтверждается пониженным значением предэкспоненты и тем фактом, что скорость реакции не зависит от изменения ионной силы раствора (до $\mu = 1.0$) в реакционной смеси.

Наблюдаемое экспериментально понижение скорости реакции с увеличением концентрации щелочи авторы /201/ объясняют образованием мостика из OH^- - ионов между RuO_4^{2-} и BH_4^- , затрудняющего переход электронов с борогидрид - иона на рутенат. В растворах с $C_{\text{NaOH}} < 0.1 \text{ М}$ и при температуре $30\text{-}40^\circ\text{C}$ реакция проходит значительно быстрее с одновременной коагуляцией золя диоксида рутения. По истечении некоторого времени после смешивания растворов реагирующих веществ (при избытке восстановителя) происходит дальнейшее восстановление диоксида рутения борогидридом натрия и черный осадок рутения приобретает каталитическую активность, ускоряя разложение BH_4^- с выделением водорода /200/. Реакция представлена в виде следующего уравнения:



Таким образом, восстановление рутения(IV) может протекать как до RuO_2 , так и до Ru в зависимости от условий проведения процесса. Повышение температуры и концентрации восстановителя способствует образованию металлического рутения:



Не исключено, как полагают авторы работы /200/, что наибольший вклад в реакцию вносят продукты взаимодействия иона BH_4^- с водой. Так, при использовании частично гидролизованного борогидрида с преобладанием его ди- и тригидроксопроизводных, а также диметиламиноборана рутенат восстанавливается практически мгновенно.

При взаимодействии раствора $\text{RuNO}(\text{OH})_3$ в 1М NaOH с BH_4^- образуется черный осадок металлического рутения, содержащего $0.5\text{мас.}\%$ бора. Одновременно происходит восстановление нитрозо-группы до иона аммония. Реакция протекает без выделения водорода; каталитического разложения борогидрида не наблюдается, что свидетельствует об образовании каталитически неактивной формы металлического рутения /200/:



Восстановление тетраоксида осмия борогидридом натрия как в сильноокислых, так и сильнощелочных растворах происходит с образованием ряда промежуточных ионов Os(ΥΠ), Os(ΥΙ), Os(ΙΥ), конечный продукт идентифицирован как OsO₂·2H₂O /202-206/.

Для выяснения механизма этой сложной реакции была изучена кинетика отдельных стадий /205/. Так как восстановление осмия(ΥΙΙΙ) до осмия(ΥΠ) проходит весьма быстро, то лимитирующей стадией превращения Os(ΥΙΙΙ) → Os(ΥΠ) → Os(ΥΙ) является стадия Os(ΥΠ) → Os(ΥΙ), которая подчиняется кинетическому уравнению :

$$-d[\text{Os}]/d\tau = 4k'_1[\text{Os}] \cdot [\text{BH}_4^-]^{0.5}$$

где $k'_1 = k_1 \cdot [\text{OH}^-]^{-0.5}$. Энергия и энтропия активации соответственно равны 17.7 кДж/моль и 182 Дж/моль·К. Эмпирическая зависимость скорости реакции от температуры (в интервале 10-50°C) описывается уравнением :

$$k_1 = 2.0 \cdot 10^3 \cdot \exp(-17682/RT) \text{ с}^{-1}$$

Так как восстановление осмиата до осмата характеризуется небольшим значением предэкспоненты и пониженным значением энтропии активации вследствие уменьшения числа степеней свободы при комплексообразовании, а с изменением ионной силы раствора в интервале 0.5 - 4.0 скорость практически не изменялась, то лимитирует реакцию стадия распада промежуточного комплекса [Os^{ΥΠ}...BH₄]⁻. Восстановление осмия(ΥΙ) до осмия(ΙΥ) проходит стадию (лимитирующую) гомогенного процесса образования молекулярной формы OsO₂, частично растворимой в щелочи и стадию формирования золя диоксида по мере увеличения его концентрации в растворе. Образовавшийся золь OsO₂ становится ответственным за следующий автокаталитический процесс восстановления осмата.

Стадия образования OsO₂ описывается кинетическим уравнением:

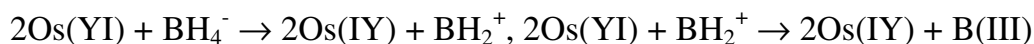
$$-d[\text{Os}]/d\tau = 4k_2''[\text{Os}] \cdot [\text{BH}_4^-]^{0.5}, \text{ где } k_2'' = k_2[\text{OH}^-]^{-2}$$

С увеличением ионной силы раствора скорость реакции возрастает. Энергия и энтропия активации соответственно имеют значения 75.6 кДж/моль и -15.3 Дж/моль·К, а зависимость константы скорости от температуры (в интервале 0-35°C) описывается уравнением:

$$k_2 = 7.7 \cdot 10^{10} \cdot \exp(-75600/RT) \text{ л}^{-1.5} \cdot \text{моль}^{1.5} \cdot \text{с}^{-1}$$

Скорость восстановления осмия(ΥΙ) до осмия(ΙΥ) в отличие от скорости первой стадии в большей степени зависит от щелочности среды и понижается с ростом последней. Это связано с состоянием осмата, который в зависимости от концентрации гидроксида может существовать в виде различных гидролизированных форм OsO(OH)³⁺, OsO(OH)₃⁺, OsO₂(OH)₄²⁻, отличающихся своей реакционной способностью. Очевидно, что потеря ионов OH⁻ или присоединение ионов H⁺ той или иной

частицей должны способствовать усилению ее окислительных свойств и оказывать соответствующее влияние на скорость реакции с борогидридом. Повышение энергии активации стадии $\text{Os(YI)} \rightarrow \text{Os(IY)}$ в 4 раза и энтропии активации на 148 Дж/моль·К, по сравнению со стадией $\text{Os(YII)} \rightarrow \text{Os(YI)}$, а также зависимость скорости от ионной силы раствора, свидетельствует о малой вероятности образования комплекса осмия(YI) с борогидрид - ионом. Поэтому схематично рассматриваемый процесс представлен в виде уравнений:



Перенос электронов осуществляется, вероятно, через мостик, роль которого играют OH^- .

Скорость автокаталитического процесса восстановления осмата прямопропорциональна концентрации осмия(YI) и борогидрида в первой степени :

$$-d[\text{Os}]/d\tau = 4k_3^{\text{III}}[\text{Os}] \cdot [\text{BH}_4^-], \text{ где } k_3^{\text{III}} = k_3[\text{OH}^-]^{-0.5}.$$

Энергия активации равна 43.2 кДж/моль, а энтропия активации - 77.3 Дж/моль·К. С повышением ионной силы раствора скорость каталитической реакции понижается. Эмпирическая зависимость константы скорости от температуры (в интервале 5-35°C) подчиняется уравнению

$$k_3 = 5.8 \cdot 10^8 \exp(-43260/RT) \text{ л}^{0.5} \cdot \text{моль}^{-0.5} \cdot \text{с}^{-1}$$

Скорость автокаталитического процесса восстановления осмия(YI), согласно экспериментальным данным, прямопропорциональна $[\text{OsO}_2]$ и $[\text{BH}_4^-]$ в первой степени. По-видимому, определяющей является стадия образования на поверхности диоксида осмия активного промежуточного комплекса OsO_2 с BH_4^- , который реагирует с осмат - ионом. Поэтому значение наблюдаемой экспериментально энтропии активации автокаталитического процесса понижено по сравнению со второй стадией на 40 Дж/моль·К. Повышение ионной силы раствора замедляет автокатализ, что также может служить аргументом в пользу предполагаемого механизма. С увеличением концентрации щелочи скорость рассматриваемой стадии уменьшается. Очевидно, на поверхности катализатора образуется прочный гидроксидный покров, выполняющий роль ингибитора автокаталитического процесса.

Взаимодействие тетраоксида осмия с борогидридом натрия в сернокислой среде (0.05 - 0.5 М H_2SO_4) происходит практически мгновенно с образованием взвеси или коллоидного раствора диоксида осмия /203/. Полная коагуляция осадка происходит лишь после нагревания растворов в течение 1-2 ч при 90-100°C.

При проведении реакции в среде HCl ($\text{pH} \leq 2$) сразу образуется диоксид осмия. Аналогично происходит реакция в растворах с pH 6-10 /204/.

Восстановление металлов из комплексных соединений. Если сравнить возможность восстановления катионов металлов с величинами их стандартных окислительно - восстановительных потенциалов, то оказывается, что реакции с BH_4^- идут, если $E_0 >$

-0.5 В. Так, например, катионы меди с $E_0 = +0.34$ В восстанавливаются борогидрид-ионом, также как Cd^{2+} (-0.40 В), Fe^{2+} (-0.44 В) и т.д., не восстанавливаются ионы цинка (-0.76 В), хрома(III) (-0.56 В) и некоторых других (табл.3.12).

Меняя окислительно-восстановительные свойства систем, например, введением подходящего комплексообразующего реагента можно повысить селективность восстановления /101,102,115,118,123,125,171,172,194,207,208/ (табл. 3.13).

Таблица 3.12

Окислительно-восстановительные реакции с участием BH_4^- - иона /208 а/

Схема процесса	E_0 , В
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.337
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Pb}$	- 0.127
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni}$	- 0.23
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co}$	- 0.227
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd}$	- 0.40
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	- 0.44
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Cr}$	- 0.56(восстановление не идёт)
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Zn}$	- 0.763 (то же)

Таблица 3.13

Окислительно-восстановительные реакции с участием $\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ ($n=1-4$) в нейтральной среде /208 а/

Схема процесса	K_H окислителя	E_0 , В	$\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + e^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	$6.8 \cdot 10^{-8}$	+0.373	BH_4^-
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Co} + 6\text{NH}_3$	$6.1 \cdot 10^{-36}$	+0.1	BH_4^-
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	$3.1 \cdot 10^{-13}$	-0.07	BH_4^-
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Co} + 6\text{NH}_3$	$1.25 \cdot 10^{-5}$	-0.42	BH_4^-
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	$1.8 \cdot 10^{-9}$	-0.49	$\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$, $n=1-3$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cd} + 4\text{NH}_3$	$7.5 \cdot 10^{-8}$	-0.61	$\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$, $n=1-3$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + e^- \rightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	$1 \cdot 10^{-21}$	-0.31	$\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$, $n=1-3$
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Hg} + 4\text{CN}^-$		-0.37	$\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$, $n=1-3$
$\text{Au}(\text{CN})_2^- + e^- \rightarrow \text{Au} + 2\text{CN}^-$	$5 \cdot 10^{-39}$	-0.61	BH_3OH^-
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Cd} + 4\text{CN}^-$	$1 \cdot 10^{-19}$	-1.05	Восстановление не идёт

Кроме того, если $E_0 < -1.0$ В, то ни BH_4^- , ни один из промежуточных продуктов его гидролиза не восстанавливают ионы металлов из комплексов. Значение константы нестойкости (K_H) комплексного иона, по-видимому, определяет глубину протекания процесса, т.е. идет восстановление до свободного металла или до иона с более низкой степенью окисления элемента /194,207/, а также скорость реакций /117,179,208/.

В сильнощелочных средах в результате образования гидросокомплексов металлов или инертных полиядерных ионов типа $\text{M}_q(\text{OH})_p^{(qz-p)+}$ скорость реакции с борогидридами щелочных металлов уменьшается ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Rh}, \text{Ag}, \text{Au}$) /116, 118, 173, 207/ или становится практически равной нулю ($\text{M} = \text{Pb}, \text{Sn}, \text{Cu}, \text{Sb}, \text{As}, \text{Sr}$) /11, 130, 147, 207/, но сохраняется возможность восстановления ионов металлов гидроксоборогидрид-анионами (табл. 3.14) /11, 118, 130, 196, 207/.

Таблица 3.14

Окислительно-восстановительные реакции с участием $\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ ($n=1-4$) в щелочной среде /208 а/

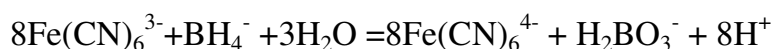
Схема процесса	K_n окислителя	E_0 , В	$\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$
$\text{Au}(\text{OH})_4^- + 3e^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{OH}^-$	$\text{ПР}=2.2 \cdot 10^{-20}$	+0.7	BH_4^-
$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$		+0.35	BH_4^-
$\text{Rh}(\text{OH})_6^{3-} + 3e^- \rightarrow \text{Ru} + 6\text{OH}^-$		0	BH_4^-
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2e^- \rightarrow \text{Cu} + 2\text{OH}^-$			BH_3OH^-
$\text{Ir}(\text{OH})_6^{3-} + 3e^- \rightarrow \text{Ir} + 6\text{OH}^-$	$5 \cdot 10^{-14}$	-0.49	$\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$, $n=1-3$
$\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + 4\text{OH}^-$		-0.54	$\text{BH}(\text{OH})_3^-$
$\text{As}(\text{OH})_4^- + 3e^- \rightarrow \text{As} + 4\text{OH}^-$	$6 \cdot 10^{-22}$	-0.68	$\text{BH}(\text{OH})_3^-$
$\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-} + 2e^- \rightarrow \text{Sn} + 4\text{OH}^-$	$7.4 \cdot 10^{-26}$	-0.91	$\text{BH}(\text{OH})_3^-$
$\text{Cr}(\text{OH})_6^{3-} + 3e^- \rightarrow \text{Cr} + 6\text{OH}^-$		-1.2	Нет восстановления

Как очевидно из табл. 3.14, восстановление металлов BH_4^- - ионом возможно также лишь из тех гидроксокомплексов, потенциалы которых имеют значения $E_0 > \sim -0.5$ В. При более отрицательном потенциале, точнее в интервале $-0.5 \div -1.0$ В, ответственными за реакции являются продукты гидролиза BH_4^- . При $E_0 < -1.0$ В восстановление практически не идет, не исключено, что вследствие термодинамического запрета.

В ряде случаев восстановление металлов из их комплексных соединений происходит до ионов с более низкой степенью окисления центрального атома. Например, олово(IV) восстанавливается BH_4^- - ионом из гидроксокомплекса до олова(II) /142/, железо(III) из комплексоната до железа(II) /207/. Реакция борогидрида натрия с комплексными солями никеля(II) /209/, кобальта(II) /210,211/, родия(III) и иридия(III) /210/, в составе которых лиганды 1,10-фенантролин, 2,2-бипиридил или диметилглиоксим, протекают с восстановлением до элементов со степенью окисления равной +1. Так при взаимодействии в водной среде NaBH_4 с $[\text{NiL}_3]\text{Cl}_2$ или $[\text{CoL}_3](\text{ClO}_4)_2$ ($L = \text{Phen}, \text{Vipy}$) образуются комплексы состава $[\text{NiL}_3]\text{BH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ /209/, $[\text{CoL}_3]\text{ClO}_4$ /211/. Ацетат меди(II) с борогидридом натрия в водном растворе аммиака при -35°C дают аммиакат борогидрида меди(I) $\text{CuBH}_4 \cdot 4\text{NH}_3$ /108/ и т.д. /212/.

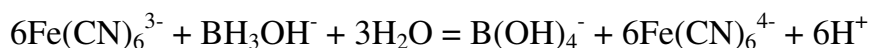
Детально исследована реакция NaBH_4 с $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в боратных буферных /130,213-217/ и сильнощелочных растворах /55,217/.

По данным Фройнда /213/, взаимодействие NaBH_4 с гексацианоферратом(III) калия протекает по суммарному уравнению



Восстановление гексацианоферрата(III) - в растворах с pH 10-12 является реакцией первого порядка по борогидрид - ионам и ионам водорода и нулевого по $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Первой стадией автор /213/ считает гидролиз BH_4^- , образование промежуточного комплекса $[\text{H}^+\text{BH}_4^-]$, который превращается в водных растворах в BH_2OH и

$\text{BH}(\text{OH})_2$, реагирующих с гексацианоферратом. Факт лимитирования взаимодействия BH_4^- с $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ процессом гидролиза борогидрид - иона был подтвержден исследованиями Мочалова и др. /130,214,215,217/. Но в отличие от Фройнда /213/, было учтено образование в реакционной смеси не только неионных гидроксогогидридных производных борогидрид - иона, но и его гидроксогогидридных анионов, которые, будучи более инертными, присутствуют в растворе в значительно больших концентрациях. Показано, что с гексацианоферрат(III) - ионом реагирует лишь BH_3OH^- :

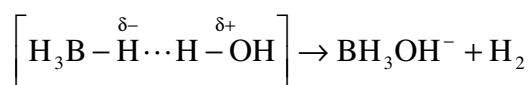


Скорость восстановления окислителя лимитируется таким образом, скоростью гидролиза борогидрида, переходом его в моногидроксоборогидрид. Так в растворах pH 9-11 и ионной силой, равной 0.4, константа скорости окисления водой BH_4^- (стадия $\text{BH}_4^- \rightarrow \text{BH}_3\text{OH}^-$) при 25°C /55/ того же порядка ($1.81 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) (см.табл.3.8), что и реакция гексацианоферрата с борогидрид - ионом /217/. Поэтому кинетика восстановления гексацианоферрата в щелочных растворах борогидрида натрия (pH 8-12.50) описывается при данном значении pH простым уравнением первого порядка /216,217/

$$-d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]/d\tau = k_1[\text{BH}_4^-]$$

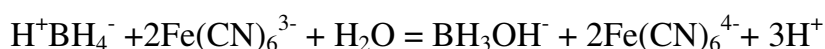
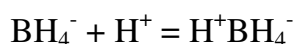
Скорость не зависит от концентрации гексацианоферрат(III) - иона и уменьшается с ростом $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. Медь(I) ингибирует процесс, а ионы калия, рубидия и цезия его промотируют /216/.

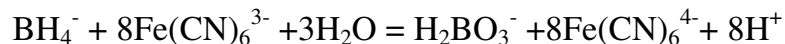
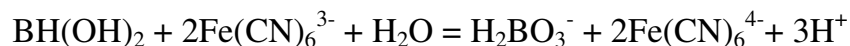
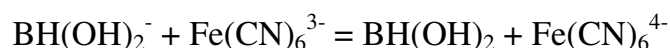
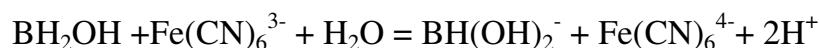
Авторы /217/ следующим образом представляют процесс взаимодействия борогидрид - иона с гексацианоферрат(III) - ионом. Начальным этапом является гидролиз BH_4^- , идущий с образованием газообразного водорода и BH_3OH^- , который затем реагирует с $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. Продукты окисления моногидроксоборогидрида - BH_2OH и $\text{BH}(\text{OH})_2$, повидимому, также должны участвовать в реакции с гексацианоферратом, окисляясь в конечном счете до бората. Лимитирующей стадией является образование промежуточного соединения:



Параллельно протекающий гидролиз гидридных частиц и ионов идет настолько незначительно, что им можно пренебречь.

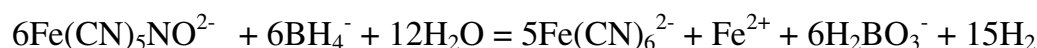
В работе /216/ предлагается схема реакции BH_4^- с $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, в которой учтены все возможные маршруты этого сложного процесса:



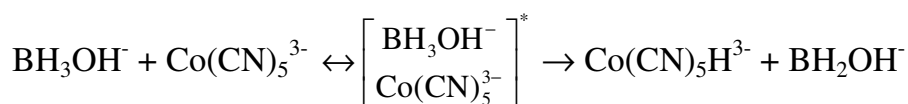
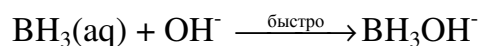


Восстановление гексацианоферрат(III) - иона гидроксоборогидридами происходит /217/ по внешнесферному механизму без замещения лигандов окислителя. Перенос электронов осуществляется через мостик, роль которого выполняют гидроксид-ионы в щелочной среде ($\text{pH} \geq 11$) или молекулы воды в менее щелочных растворах.

С образованием гексацианоферрата(II) калия происходит также реакция пентацианонитрозилферрата(III) с борогидридом натрия /218/ в растворах с $\text{pH} < 12.5$ (боратный буферный раствор). Ответственным за восстановление является ион $\text{BH}(\text{OH})_3^-$ - продукт гидролиза BH_4^- . При нагревании возможно образование "борида" $6\text{Fe} \cdot \text{B}$. Стехиометрическое уравнение реакции при комнатной температуре имеет вид



Изучена кинетика восстановления пентацианокобальтата(II) - иона борогидридом натрия в интервале pH 8.3-10.4 в атмосфере аргона /219/. Экспериментальная константа скорости не зависит от концентрации окислителя, линейно зависит от концентрации борогидрида и ионов водорода. Предлагается следующий механизм исследованного процесса. Борогидридный ион не восстанавливает пентацианокобальтат(II) ион. Первый продукт гидролиза борогидрида, ион BH_3OH^- , быстро реагирует с $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$ ($k_2^{25} = 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Лимитирующей стадией в этом сложном процессе является реакция образования моногидроксоборогидрида ($k_2^{25} = 2.6 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) в растворах с ионной силой 0.2:

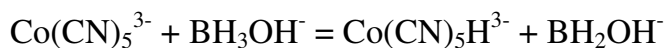
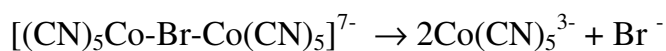
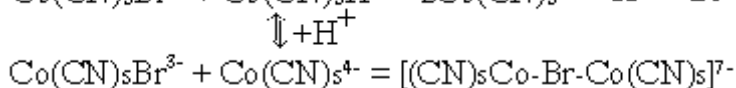
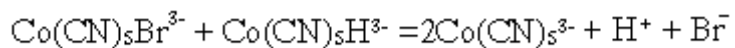


Бромпентацианокобальтат(III) калия в боратных буферных растворах при 25°C /220/ реагирует лишь с моногидроксоборогидридом. В отличие от скорости восстановления пентацианокобальтата, скорость взаимодействия $\text{Co}(\text{CN})_5\text{Br}^{3-}$ непосредственно с BH_3OH^- значительно меньше ($k_2^{25} \sim 50 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$). Но в целом реакция оказалась автокаталитической, идущей со значительно большей скоростью.

Некаталитическая стадия



Каталитическая стадия



На основании полученных результатов предложен новый способ получения $\text{Co}(\text{CN})_5\text{H}^{3-}$ с помощью борогидрида натрия.

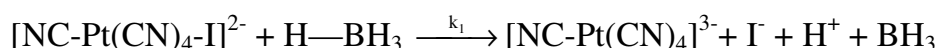
Исследованы /221/ кинетика и механизм восстановления борогидридом натрия иодопентацианоплатината(IV) калия (с эллиминированием координаты), в котором одна из цианогрупп находится в транс-положении к иодид - иону. Иодопентацианоплатинат(IV) - ион восстанавливается до тетрацианоплатинат(II) - иона в щелочной среде (рН 13.5):



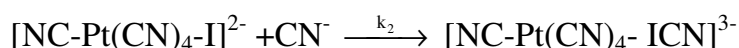
Значения экспериментальной константы скорости линейно возрастает как с ростом концентрации CN^- ($[\text{BH}_4^-]=\text{const}$), так и с увеличением концентрации BH_4^- ($[\text{CN}^-]=\text{const}$), причем соответствующие прямые не проходят через начало координат. Таким образом, процесс восстановления $\text{Pt}(\text{CN})_5\text{I}^{2-}$ протекает двумя путями и подчиняется следующему кинетическому уравнению:

$$-d[\text{Pt}(\text{CN})_5\text{I}^{2-}]/d\tau = k_1[\text{BH}_4^-] + k_2[\text{CN}^-] \cdot [\text{Pt}(\text{CN})_5\text{I}^{2-}]$$

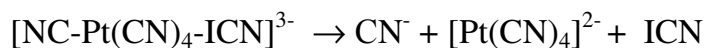
где $k_1 = 0.13 \pm 0.03 \text{ c}^{-1}$ и $k_2 = 3.6 \pm 0.2 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ при 25°C . Авторы /221/ считают, что восстановление идет через перенос электронной пары от борогидрид - иона к иодопентацианоплатинат(IV) - иону:



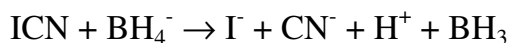
Однако преобладающим является каталитический путь восстановления, который интерпретируется следующим образом. Цианид - ион в начальной медленной стадии присоединяется к комплексу



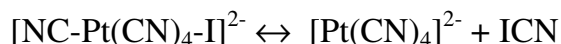
образовавшееся соединение быстро отщепляет цианид иода



последний реагирует с восстановителем



Предложенный механизм основан на существовании в растворе $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_5\text{I}]$ равновесия, достижение которого катализируется ионами CN^-

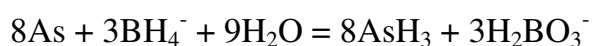
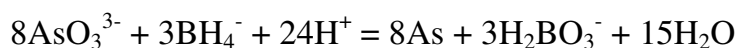


Большая скорость восстановления цианида иода по сравнению с непосредственным восстановлением иодопентациано платинат(IY) - иона (результатом чего является преобладание каталитического пути реакции) объяснена понижением энергии активации за счет положительного заряда на иоде в молекуле ICN.

Восстановление оксоанионов металлических элементов. В большинстве случаев оксоанионы металлических элементов реагируют не с BH_4^- - ионом, а с одним или несколькими продуктами его гидролиза. Исключение составляют анионы осмия(YIII), (YII), (YI), рутения(YII), (YI), марганца(YII).

Станнит, арсенит и стибит по данным работ /11,130/ восстанавливаются в щелочной среде (1-2 М NaOH) тригидроксоборогидрид - анионом, а плюмбит - анионами $\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ ($n=1-3$) /11/ с образованием лишь свободных элементов.

Восстановление арсенит - аниона борогидрид - ионом /20,126/ в растворах с $\text{pH} < 9$ происходит с образованием элементного мышьяка и арсина. Кинетические кривые выхода мышьяка характеризуются /20/ индукционным периодом и максимумом, приходящимся на начальный период реакции, а индукционный период выхода арсина соответствует максимуму на кривой образования мышьяка, т.е. основная масса выделяющегося AsH_3 является продуктом дальнейшего восстановления высокоактивного золя As. Предлагаются соответствующие стехиометрические уравнения реакций:



В работе /222/ показано, что в растворах с pH 9-13 стибит - анион реагирует с BH_3OH^- - ионом с образованием элементной сурьмы, дающей в данных условиях золь с максимумом поглощения 350 и 750 нм (рис.3.5)

Ванадат восстанавливается борогидридом натрия /147,223,224/ в зависимости от pH раствора до соединений с различной степенью окисления ванадия. В сильно-кислой среде (10% -ной H_2SO_4) и при большом избытке восстановителя образуются ионы ванадия(III), окрашенные в зеленый цвет. А интервале pH 1-6 растворы, содержащие продукты реакции, окрашены в синий цвет ионов ванадила. При $\text{pH} > 6$ образуется гидроксид ванадия(IY) /118,123/. Исследованием скорости накопления продукта восстановления ванадия(Y) в боратных буферных растворах с pH 8-10 при 25°C подтвержден факт участия продукта гидролиза борогидрид - иона $(\text{BH}(\text{OH})_3)^-$ /223/.

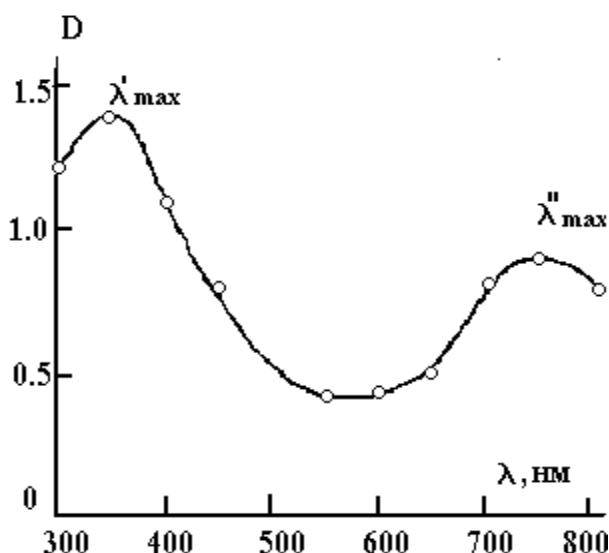
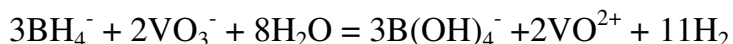
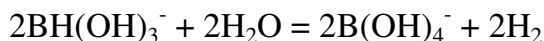
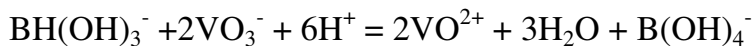
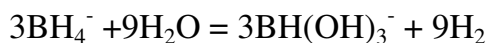


Рис.3.5. Спектр поглощения золя сурьмы, полученной восстановлением $\text{Sb}(\text{OH})_6^{3-}$ - аниона борогидридом калия.

Процесс описывается кинетическим уравнением, аналогичным уравнению гидролиза BH_4^- , а константа скорости того же порядка ($k_2^{25} = 1.1 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), что и константа скорости реакции разложения борогидридного аниона водой ($k_2^{25} = 1.8 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ /118/) (см.табл. 3.8).

Восстановление ванадата отнесено к типу сопряженных параллельно-последовательных реакций:

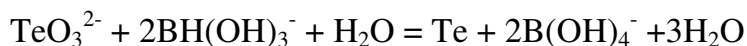


Таким образом, различная восстановительная активность иона BH_4^- и продуктов его гидролиза обуславливает сложный характер восстановления анионов. Характерной для подобных процессов является реакция восстановления селенита с борогидридом натрия /225/. В интервале pH 5-11.4 селенит-анион восстанавливается до элементарного селена. При $\text{pH} \leq 5.0$ восстановление идет до селеноводорода. В щелочных растворах ($\text{pH} \geq 11.4$) реакция с заметной скоростью не идет. На кинетической кривой образования золя селена отмечены три стадии. Первая, наиболее быстрая, отнесена к процессу восстановления с участием одного из активных продуктов гидролиза борогидридного аниона (BH_3OH^-); далее следует индукционный период и затем быстрое (видимо, автокаталитическое) восстановление селенит-иона при непосредственном участии, как полагают авторы /225/, иона BH_4^- .

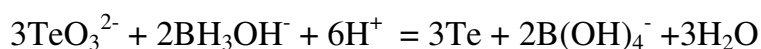
Изучение реакций соединений теллура (IV) и теллура (VI) с борогидридом ка-

лия /226,227/ показало, что теллурид быстро восстанавливается в кислой среде с образованием последовательно $\text{Te(IV)} \rightarrow \text{Te}^0 \rightarrow \text{Te}^{2-}$. При pH 8-11 конечным продуктом является элементный теллур. Реакция в этих условиях протекает во времени. Из всех вероятных схем процессов, подтвержденных экспериментально, удовлетворительными являются уравнения, которые предполагают восстановление теллурид-иона не борогидрид-анионом, а одним из промежуточных продуктов его гидролиза /226/.

В растворах с pH 9-10



В растворах с pH 8-9

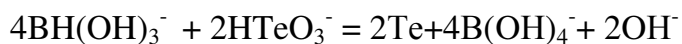


Участие различных гидрид-анионов в процессе восстановления Te(IV) в зависимости от pH авторы объясняют, с одной стороны, состоянием теллурид-иона в водно-щелочных растворах, а с другой - различной восстановительной активностью BH_4^- и его гидроксопроизводных.

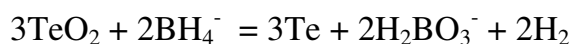
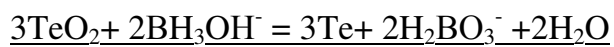
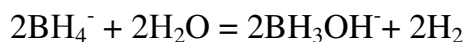
Ответственными за реакцию с теллуридом(IV) также являются моно- и тригидроксоборогидриды, но их участие не зависит от pH, а определяется количеством присутствующего в реакционной смеси борогидрида /227/. При недостатке BH_4^- реакция протекает по следующей схеме:



При избытке BH_4^- восстановление теллурида(IV) продолжается согласно уравнению



Изучены реакции диоксида теллура с борогидридом калия в водной среде с pH 5-7 /228/. В слабокислых и нейтральных растворах Te(IV) , согласно результатам химического анализа, присутствует в виде TeO_2 . При смешении сухих TeO_2 и NaBH_4 реакция не наблюдается в течение 2-3 недель. Во влажном воздухе процесс восстановления Te(IV) ускоряется до нескольких часов. В присутствии воды элементный теллур образуется практически мгновенно. В зависимости от количества воды он выделяется в виде черного осадка или золя (рис.3.6). Стехиометрия реакции TeO_2 с KBH_4 соответствует соотношению $\text{Te(IV)} : \text{KBH}_4 = 3 : 2$. Так как в интервале pH 5-8 с теллуридом(IV) реагирует не борогидрид-ион, а продукт его гидролиза, а именно BH_3OH^- , процесс представлен следующими уравнениями:



При избытке восстановителя, в частности при соотношении масс $\text{TeO}_2 : \text{KBH}_4 :$

$\text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 156$, через 1 мин диоксид практически нацело (на 100%) восстанавливается до элементарного теллура.

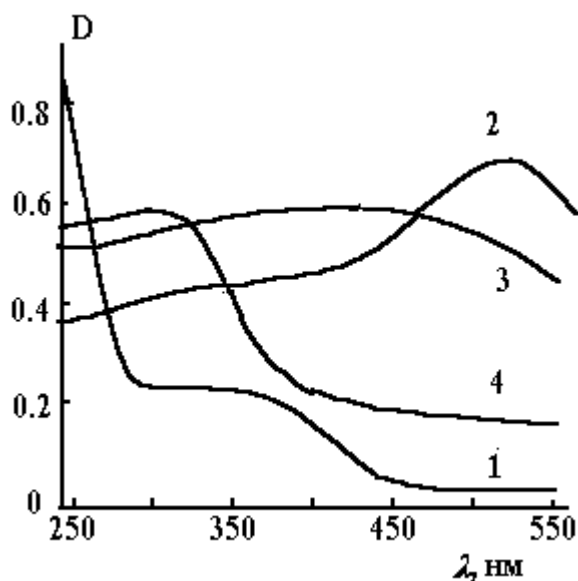


Рис.3.6 Спектр поглощения гидрозолей теллура, полученных восстановлением $1 \cdot 10^{-2} \text{M}$ K_2TeO_3 растворами KBH_4 с концентрацией $1.0 \cdot 10^{-2}$ (1-3) и $5 \cdot 10^{-2}$ (4) М при рН 9.22 (1,4); 8.75(2) и 8.17 (3).

Реакция триоксида теллура с борогидридом калия в водной среде с рН 5-7 при $18-22^\circ\text{C}$ /229/ также проходит с образованием $\text{Te}(0)$.

В щелочных растворах хромат-ионы с борогидрид - ионами с заметной скоростью не реагируют /230/. Взаимодействие начинается лишь тогда, когда в растворе появляются промежуточные продукты гидролиза BH_4^- , образующиеся во времени при нагревании или подкислении. При этом выделяется водород и образуется хром(III) /123, 129, 230/.

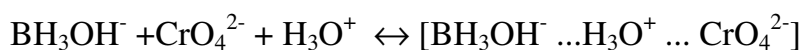
Анализ кинетических кривых реакции /231/ при различной кислотности среды показал, что скорость накопления продуктов возрастает с уменьшением рН, несмотря на то, что побочное разложение борогидрид - иона усиливается. Исследуемый процесс описан следующим суммарным стехиометрическим уравнением:



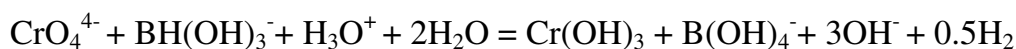
Зависимость константы скорости (k_2 , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) от температуры описывается уравнением Аррениуса /231/: $k_2 = 1.3 \cdot 10^7 \exp(-67700/\text{RT})$. Результаты изучения влияния ионной силы раствора до $\mu = 1$ (создавали добавлением в раствор хлорида натрия), а также посторонних ионов свидетельствуют об отсутствии такого влияния в интервале исследованных концентраций. Начальная скорость восстановления $\text{Cr}(\text{VI})$ в чистых растворах, а также в присутствии 3000-кратного избытка Br^- или Cl^- , 100-кратного избытка HCO_3^- , CO_3^{2-} или $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ остается практически постоянной и равной $1.60 \pm 0.01 \cdot 10^7$ $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Так как ответственными за восстановление хрома(VI) являются продукты гидролиза борогидрида, ионы $\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ ($n = 1-3$), можно было ожидать,

что лимитирующей стадией исследуемого сложного процесса является гидролиз иона BH_4^- . Однако константы скорости накопления продукта восстановления хромата примерно в 3 раза меньше константы скорости разложения водой. Авторы /231/ объясняют это следующим образом. Как следует из полученных данных, величина энтропии активации реакции ($\Delta S_a = -108.7$ Дж/(моль·К) сильно понижена. Вероятно, основной вклад в величину ΔS_a вносит стадия образования промежуточного комплекса хромата с одним из продуктов гидролиза BH_4^- , распад которого лимитирует суммарный процесс восстановления хрома(У), что также косвенно подтверждается невысоким значением предэкспоненциального множителя и отсутствием влияния на скорость реакции ионной силы раствора (до $\mu = 1.0$).

Исследуемый процесс представлен в виде следующих последовательных реакций с учетом образования в качестве промежуточных соединений хрома(У) и (ІУ):



(лимитирующая стадия),



Суммирование уравнений дает уравнение (3.20).

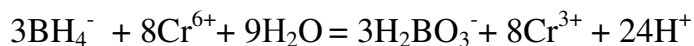
Хром(ІІІ) борогидридом не восстанавливается. Но в присутствии железа(ІІІ) /147/ Сг количественно увлекается осадком образующегося "борида" железа. Степень восстановления хрома не установлена.

Взаимодействие бихромат - иона с борогидридом натрия в кислых растворах происходит практически мгновенно с образованием хрома(ІІІ) и выделением газообразного водорода, вследствие параллельно протекающего гидролиза BH_4^- /230/. С повышением рН скорость реакции превалирует над скоростью гидролиза последнего. При пропускании через раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ диборана восстановление бихромата протекает во времени, скорость этого процесса возрастает с понижением кислотности с 2.0 до 10^{-2} N H_2SO_4 . В этих условиях B_2H_6 , взаимодействуя с водой, образует BH_3OH^- и другие гидроксо - ионы, которые являются ответственными за восстановление бихромат - иона.

Таким образом, взаимодействие $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ с BH_4^- также оказывается сложным процессом, первой стадией которого является гидролиз борогидрида. Подтверждением этого явились результаты исследования кинетики реакции бихромата с борогидридом натрия в кислых растворах при 30°C /232/. Скорость восстановления описывается уравнением:

$$k_1 = 2 \cdot 10^{13} \exp(-80000/RT) \text{ c}^{-1}.$$

Реакция 1-го порядка по ионам BH_4^- и H_3O^+ и нулевого по бихромат - иону. Предполагают, что первой стадией является образование $[\text{H}^+\text{BH}_4^-]$, а с хромом(УІ) реагируют BH_4^- и продукты их гидролиза BH_3OH^- , $\text{BH}_2(\text{OH})_2^-$, $\text{BH}(\text{OH})_3^-$ и др. Стехиометрия реакции представлена уравнением:



Восстановление молибдат - иона борогидридом натрия проходит в зависимости от кислотности среды и количества восстановителя до различной степени окисления молибдена /147, 233-238/. При проведении реакций в сильноокислой среде ($\text{pH} \ll 1$) и при большом избытке гидрид - аниона быстро образуются ионы молибдена(ІІІ) /147, 233/. При pH 1-3 образуются молибденовые, а в присутствии фосфора, фосфорномолибденовые сини (рис.3.7) /237/.

Исследована природа молибденовой (МС) и фосфорномолибденовой (ФМС) сини (рис.3.7)/247/.

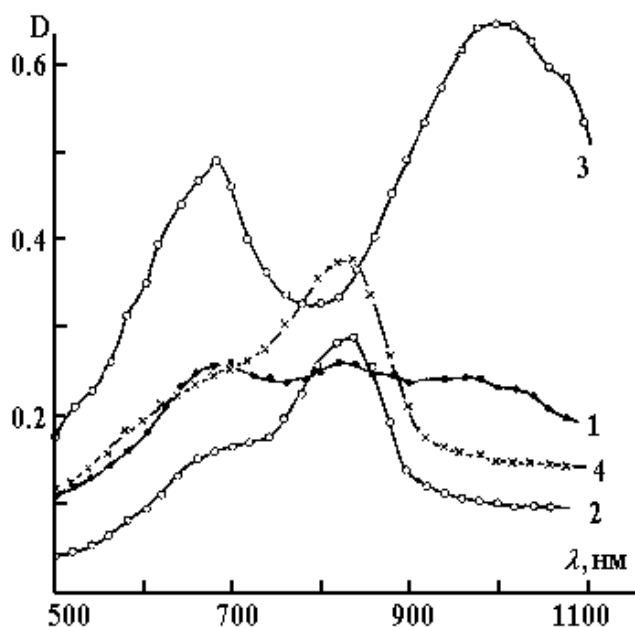


Рис.3.7. Спектры поглощения фосфорно-молибденовых синей, полученных при различных условиях. 1-3 спектры ФМС в растворах с pH 2.17 (1); 2.30 (2); 2.50 (3); 4 - спектр молибденовых синей с pH 2.78; $[\text{NaBH}_4] = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[\text{P}] = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{Mo(УІ)}]:[\text{NaBH}_4] = 12.25$ (1); 3.08 (2); 12.26 (3); 6.08 (4).

Серии растворов, изомолярные относительно Mo(УІ) и P , указывают на образование двух видов ФМС с соотношением $\text{Mo:P} = 6:1$ ($\lambda_{\text{max}} = 680$ и 840 нм) и $\text{Mo:P} = 12:1$ ($\lambda_{\text{max}} = 980$ нм). Оптимальными условиями образования МС являются: $[\text{NaBH}_4] = (2-3) \cdot 10^{-4} \text{ M}$, pH 2.78; ФМС: $[\text{NaBH}_4] = (0.6-6.0) \cdot 10^{-4}$; pH 2.3-2.5; $[\text{P}] = (0.42-4.2) \cdot 10^{-5} \text{ M}$. Интенсивность полосы поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 820$ нм изменяется пропорционально концентрации фосфора в интервале $(0.4-2.1) \cdot 10^{-5} \text{ M}$, что можно использовать для фотометрического определения фосфора в растворах.

В растворах с pH 3-8 молибден(УІ) восстанавливается до гидроксида молибде-

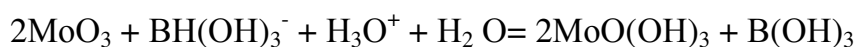
на(Y) /238/. В более щелочной среде (pH 8-11) образование Mo(Y) идет во времени, а при pH>11 видимых изменений в исследуемой системе не наблюдается по крайней мере 1-2 суток. Молибдат реагирует с одним из продуктов гидролиза борогидридного аниона, а именно с тригидроксоборогидрид - ионом /233/. Исследованием скорости накопления продукта восстановления молибдата аммония в боратных буферных растворах /235, 236/ подтвержден вывод об участии в реакции иона $\text{BH}(\text{OH})_3^-$. Процесс описывается кинетическим уравнением, которое аналогично уравнению гидролиза борогидрид - иона. Эффективная константа скорости гидролиза BH_4^- , равная при 25°C $1.8 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, того же порядка, что и значение константы скорости образования молибдена(Y) ($1.1 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) /118/. Предложено /234/ следующее стехиометрическое уравнение реакции восстановления молибдена(YI) до молибдена(Y) в растворах с pH 8-10:



В слабокислой среде (pH 4-7) имеет место обратимая протонизация молибдат - иона и вначале образуется MoO_4H^- , реагирующий с $\text{BH}(\text{OH})_3^-$ /238 /:

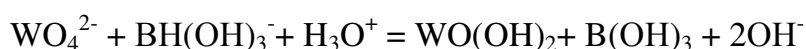


Тригидроксид молибдена также восстанавливается тригидроксоборогидрид - анионом /238/ без выделения H_2 :



Газообразный водород образуется лишь в результате гидролиза борогидридных ионов.

Исследования реакции вольфрамата с борогидридом натрия были проведены в кислых и боратных буферных растворах /147, 239-241/. Так же как и молибдат, вольфрам(YI) восстанавливается тригидроксоборогидрид - ионом /239,240/ до сини (pH~ 1) или гидроксида вольфрама(IY) (pH 2-10) /240-242/:



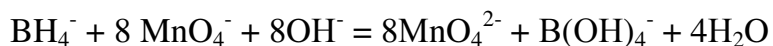
Скорость реакции ($k_2^{25} = 1.2 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) лимитируется скоростью гидролиза BH_4^- - иона /118/. Таким образом, взаимодействие вольфрабат - иона с водными растворами борогидрид - иона является сложным процессом, который можно отнести к типу сопряженной реакции, протекающей через стадию образования активного по отношению к вольфраму(YI) промежуточного продукта.

Изучены реакции NaBH_4 и KBH_4 с WO_3 (в виде взвеси в воде) /242,243/ в растворах с pH 4-7, представленные с учетом гидролиза BH_4^- в виде следующего суммарного уравнения:



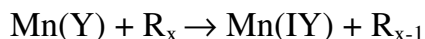
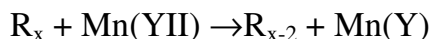
Взаимодействие борогидрида натрия с перманганатом калия проходит в зависимости от кислотности среды по различным маршрутам / 30, 244-246 /. В сильноще-

лочных растворах (0.1-1.0 М NaOH) образуется манганат /245/:



Дальнейшее восстановление марганца(УІ) происходит лишь при взаимодействии с моно-, ди- и тригидроксоборогидридами, так как BH_4^- - ион с манганатом не реагирует. В растворах с $\text{pH} < 13$ образуется диоксид марганца (pH 4-10), а ионы марганца(ІІ) при $\text{pH} < 4$ /245, 246/. Не исключено, что в сильноокислой среде (1-3М H_2SO_4) /245/ ответственными за реакции являются диборан и газообразный водород, образующиеся в значительных количествах в результате разложения BH_4^- серной кислотой.

Скорость восстановления перманганат -, манганат-ионов в боратных буферных растворах в интервале pH 8-10 /118-246/ подчиняется одному и тому же кинетическому уравнению $-d[\text{Mn}]/dt = k_2[\text{BH}_4^-][\text{H}_3\text{O}^+]$, т.е. описывается кинетическим уравнением гидролиза борогидрид иона и, таким образом, несомненно, протекает с участием промежуточных продуктов окисления водой иона BH_4^- , образование которых лимитирует реакции восстановления перманганата и манганата в растворах с $\text{pH} < 13$. Авторы работы /244/ полагают, что первой стадией является восстановление марганца(УІІ) до марганца(У), который затем взаимодействует с марганцем(УІІ) с образованием марганца(УІ) и с борогидрид - ионом (или с продуктом частичного его окисления R_x), восстанавливаясь до марганца(ІУ):

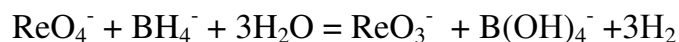


По данным американских ученых /247/ при взаимодействии перрената аммония с борогидридом натрия в уксуснокислой среде образуется оксид рения(ІІІ). Если проводить реакцию также в уксуснокислых растворах, но в токе азота, то образуется смесь металлического рения и его диоксида или оксида рения(ІІІ) /248/.

В солянокислых, нейтральных, боратных буферных и щелочных растворах /249-256/ восстановление рения(УІІ) проходит ступенчато с образованием $\text{Re}(\text{УІ})$, $\text{Re}(\text{У})$ и $\text{Re}(\text{ІУ})$. Конечный продукт идентифицирован на основании ИК- спектроскопического, дифференциально-термического, рентгенофазового и химического анализов как $\text{ReO}_2 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ /254, 256/. Других известных оксидов рения в осадке обнаружено не было. При нагревании в вакууме при 400°C образуется обезвоженный диоксид неизвестной модификации.

Изучалась кинетика восстановления перренат - иона до рената и диоксида рения /249-253/ в боратных буферных растворах с pH 8-10. Процессы лимитируются гидролизом борогидрид - иона. Реакции восстановления начинаются лишь тогда, когда в растворе накапливаются тригидроксоборогидрид - ионы. Константа скорости накопления рения(У) практически такая же ($k_2^{25} = 1.1 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), как и скорость

гидролиза BH_4^- . Образование рения(IV) идет несколько быстрее (примерно в 4 раза). Полагают, что процесс восстановления перрената до диоксида осложняется диспропорционированием рения(V) /257/, образующегося в качестве одного из промежуточных ионов. Предложены следующие стехиометрические уравнения:



Если сравнить величины окислительно-восстановительных потенциалов кислородсодержащих соединений металлов, или их оксоанионов, с характером протекания их реакций с борогидридами щелочных металлов в водных растворах, то какой-либо закономерности установить не представляется возможным (табл. 3.15). Так например, дихромат с $E_0 = +1.33$ В (рН 1-3) не реагирует с BH_4^- , а восстанавливается продуктами его гидролиза, в то время как OsO_4 ($E_0 = +0.3$ В в растворах с рН>13) реагирует с борогидрид - ионом, также как и марганец(VII) в подобных условиях ($E_0 = +0.66$ В). По-видимому, в рассматриваемых процессах взаимодействия $\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ ($n = 1-4$) с оксосоединениями (или ионами) металлов начинают проявляться в значительной степени стерические факторы.

Таблица 3.15

Окислительно-восстановительные реакции оксо-анионов металлов с $\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ ($n=1-4$) /208a/

Схема процесса	рН среды	E_0 , В	$\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$
$\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$	1-3	1.33	BH_3OH^-
	3-8	~1	$\text{BH}_2(\text{OH})_2^-$, $\text{B}(\text{OH})_3^-$
$\text{V(V)} \rightarrow \text{V(IV)}$	3-8	~1	$\text{B}(\text{OH})_3^-$
$\text{Mn(VII)} \rightarrow \text{Mn(VI)}$	12-14	0.66	BH_4^- и др.
$\text{Mn(VI)} \rightarrow \text{Mn(IV)}$	12-14		BH_3OH^- , $\text{BH}_2(\text{OH})_2^-$, $\text{B}(\text{OH})_3^-$
$\text{Ru(VIII)} \rightarrow \text{Ru(VI)}$	9-13	0.595	BH_4^- и др.
$\text{Mo(VI)} \rightarrow \text{Mo(V)}$	4-10	0.48	$\text{B}(\text{OH})_3^-$
$\text{Re(VII)} \rightarrow \text{Re(V)}$	8-10	0.4	$\text{B}(\text{OH})_3^-$
$\text{Te(VI)} \rightarrow \text{Te(IV)}$	8-11	0.4	BH_3OH^- , $\text{B}(\text{OH})_3^-$
$\text{Os(VIII)} \rightarrow \text{Os(VI)}$	>13	0.3	BH_4^-
$\text{Cr(VI)} \rightarrow \text{Cr(III)}$	8-10	0.13	BH_3OH^- , $\text{BH}_2(\text{OH})_2^-$, $\text{B}(\text{OH})_3^-$

Каталитические реакции. Восстановление молибдат - иона борогидридом натрия катализируется катионами меди(II), никеля(II), железа(III), сульфид - и арсенит ионами в растворах с рН 8-10 /236/ при мольных соотношениях $\text{C}_{\text{Mo(VI)}} : \text{C}_{\text{ион}}$, равных соответственно 1 : 0.015; 1 : 0.0005; 1 : 0.05; 1 : 0.02; 1 : 1.25. Ускоряющее действие объясняется тем, что сульфид натрия взаимодействует с молибдат - ионом, образуя, очевидно, сульфидное соединение MoS_4^{2-} , которое может оказаться катализатором реакции MoO_4^{2-} с BH_4^- . Никель(II), медь(II), железо(III), мышьяк(V) сами восстанавливаются борогидрид - ионом до свободных элементов, проявляющих каталитические свойства.

Соли никеля, кобальта и меди катализируют также реакции восстановления перренат-иона до рената и диоксида рения /258,259/ в боратных буферных растворах с pH 8-10 (рис. 3.8). Как следует из рис.3.8, кинетические кривые имеют, по крайней мере, две стадии. Первая стадия является, по существу, индукционным периодом, в течение которого в растворе накапливаются ионы $\text{ВН}(\text{ОН})_3^-$ (продукты гидролиза ВН_4^-), восстанавливающие затем рений(УП) (вторая стадия). Индукционный период уменьшается в зависимости от концентрации ионов металлов.

Механизм каталитического влияния объясняют образованием под действием борогидридного аниона осадков "боридов" кобальта и никеля и смеси меди и гидрида меди(I), каталитически активных в реакции гидролиза ВН_4^- . Поэтому скорость образования $\text{ВН}(\text{ОН})_3^-$ возрастает и соответственно растет скорость восстановления перренат-иона. Интересным является прямо пропорциональная зависимость скорости реакции NaReO_4 с NaBH_4 от концентрации ионов меди и никеля (рис.3.9). Этот факт может быть использован для кинетического определения металлов с чувствительностью $\sim 10^{-4}$ мкг/мл /259/.

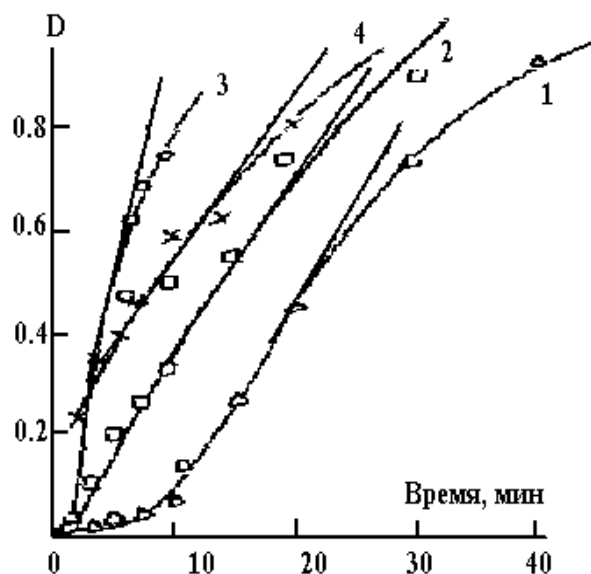


Рис. 3.8. Катализ реакции восстановления борогидридом натрия рения(УП) до рения(Y) (1) в боратном буферном растворе с pH 9.55 ионами кобальта ($2 \cdot 10^{-5}$ М) (2), никеля ($1 \cdot 10^{-4}$ М) (3), меди ($1 \cdot 10^{-4}$ М) (4).

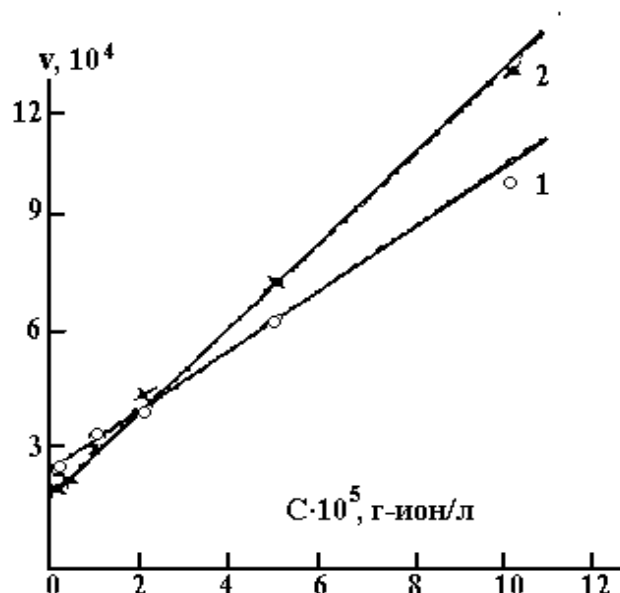
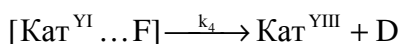
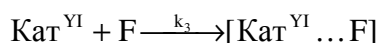
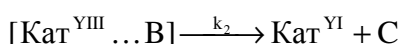
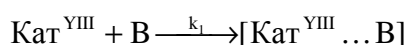


Рис.3.9. Зависимость скорости восстановления рения(УП) до рения(У), борогидридом натрия от концентрации 1 - меди, 2 - никеля.

Весьма эффективным катализатором восстановления гексацианоферрата(III) калия борогидридом натрия в сильнощелочных растворах (pH > 13), когда реакция практически не идет [215], является тетраоксид осмия [260]. В 4 М растворах гидроксида натрия [261,262] в области концентрации осмия $3.6 \cdot 10^{-8}$ - $8 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л сохраняется линейная зависимость скорости реакции от концентрации катализатора. С увеличением в реакционной смеси количества гексацианоферрата или борогидрида скорость каталитического процесса несколько растет, а затем остается практически постоянной. Таким образом, порядок реакции по катализатору первый, а по окислителю и восстановителю - переменный до нуля, что вызвано образованием промежуточных комплексных соединений между гексацианоферратом или борогидридом и катализатором. Рост скорости реакции с увеличением концентрации гидроксид-иона авторы объясняют изменением состояния тетраоксида осмия в щелочных растворах и общеизвестным фактом усиления окислительной активности гексацианоферрата.

Катализ осмием осуществляется за счет попеременного окисления - восстановления катализатора в степенях окисления 8+ и 6+ с образованием промежуточных соединений, которые были идентифицированы спектрофотометрическим методом. Общая схема каталитической реакции представлена следующим образом:



где Кат^{VIII} и Кат^{VI} - соединения осмия в степени окисления 8+ и 6+; В - восстано-

тель, BH_4^- ; F - окислитель, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$; C, D, - продукты реакции; k_1, k_2, k_3, k_4 - константы скорости соответствующих реакций. Для вывода кинетического уравнения использовался метод графов. Оно имеет следующий вид

$$\frac{-d[F]}{d\tau} = \frac{k_1 k_3 [B] \cdot [F] C_{\text{кат}}}{k_3 [F] + k_1 [B]}$$

и объясняет экспериментально наблюдаемые зависимости: первый порядок по катализатору и переменный по окислителю и восстановителю. Значения констант при различной температуре представлены в табл. 3.16, из которой следует, что лимитирующей стадией сложной каталитической реакции является реакция образования промежуточного комплекса осмия(IV) с гексацианоферратом /261/.

Таблица 3.16

Результаты изучения кинетики реакции NaBH_4 с $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в 4.0 М растворе NaOH , катализируемой тетраоксидом осмия /262/

t, °C	$k \cdot 10^{-5}, \text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	
	k_1	k_2
15	20.2	3.5
20	34	4.9
25	43.7	7.3
30	64.2	11
$\Delta S_a, \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$	56.7	55.4
$E_a, \text{кДж/моль}$	52.1	56.3

Восстановление оксоанионов неметаллических элементов. Малые количества нитрат-иона реагируют в 4 -5%-ной NaOH с борогидридом натрия с образованием аммиака лишь в присутствии солей железа, кобальта или никеля /263/. Полагают /263/, что восстановителями NO_3^- являются осадки, содержащие в своем составе смесь элементарных металлов и бора, получающихся при взаимодействии MBH_4 с железом(III), кобальтом(II) или никелем(II). Нитриты реагирует с борогидридом натрия с образованием аммиака /126/.

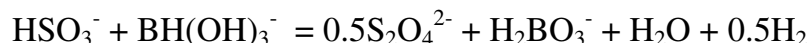
В литературе имеется лишь указание /126/, что фосфиты и гипосфиты восстанавливаются борогидрид - ионом с образованием фосфина.

Борогидрид натрия реагирует с пероксидом водорода /30/ с образованием газообразного водорода. Детально реакция не исследовалась.

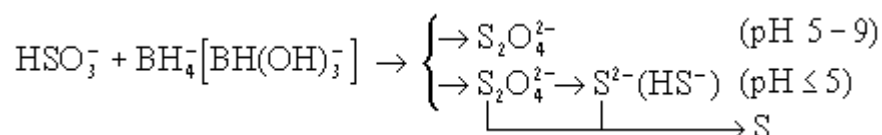
В литературе имеются лишь упоминания о возможности взаимодействия NaBH_4 с персульфатом /16/ и тиосульфатом /265/ в щелочных растворах с образованием элементарной серы и H_2S .

Сульфит - и гидросульфит - ионы восстанавливаются борогидрид - ионом в щелочной среде соответственно до сульфида и дитионата /266/. Направление и скорость процесса зависят от pH и температуры /267/. В кислой среде ($\text{pH} \leq 4.5$) восста-

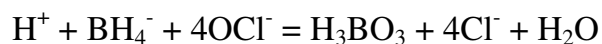
новление гидросульфита идет до элементарной серы. В интервале pH 5-9.5 образуется $S_2O_4^{2-}$. Наиболее вероятным продуктом гидролиза борогидрида, участвующим в восстановлении, авторы считают тригидроксборогидрид - ион:



В кислой среде образующийся дитионат восстанавливается далее до сульфид - иона. Образование серы объясняют взаимодействием S^{2-} с избытком $S_2O_4^{2-}$. Предложена общая схема реакции гидросульфита с борогидридом:

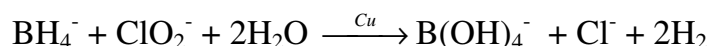


Реакция борогидрида натрия с гипохлоритом была изучена /268/ с точки зрения ее аналитического применения для определения BH_4^- в карбонатных буферных растворах с pH 9.6-10.3. Процесс протекает по следующему уравнению:

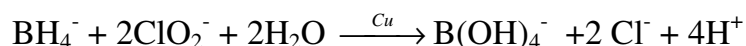


Но в этих условиях наблюдается выделение водорода вследствие параллельно протекающего гидролиза борогидрид - иона. Гидролиз можно подавить, проводя реакцию в растворах с pH > 13 /16, 19/.

В отличие от гипохлорита ClO_2^- реагирует с борогидридом натрия /269/ или калия /268/ медленно. Взаимодействие борогидрид - иона с ClO_3^- /123, 270/ также протекает во времени. В присутствии металлической меди реакция борогидрида натрия с хлоритом заметно ускоряется /269/. При мольном соотношении $BH_4^- : ClO_2^- \geq 1$ в интервале pH 11.8-13.5 она отвечает следующему уравнению:



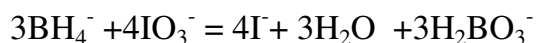
Иначе протекает реакция при избытке хлорит-иона:



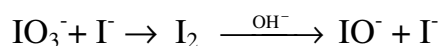
Полагают, что процесс идет с образованием в качестве промежуточных соединений оксидов меди(II) и (I), которые реагируют с борогидрид - ионом, восстанавливаясь до элементарной меди.

Хлораты не реагируют с борогидридом натрия в сильнощелочной среде /16/. Взаимодействие начинается лишь при подкислении, когда идет гидролиз BH_4^- , и наблюдается выделение водорода. Автор /16/ не указывает, но, по-видимому, ответственными за восстановление ClO_3^- должны быть продукты гидролиза борогидридного аниона.

Реакция иодата калия с борогидридом натрия была использована для количественного определения иона BH_4^- /17, 19, 30, 177, 271, 272/. Восстановление IO_3^- идет при pH 7-10 во времени согласно стехиометрическому уравнению:



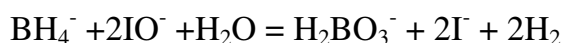
В сильнощелочной среде иодат не взаимодействует с борогидрид - ионом /16, 260/. Норкус /19/ делает вывод, что окисление борогидрида происходит в слабощелочных растворах не только иодатом, но также гипоиодитом, образующимся в реакционной смеси по схеме



Борогидрид - ион реагирует с гипоиодитом по уравнению



Отчасти может иметь место побочная реакция неполного окисления BH_4^- с выделением водорода:



Имеется указание /16/, что бромат не восстанавливается борогидридом натрия в сильнощелочной среде. Реакция заметно идет лишь при подкислении растворов.

Сравнивая возможность протекания реакций ряда оксоанионов неметаллов с величинами их окислительно-восстановительных потенциалов (табл.3.17), можно констатировать следующее.

Таблица 3.17

Окислительно-восстановительные реакции оксо-анионов неметаллов с

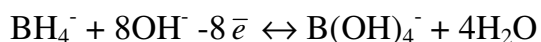
$\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ ($n=1-4$) /118/

Схема процесса	рН среды	E_0 , В	$\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$
$2\text{NO}_2^- + 7\text{e}^- + 9\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	<5	+0.99	BH_4^-
$\text{NO}_3^- + \text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	<5	+0.96	BH_4^-
$\text{ClO}^- + 2\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	<7	+0.94	BH_4^-
$\text{BrO}^- + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	7-8	0.76	BH_4^-
$\text{ClO}_3^- + 6\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	>8	+0.7	все $\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$
$\text{ClO}_2^- + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	11-13.5	+0.67	BH_4^-
$\text{BrO}_3^- + 6\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	>8	0.61	все $\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$
$\text{IO}^- + 2\text{e}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	7-10	+0.49	BH_4^-
$\text{SO}_3^{2-} + 4\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{S} + 6\text{OH}^-$	4.5	0.45	$\text{BH}(\text{OH})_3^-$
$\text{IO}_3^- + 6\text{e}^- + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	7-10	0.26	BH_4^-
$2\text{HSO}_3^- + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	5-9.5	-0.08	$\text{BH}(\text{OH})_3^-$
$\text{NO}_3^- + \text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2$	~7	-0.14	Нет реакции
$2\text{NO}_2^- + 6\text{e}^- + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2 + 8\text{OH}^-$	11	-0.47	То же
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 8\text{e}^- + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{S} + 10\text{OH}^-$	11	-0.6	BH_4^-

Анионы восстанавливаются, если их $E_0 > -0.1$ В. Исключение составляет тиосульфат-ион ($E_0 = -0.6$ В), который реагирует с BH_4^- в щелочной среде с образованием сероводорода. Объяснить данный факт, а также ответить на вопрос, когда, при каких значениях E_0 с анионами реагируют лишь продукты гидролиза BH_4^- , не представляется пока возможным из-за отсутствия достаточного и достоверного экспериментального материала.

О некоторых закономерностях и особенностях окислительно-восстановительных реакций с участием борогидрид - иона

Как следует из анализа опубликованных экспериментальных данных, направление реакций, скорость и степень их протекания определяются целым рядом факторов, в первую очередь состоянием в водных растворах как борогидрид - иона, так и окислителей /4, 5, 8, 13, 49, 55, 56, 58, 99, 116, 118, 139, 143, 145, 200, 202, 203, 205, 209, 219, 220, 221, 226, 230, 237, 259, 267/. Окислительно-восстановительный потенциал реакции



зависит от pH среды. Однако BH_4^- с подкислением гидролизует в значительной степени и образует ряд промежуточных продуктов, которые являются более активными, чем BH_4^- восстановителями. В этом основная особенность реакций с участием MBH_4 .

Изменение pH будет оказывать влияние и на активность окислителя. Так, присоединение, например, иона H^+ ко многим анионам приводит к увеличению положительного заряда частицы и облегчает присоединение ею электронов, т.е. усиливает ее окислительные свойства. Поэтому реакции, в которых принимают участие окислители переменного состава, должны ускоряться при понижении pH.

С увеличением pH гидролиз BH_4^- иона замедляется, а при $\text{pH} > 12$ практически не наблюдается в течение нескольких суток. В результате уменьшается концентрация более активных составляющих восстановителя. И если состав окислителя остается постоянным или происходит присоединение OH^- , приводящее к уменьшению активных форм окислителя, то в этом случае следует ожидать понижения скорости реакций.

Так, экспериментально было доказано, что марганец(IV), медь(II), олово(IV) и (II), свинец(II), селен(IV), теллур(IV) и (VI), ванадий(V), молибден(VI), вольфрам(VI), иридий(III), мышьяк(III), сурьма(III), рений(VII) и хром(VI) с заметной скоростью реагируют с борогидрид - ионом лишь в растворах с $\text{pH} < 11$. Если реакции проводить в боратных буферных или сильнощелочных растворах ($\text{pH} > 12$), то при подкислении скорость возрастает, несмотря на то, что количество BH_4^- уменьшается под действием кислоты, в то время как pH остается практически неизменным.

Целый ряд оксоанионов (ванадат, молибдат, вольфрамат, перренат и др.) восстанавливаются лишь тригидроксборогидрид - ионами, а теллурид - BH_3OH^- - ионом (при недостатке восстановителя). При избытке последнего в реакцию вступают также ионы BH(OH)_3^- . В интервале pH 7-9 ответственным за восстановление теллура(IV) является BH_3OH^- в то время как при pH 9-11 с теллуридом реагирует лишь BH(OH)_3^- . Изменение механизма реакции в зависимости от pH среды можно объяснить состоянием Te(IV) в воднощелочных растворах. В щелочной среде хромат - и манганат - ионы с заметной скоростью с BH_4^- не реагируют. Взаимодействие начинается лишь тогда, когда в растворе появляются промежуточные продукты гидролиза. Показано, что

все гидроксоборогидрид - ионы реагируют с заметной скоростью с хроматом и манганатом. Восстановление перманганата, осмия(УШ) и осмия(УІ), гидроксоанионов платиновых, катионов других металлов, происходит ВН_4^- - ионом сразу после смешения растворов реагирующих веществ, как в кислой, так и в щелочной среде.

Возможность восстановления катионов металлов определяется, в ряде случаев, величиной их нормальных окислительно-восстановительных потенциалов. Если $E_0 > -0.5 \text{ В}$, то реакция с ВН_4^- ионом идет. При $E_0 < -0.5 \text{ В}$ взаимодействие не наблюдается в течение многих суток. При значениях потенциалов $-0.5 - 1.0 \text{ В}$ ответственными за реакцию оказываются промежуточные продукты гидролиза ВН_4^- - иона, а если $E_0 < -1 \text{ В}$, то ни борогидрид-ион, ни его гидроксопроизводные катионы металлов не восстанавливают, не исключено, что из-за термодинамического запрета. В процессе реакций борогидридов с оксоанионами металлов значительно большую роль начинают играть стерические факторы.

Таким образом, все редокс - реакции борогидридов щелочных металлов с различными неорганическими веществами и ионами в водных растворах можно разделить на две группы: 1) реакции, в которых восстановителем является борогидрид-ион; 2) реакции, в процессе которых ответственным за восстановление оказывается не ВН_4^- , а один или несколько продуктов его гидролиза (табл. 3.18).

Величины ΔG_{298}^0 для различных реакций, вычисленные (на основании стехиометрических уравнений с участием ВН_4^- - иона) с использованием соответствующих литературных данных, имеют отрицательные значения. Это иллюстрирует большую термодинамическую неустойчивость иона ВН_4^- к окислителям. Но, как показывают экспериментальные результаты, борогидрид - ион вполне устойчив в растворах ряда окислителей, что характерно для реакций второго типа. Сочетание термодинамической неустойчивости с кинетической устойчивостью не позволяет предсказать на основании одних термодинамических данных реальные пути реакций с участием борогидрид - ионов. Исходя из вышеизложенного следует, что классификация окислительно-восстановительных процессов основывается на кинетических особенностях.

Анализируя известные данные, можно констатировать взаимосвязь окислительно-восстановительных процессов с участием гидрид - анионов и рН реакционной среды. В связи с тем, что восстановление ионов происходит практически необратимо, при обсуждении вопроса принято во внимание лишь изменение состава реагирующих компонентов. С увеличением щелочности среды, как уже отмечалось, гидролиз борогидрида подавляется и уменьшается количество более активных частиц - восстановителей. В этих условиях окислительная способность многих веществ и ионов понижается, так как в растворе начинают преобладать менее активные компоненты окислителя. Отсюда следует совершенно однозначный вывод: с повышением рН скорость

Таблица 3.18

Окислительно-восстановительные реакции с участием борогидрид – иона и продуктов его гидролиза

Окислитель	pH среды	Ион– восстано- витель	Продукт восстановления	$-\Delta G^{\circ}_{298}$, кДж/моль	$k_{25} \cdot 10^{-5}$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	Процессы, активирую- щие окислитель
Вода	1-10	BH_4^-	Водород	416	13.3	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
Катионы металлов (Cu, Ag, Au, Cd, Hg, Bi, Fe, Co, Ni, Rh)	1-11	BH_4^-	Свободные металлы, псевдо-бориды, гидриды			$\text{M}(\text{OH})_z^{n-z} \rightarrow \text{M}(\text{H}_2\text{O})_m^{n+}$
Оксиды меди, серебра и золота	11-14	BH_4^-	Свободные металлы			$\text{M}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\text{H}_2\text{O})_m^{n+}$
Гипогалогениды	7-14	BH_4^-	Хлорид	1275		$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
			Бромид	1744		
			Иодид	966		
Хлорит	0-7	BH_4^-	Хлорид	1194		$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
Иодат	9-14	BH_4^-	Иодид	2409		$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
Перманганат	12-14	BH_4^-	Манганат	1032		$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
Манганат	8-12	$\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ (n=1÷3)	MnO_2		11.8	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
Перманганат	2-12	$\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ (n=1÷4)	То же	1373	11.3	$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_3^+$
	<1	B_2H_6	Mn^{2+}			$\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{MnO}_3^+$
Тетраоксид рутения	3-14	BH_4^-	RuO_2	999		$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
	<2	B_2H_6				
Рутенат	12-14	BH_4^-	То же			$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
Тетраоксид осмия	3-14		OsO_2	739		$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
	<2	B_2H_6	То же			$\text{OsO}_4(\text{OH})_2^{2-} \rightarrow \text{OsO}_4$
Оснат	12-14	BH_4^-	То же			$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
Таллий(III)	~7	BH_4^-	Борогидрид талия			$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
	12-14	$\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ (n=1÷2)	Таллий			$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
Куприт	12-14	$\text{BH}(\text{OH})_3^-$	Медь	2402		$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-} \rightarrow \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$
Цианид золота	13-14	$\text{BH}_3(\text{OH})^-$	Золото			
Германат	7-10	HBH_4	Герман	269		$\text{Ge}(\text{OH})_6^{2-} \rightarrow \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$
Станнат	14	$\text{BH}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ (n=1÷3)	Станит			$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} \rightarrow \text{Sn}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$
Станнит	12-14	$\text{BH}(\text{OH})_3^-$	Олово			
Тиостаннат	9-10	$\text{BH}(\text{OH})_3^-$	Олово, сера			$\text{SnS}_3^{2-} \rightarrow \text{HSn}_3^+$
Плюмбит	10-14		Свинец	176		$\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-} \rightarrow \text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$

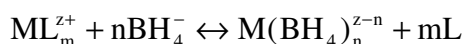
Арсенит	7-10	HBN_4	Арсин	248	13.5	$\text{As}(\text{OH})_4^- \rightarrow \text{As}(\text{OH})_2^+$
	12-14	$\text{BN}(\text{OH})_3^-$	Мышьяк			
Стибит	12-14	$\text{BN}(\text{OH})_3^-$	Сурьма			$\text{Sb}(\text{OH})_4^- \rightarrow \text{Sb}(\text{OH})_2^+$
Гидроксид висмута	12-14	$\text{BN}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ ($n=1\div 3$)	Висмут			$\text{Bi}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_2^+$
Ванадат	8-11	$\text{BN}(\text{OH})_3^-$	$\text{V}(\text{OH})_4$	1322	10.8	$\text{VO}_3^- \rightarrow \text{VO}_2^-$
	1-7	$\text{BN}(\text{OH})_3^-$	Ванадий(IY)			$\text{VO}_3^- \rightarrow \text{VO}_2^+$
	<1	$\text{BN}(\text{OH})_3^-$	Ванадий(III)			
Гидросульфит	5-10	$\text{BN}_3(\text{OH})^-$	Дитионат			$\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3$
	1-5	$\text{BN}_3(\text{OH})^-$	Сера, H_2S			
Селенит	5-12	$\text{BN}_3(\text{OH})^-$	Селен	2247		$\text{SeO}_3^{2-} \rightarrow \text{HseO}_3^-$
	1-4	$\text{BN}_3(\text{OH})^-$	Селенид	2721		
Теллурат	8-11	$\text{BN}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ ($n=1\div 3$)	Телурит			$\text{H}_5\text{TeO}_6^- \rightarrow \text{H}_6\text{TeO}_6$
	12-14		Теллур	155		
Теллурид	8-11	$\text{BN}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ ($n=1\div 3$)	Теллур	722		$\text{TeO}_3^{2-} \rightarrow \text{HteO}_3^-$
	1-7		То же	651		
Хромат	8-11	$\text{BN}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ ($n=1\div 3$)	$\text{Cr}(\text{OH})_3$			$\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCrO}_4^-$
Бихромат	1-7	$\text{BN}_n(\text{OH})_{4-n}^-$ ($n=1\div 3$)	Хром(III)			$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
	<1	B_2H_6	То же			$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
Молибдат	3-11	$\text{BN}(\text{OH})_3^-$	$\text{Mo}(\text{Y})$	1768	11.5	$\text{MoO}_4^{2-} \rightarrow \text{HmoO}_4^-$
	1-3	$\text{BN}(\text{OH})_3^-$	Молибденовая синь			
	<1	B_2H_6	Молибден(III)			
Вольфрамат	3-11	$\text{BN}(\text{OH})_3^-$	Гидроксид вольфрама (IY)	743	12.1	$\text{WO}_4^{2-} \rightarrow \text{HWO}_4^-$
	1-3	$\text{BN}(\text{OH})_3^-$	Вольфрамовая синь			
Перренат	8-11	$\text{BN}(\text{OH})_3^-$	Ренат		10.8	$\text{ReO}_4^- \rightarrow \text{HReO}_4$
	8-11	$\text{BN}(\text{OH})_3^-$	ReO_2	2799	56.1	
	1-7	$\text{BN}(\text{OH})_3^-$	То же		56.1	
Гексацианоферрат(III)	8-11	$\text{BN}_3(\text{OH})^-$	Гексацианоферрат(II)		18.0	
	9-13					
Нитропрурид	8-13	$\text{BN}(\text{OH})_3^-$				
Пентацианокобальтат	8-10.5	$\text{BN}_3(\text{OH})^-$	Гидропентацианокобальтат		10	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
Бромпентацианокобальтат	8-10.5	$\text{BN}_3(\text{OH})^-$	То же		10	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
Гексагидроксирид	8-10	$\text{BN}(\text{OH})_3^-$	Ir , $\text{Ir}(\text{OH})_3$		13.3	$\text{Ir}(\text{OH})_6^{2-} \rightarrow \text{Ir}(\text{OH})_3^+$

реакций уменьшается, а при $\text{pH} > 11$ в ряде случаев практически не наблюдается в течении суток или даже месяцев.

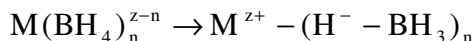
В кислых растворах борогидрид - ион быстро гидролизуется с образованием различных форм гидрид - анионов и нейтральных частиц, обладающих высокой восстановительной способностью. С понижением pH происходит также присоединение ионов водорода к анионам - окислителям и в растворе появляются более активные компоненты оксоионов. Отмеченные факторы способствуют тому, что при понижении pH не только возрастает скорость реакций, но и увеличивается глубина протекания процессов, т.е. окислители восстанавливаются до более низких степеней окисления элементов. Таким образом, варьируя значения pH можно осуществлять направленный синтез различных соединений.

Обобщая известные в литературе данные, можно высказать следующие соображения относительно механизма окислительно-восстановительных процессов BH_4^- с различными ионами.

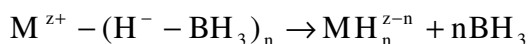
Взаимодействие BH_4^- с гидратированными и другими комплексными катионами металлов относится к реакциям, идущим через мостиковые активные комплексы (внутрисферный механизм). Процесс начинается с замещения лигандов (L) на ион - восстановитель



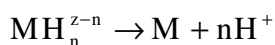
и образования мостиковой связи



Следующая стадия - перенос атома водорода, H^- , и разрыв связи



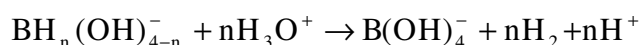
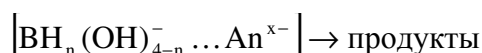
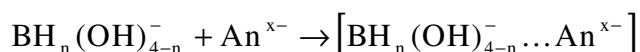
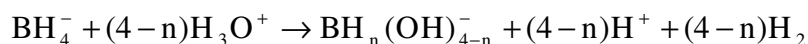
И наконец - перенос электрона и разрыв мостиковой связи (т.е. окислительно-восстановительная реакция)



Образовавшийся боран или каталитически распадается под действием никеля, кобальта и железа, или гидролизуется в присутствии ионов других металлов. С увеличением щелочности среды усиливается гидролиз ионов металлов, образуются более прочные гидроксокомплексы или инертные полиядерные ионы типа $\text{M}_q(\text{OH})_p^{(qz-p)+}$. При этом стадия образования $\text{M}(\text{BH}_4)_n^{z-n}$ подавляется и скорость реакций с BH_4^- уменьшается (M - благородные металлы) или становится практически равной нулю (M = Cu, Pb, Fe, Co, Ni).

При изучении реакций кислородсодержащих соединений и ионов с борогидридом установлено, что если восстановителем является борогидрид - ион, то первичным актом взаимодействия следует считать атаку анионов или веществ ионом BH_4^- с образованием промежуточного комплекса. Перенос электронов осуществляется в рас-

творях с $\text{pH} \geq 12$ через мостик из гидроксидных ионов. С понижением концентрации OH^- скорость восстановления увеличивается, в качестве "электронного мостика" начинают выступать молекулы воды. Лабильность BH_4^- сильно возрастает, когда молекула H_2O находится между двумя анионами, и перенос электрона осуществляется легче через ион водорода. Стадией, определяющей скорость, является распад промежуточного комплекса, что было экспериментально подтверждено при изучении кинетики реакций тетраоксида осмия и рутената с BH_4^- в щелочной среде. Аналогично, очевидно, проходит восстановление перманганат-иона, тетраоксида рутения и гидроксопроизводных благородных металлов. Если ответственными за реакции будут не ионы BH_4^- , а продукты его разложения водой, то процессу восстановления предшествует гидролиз борогидрида, в результате которого в растворе накапливаются промежуточные продукты, дающие начало последующим реакциям. Модель подобного рода процесса может быть представлена в следующем виде:



Реакции рассматриваемого типа отнесены к сопряженным последовательно - параллельным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. 676 с.
2. Мальцева Н.Н., Хаин В.С. Борогидрид натрия. М.: Наука, 1985. 207 с.
3. Хаин В.С. Применение тетрагидридоборатов щелочных металлов в аналитической химии // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 2 36. №5. С.988-1007.
4. Хаин В.С. О некоторых особенностях окислительно-восстановительных реакций с участием иона BH_4^- // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. №10. С.2482-2487.
5. Хаин В.С. Волков А.А. Применение тетрагидридобората натрия (калия) в аналитической химии благородных металлов // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 39. №11. С.1945-1952.
6. Мальцева Н.Н., Хольнова Д.М., Михеева В.И. Синтез триэтилендиаминникельборогидрида // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 17. №11. С.3131-3133.
7. Шевченко Ю.Н. Синтез и исследование аминных комплексов кобальта(III) и хрома(III) // Автореф. ... канд. хим. наук. Киев. ИФХ АН УССР, 1977. 27 с.
8. Михеева В.И. Двойные гидриды бора и его аналогов // Усп. химии. 1954. Т. 23. №7. С.831-866.

9. Мальцева Н.Н. Взаимодействие борогидридов щелочных металлов с хлоридами переходных металлов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. №9. С.1718-1721.
10. Гейлорд Н. Восстановление комплексными гидридами металлов. М.: И.Л., 1959. 912 с.
11. Мочалов К.Н., Хаин В.С. Хроматографическое разделение и идентификация продуктов гидролиза борогидрида натрия // Тр. Казан. хим. -технол. ин-та. 1964. №33. С.79-85.
12. Hanzlik J., Vlcek A.A. Redox reactions of cobalt cyanide complexes. 4. The kinetics and mechanism of the reduction of pentacyanocobaltate(II) with sodium borohydride // Collect. Czech. Chem. Commun. 1972. Vol.37. N3. P.693-700.
13. Wang F.T., Jolly W.L. A kinetic study of the intermediates in the hydrolysis of the hydroborate ion // Inorg. Chem. 1972. Vol.11. N8. P.1933-1941.
14. Кулешова О.Д., Тарасянц Р.Р., Бондаревская Е.А. Применение электрогенерированных галогенов и гипогалогенитов для кулонометрического определения борогидрида лития // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. №6. С.1174-1178.
15. Mathews M.B. The reduction of cozymase by sodium borohydride // J. Biol. Chem. 1948. Vol.176. P.229-233.
16. Harzdorf C. Zur mabanalytischen Bestimmung von Boranaten // Ztschr. anal. Chem. 1965. Bd.210. Nr.1. S.12-17.
17. Скоблионок Р.Ф., Мочалов К.Н., Бернер Б.Г. Иодометрическое определение тетрагидридоборат - ионов // Журн. аналит. химии. 1968. Т. 23. №10. С.1518-1521.
18. Норкус П.К. Иодиметрическое определение борогидрида // Журн. аналит. химии. 1968. Т. 23. №6. С.908-911.
19. Норкус П.К. Титриметрическое определение борогидридов щелочных металлов // Журн. аналит. химии. 1969. Т. 24. №11. С.1690-1693.
20. Мочалов К.Н., Гройзберг А.Т., Половняк В.К. Восстановление арсенит - аниона тетрагидридоборатом натрия // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1973. Т. 16. №1. С.147-148.
21. Хаин В.С. Восстановление TeO_2 тетрагидридоборатом калия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. №12. С.1997-2000.
22. Adams R.M. Boron, metallo-boron compounds and boranes. New-York, London, Sydney: Interscience Publ., 1964. 692 p.
23. James B.D., Wallbridge G.H. Metal tetrahydroborates // Progr. Inorg. Chem. 1970. Vol.11. P.101-231.
24. Weiss H.G., Shapiro I. Diborane from the sodium borohydride -sulfuric acid reaction // J. Amer. Chem. Soc. 1959. Vol.81. N23. P.6167-6168.
25. Pat. 2.880.068 (USA). Production of diborane / S.J. Chiras.
26. Duke B.J., Gilbert J.R., Road J.A. Preparation and purification of diborane // J. Chem. Soc. 1964. N1. P.540-542.

27. Brown H.C., Brown C.A. New highly active metal catalysis for the hydrolysis of borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1962. Vol.84. N8. P.1493-1494.
28. Borohydrides assume new catalytic role // Chem. Eng. News. Vol.40. N22. P.49-50.
29. Gunn S.R., Green R.G. The heat of solution of sodium borohydride and the entropy of borohydride ion // J. Amer. Chem. Soc. 1955. Vol.77. N22. P.6197-6198.
30. Jensen E.H. A study on sodium borohydride. Copenhagen, 1954. 219 p.
31. Хайош А. Комплексные гидриды в органической химии. М.: Химия, 1971. 624 с.
32. Davis W.D., Mason L.S., Stegeman G. The heats of the formation of sodium borohydride, lithium borohydride and lithium aluminum hydride // J. Amer. Chem. Soc. 1949. Vol.71. N7. P.2775-2781.
33. Hyde E.K., Hoekstra S.R., Schaeffer G.W., Schlesinger H.I. Some properties of aqueous solution of sodium and lithium borohydride // Div. Phys. Inorg. Chem. 1964. Vol.110. P.24.
34. Brown W.G., Kaplan L., Wilzbach K.E. The exchange of hydrogen gas with lithium and sodium borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1952. Vol.72. N6. P.1343-1344.
35. Schlesinger H.I., Brown H.C., Hoekstra H.R., Rapp R.L. Reactions of diborane with alkali metal hydrides and their addition compounds. New syntheses of Borohydrides. Sodium and potassium borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol.75. N1. P.199-204.
36. Schlesinger H.I., Brown H.C., Finholt A.E. et al. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol.75. N1. P.215-219.
37. Kilpatrick M., Mc Kinney C.D. Kinetics of the reaction of lithium borohydride in aqueous acid solution // J. Amer. Chem. Soc. 1950. Vol.72. N21. P.5774-5776.
38. Pecsock R.L. Polarographic studies on the oxidation and hydrolysis of sodium borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol.75. N12. P.2862-2864.
39. Levine L.A., Kreevoy M.M. Solvent isotope effects on tetra-hydridoborate hydrolysis // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol.94. N10. P.3346-3349.
40. Мочалов К.Н., Шифрин Х.В., Богоносцев А.С. Гидролиз борогидрида натрия // Журн. физич. химии. 1963. Т. 37. №11. С.2404-2407.
41. Мочалов К.Н., Шифрин Х.В., Богоносцев А.С. Кинетика гидролиза борогидрида калия // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. №1. С.174-177.
42. Stockmayer W.H., Miller R.R., Zeto R.J. Kinetics of borohydride hydrolysis // J. Phys. Chem. 1961. Vol.65. N6. P.1076-1077.
43. Гильманшин Г.Г. Полярографическое исследование борогидридов щелочных металлов в водных растворах // Автореф. ... канд. хим. наук. Казань. Хим.-технол. ин-т. 1963. 23 с.
44. Davis R.E., Bromels E., Kibby C.L. Boron hydrides. III. Hydrolysis of sodium borohydride in aqueous solution // J. Amer. Chem. Soc. 1962. Vol.84. N6. P.885-892.

45. Davis R.E. Boron hydrides. IY. Concerning the geometry of the activated complex in hydrolysis of borohydride ion by trimethylammonium ion // J. Amer. Chem. Soc. 1962. Vol.84. N6. P.892-894.
46. Davis R.E., Swein C.C. General acid catalysis of the hydrolysis of sodium borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1960. Vol.82. N22. P.5949-5950.
47. Gardiner J.A., Collat J.W. Kinetics of the stepwise hydrolysis of tetrahydroborate ion // J. Amer. Chem. Soc. 1965. Vol.87. N8. P.1692-1700.
48. Mesmer R.E., Jolly W.L. The hydrolysis of aqueous hydroborate// Inorg. Chem. 1962. Vol.1. N3. P.608-612.
- 48a. Михеева В.И., Архипов С.М. Борогидриды рубидия и цезия // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. №7. С.1506-1514.
49. Прокопчик А.Ю., Шалкаускене Ю.А. Разложение борогидрида натрия в сильно-щелочных растворах // Журн. физич. химии. 1970. Т. 44. №11. С.2941.
50. Михеева В.И., Феднева Е.М. О гидролизе борогидрида лития // Докл. АН СССР. Т. 101. №1. С.99-101.
51. Goubeau J., Kallfass H. Die Reaktion Natriumborohydrid und Wasser // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1959. Bd.299. Nr.1. S.160-169.
52. Хаин В.С., Волков А.А. О стабильности водных растворов тетрагидридоборатов натрия и калия // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. №11. С.2404-2407.
53. Долгих Т.Н., Волков А.А., Олейник Т.Е., Хаин В.С. Стабилизация комплексных гидридов бора // VI Всесоюзное совещание по химии и технологии неорганических соединений бора: Тез. докл. Рига: АН СССР, 1987. С.65-66.
54. Мочалов К.Н., Хаин В.С., Гильманшин Г.Г. К вопросу о механизме гидролиза борогидридов и диборана // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1964. №33. С.56-58.
55. Мочалов К.Н., Хаин В.С., Гильманшин Г.Г. Кинетическое изучение промежуточных стадий гидролиза BH_4^- - иона // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. №3. С.541-543.
56. Мочалов К.Н., Хаин В.С., Гильманшин Г.Г. Обобщенная схема гидролиза борогидрид-иона и диборана // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. №3. С.613-616.
57. Кулаков С.И., Соколов Е.Б., Фролов И.А. Метод получения гидридов УА группы восстановлением AsCl_3 борогидридом натрия // В кн.: Сб. научн. тр. по проблемам микроэлектроники. М.: Ин-т электр. техники. 1975. №21. С.94-96.
58. Kreevoy M.M., Hutchins J.E. $\text{C}_2\text{H}_5\text{BH}_3$ as an intermediate in tetrahydroborate hydrolysis // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol.94. N18. P.6371-6376.
59. Волков А.А., Хаин В.С. О гидролизе BH_4^- - иона // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1991. Т. 27. №7. С.1413-1418.
- 59a. Knechtel J.R., Fraser J.L. Preparation of a stable borohydride solution for use in atomic - absorption studies // Analyst. 1979. Vol.103. P.104-105.
60. Levy A., Brown J.B., Lyons C.J. Catalyzed hydrolysis of sodium borohydride // Industr. and Eng. Chem. 1960. Vol.52. N3. P.211-214.

- 60a. Коробов И.И., Мозгина Н.Г. Гидролиз борогидрида натрия в присутствии интерметаллического соединения LaNi_5 // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. №7. С.1455-1458.
61. Коровин Н.В. Коррозионные и электрохимические свойства палладия. М.: Металлургия, 1975. 240 с.
62. Brown H.C., Brown C.A. A new convenient technique for the hydrogenation of unsaturated compounds // J. Amer. Chem. Soc. 1962. Vol.84. N8. P.1495-1496.
63. Lenfant P., Legras C., Kervella B. Sur la structure des catalyseurs "borure de nickel" // Comp. Rend. 1965. Т. 260. N15. P.1636-1637.
64. Прокопчик А.Ю., Вальсюнене Я.И., Кимтене Д.П. Каталитическое разложение NaBH_4 на Ni // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1970. Т. 4 (63). С.27-35.
65. Прокопчик А.Ю., Вальсюнене Я.И. Каталитическое разложение NaBH_4 на Co // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1971. Т.1 (64). С.13-20.
66. Прокопчик И. В., Вальсюнене Я.И., Желис Г. Каталитическое разложение NaBH_4 на Fe // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1973. Т. 2 (75). С.11-20.
67. Шалкаускас М.И., Желис Г., Раудис Ш.Ю., Вальсюнене Я.И. Эмпирическое уравнение кинетики разложения BH_4^- на Fe // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1974. Т. 5 (84). С.3-8.
68. Желис Г., Вашкялис А.Ю., Вальсюнене Я.И. Электрохимическое исследование каталитического разложения BH_4^- на поверхности Fe-B- покрытий // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1979. Т. 5(114). С.3-9.
69. Прокопчик А.Ю., Вальсюнене Я.И., Винкявичюс И.И. Каталитическое разложение BH_4^- на Pt // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1976. Т. 2 (93). С.3-12.
70. Прокопчик А.Ю., Винкявичюс И.И. Каталитическая активность Pt в растворе BH_4^- // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1978. Т. 2 (105). С.3-9.
71. Прокопчик А.Ю., Вальсюнене Я.И., Кашкялис А.С. Каталитическое разложение BH_4^- на Pd // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1977. Т. 6 (103). С.3-10.
72. Прокопчик А.Ю., Вальсюнене Я.И. Каталитическое разложение борогидрида на Rh // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1974. Т. 4 (83). С.11-20.
73. Вальсюнене Я.И., Норгалайте А.Ю. Электрохимическое исследование каталитического разложения BH_4^- на Rh // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1975. Т. 6. (91). С.11-16.
74. Прокопчик А.Ю., Вальсюнене Я.И., Норгалайте А.Ю. Каталитическое разложение BH_4^- на Ru // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1974. Т. 5 (84). С.17-25.
75. Вашкялис А.Ю., Прокопчик А.Ю., Шалкаускене Ю.А. Электрохимическое исследование каталитического разложения BH_4^- на металлах подгруппы Си // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1972. Т. 3 (70). С.3-12.
76. Вальсюнене Я.И., Юрявичюс А.Ю. Каталитическое разложение борогидрида на Ir // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1984. Т. 5 (145). С.3-9.
77. Abts L.M., Langland J.T., Kreevoy M.I. Role of water in the hydrolysis of BH_4^- // J. Amer. Chem. Soc. 1975. Vol.97. N11. P.3181-3185.

78. Сизарева А.С., Мальцева Н.Н., Ерусалимчик И.Г., Михеева В.И. Борогидрид натрия в смешанном растворителе вода - диглим // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. №4. С.927-929.
79. Olah G.A., Westerman R.W., Mo Y.K., Klopman G. Electrophilic reactions at single bonds. 7. Hydrogen-deuterium exchange accompanying protolysis (deuterolysis) of the borohydride and aluminium hydride anions with anhydrous strong acids. The intermediacy of pentahydroboron (BH_5) and pentahydroaluminium (AlH_5) and their structural relationship with the methanium ion (CH_5^+) // J. Amer. Chem. Soc. 1972. Vol.94. N22. P.7859-7862.
80. Willem R. Possible mechanism of the reaction between tetrahydroborate and hydrogen ions: A permutational analysis // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979. N1. P.33-40.
81. Gardiner J.A., Collat J.W. The hydrolysis of sodium tetrahydroborate: Identification of an intermediate // J. Amer. Chem. Soc. 1964. Vol.86. N15. P.3165-3166.
82. Jolly W.L., Schmitt T. Evidence for the species BH_2^+ and $BH(OH)_2$ in aqueous solutions: The reaction of diborane with hydroxide // J. Amer. Chem. Soc. 1966. Vol.88. N18. P.4282-4284.
83. Горбунов А.И., Кулешова О.Д. Исследование пиридиновых комплексов диборана, дихлорборана и борогидрида лития методом кулонометрического титрования // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. №7. С.1821-1826.
84. Кулешова О.Д., Никитин В.С., Горбунов А.И. Исследование стабильности пиридинового комплекса борогидрида лития методом инфракрасной спектроскопии // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. №1. С.269-271.
85. Elder J.P., Hickling A. Anodic behaviour of the borohydride ion // Trans. Faraday Soc. 1962. Vol.58. P.1852-1864.
86. Мочалов К.Н., Гильманшин Г.Г. Полярографическое поведение борогидридов калия и лития // Докл. АН СССР. 1950. Т. 132. №1. С.134-137.
87. Мочалов К.Н., Гильманшин Г.Г. Полярографическое поведение борогидридов натрия, калия и лития // В кн.: Теория и практика полярографического анализа. Кишинев: Штиинца. 1962. С.283-288.
88. Мочалов К.Н., Гильманшин Г.Г. Полярографическое изучение борогидридов щелочных металлов // Журн. физич. химии. 1962. Т. 36. №5. С.1089-1094.
89. Gardiner J.A., Collat J.W. Polarography of the tetrahydridoborate ion: The effect of hydrolysis on the system // Inorg. Chem. 1965. Vol.4. N8. P.1208-1212.
90. Мочалов К.Н., Хаин В.С. Кинетика превращений борогидрид-иона в водной среде // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1964. №33. С.69-78.
91. Хаин В.С., Чазов М.М., Ивлева А.К. Кинетика гидролиза тетрагидридобората рубидия // Тр. Тюмен. индустр. ин-та. 1972. №16. С.257-260.
92. Пекарина Ф.И., Анцыгина Н.Н., Хаин В.С. Номограмма для расчета глубины гидролиза тетрагидридоборат - иона // Журн. физич. химии. 1975. Т. 49. №2. С.558-559.

93. Хаин В.С., Пекарина Ф.И., Анцыгина Н.Н. О гидролизе BH_4^- - иона и его гидридо-гидроксопроизводных // Журн. физич. химии. 1979. Т. 53. №7. С.1723-1726.
94. Banus M.D., Bragdon R.W., Hinckley A.A. Potassium, rubidium and cesium borohydrides // J. Amer. Chem. Soc. 1954. Vol.75. N14. P.3848-3849.
95. Pat. 3.107.157 (USA). Purification of alkali metal borohydrides / H.P.Johnston.
96. Мочалов К.Н., Шифрин Х.В., Богоносцев А.С. Борогидриды - новые реагенты в аналитической химии // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1959. №26. С.140-144.
97. Herault E. Les borohydrures metalliques. Leurs emplois // Rev. prod. chim. 1964. Т. 67. N1319. P.113-119.
98. Михеева В.И., Архипов С.М. Борогидриды рубидия и цезия // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. №7. С.1506-1514.
99. Кохова В.Ф., Михеева В.И. Система $\text{K}^+, \text{Na}^+ / \text{BH}_4^- - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12. №11. С.3141-3146.
100. Schenk P.W., Miller W. Komplexe Schwermetall - Boranate // Angew. Chem. 1959. Bd.71. Nr.14. S.457.
101. Михеева В.И., Мальцева Н.Н., Стерлядкина З.К. Взаимодействие в водно-аммиачной среде борогидрида натрия с сульфатом никеля // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. №10. С.2380-2381.
102. Семененко К.Н., Кравченко С.Н., Кравченко Н.В. Синтез и свойства гексааммиакатов хрома(III) и кобальта(III) // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. №7. С.1824-1828.
103. Шевченко Ю.Н., Сачок В.В. Синтез и некоторые свойства дигидрата трис-(этилендиамин)цинк(II)тетрагидридобората // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. №10. С.2872-2874.
104. Шевченко Ю.Н., Давиденко Н.К., Яцимирский К.Б. и др. Аминные комплексные соли хрома(III) и кобальта(III) с анионами BH_4^- и B_3H_8^- во внешней сфере и их термическая стабильность // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. №9. С.1747-1751.
105. Шевченко Ю.Н., Давиденко Н.К. Синтез и свойства гексааминных комплексных солей кобальта(III) и хрома(III), содержащих во внешней сфере анионы BH_4^- // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. №6. С.2155-2161.
106. Pat. 1.070.148 (DBP). Verfahren zur Herstellung von Schwermetallamminkomplexboranaten / E.Zirngiebl, A.Buerger.
107. Pat. 2.994.698 (USA). Process for the production of boron-nitrogen compounds / F.Schubert, K.Lang.
108. Schenk P.W., Muller W. Schwermetallkomplexboranate // Chem. Ber. 1964. Bd.97. Nr.8. S.2400-2403.
- 108a. Махаев В.Д., Борисов А.П., Карпова Т.П. и др. Комплексные соединения борогидрида марганца с борогидридами органических катионов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. №2. С.432-438.

109. Stockmayer W.H., Rice D.W., Stephenson C.C. Thermodynamic properties of sodium borohydride and aqueous borohydride ion // J. Amer. Chem. Soc. 1955. Vol.77. N7. P.1980-1983.
110. Мочалов К.Н., Тремасов Н.В. О природе продуктов и механизме реакций борогидрид-иона с солями тяжелых металлов в водной среде // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1967. №35. С.48-55.
111. Мочалов К.Н., Тремасов Н.В. Роль природы металла в реакциях его ионов с тетрагидридоборатами // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1969. Т. 40. №1. С.181-185.
112. Михеева В.И., Мальцева Н.Н. Синтез гидрида меди взаимодействием сульфата меди с дибораном и борогидридом натрия // Журн. неорганической химии. 1961. Т. 6. №1. С.3-8.
113. Warf J.C. The decomposition kinetics of copper hydride in the presence of electrolytes // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1961. Vol.19. N 3/4. P.304-313.
114. Стерлядкина З.К., Алексеева Л.С., Мальцева Н.Н. и др. Взаимодействие хлорида меди с борогидридом натрия в воде // Журн. неорганической химии. 1967. Т. 12. №3. С.583-588.
115. Hohnstedt L.F., Miniatis B.O., Waller M.C. Aqueous sodium borohydride chemistry. The coinage metals, copper, silver and gold // Anal. Chem. 1965. Vol.37. N9. P.1163-1164.
116. Прокопчик А.Ю., Шалкаускене Ю.А. Восстановление соединений металлов подгруппы Cu борогидридом натрия в щелочных растворах // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1971. Т. 3 (66). №117-121.
117. Гоголина Л.И., Ефимов Е.А., Ерусалимчик И.Г. и др. Возможность регенерации благородных металлов из растворов отработанных электролитов путем восстановления борогидридом натрия // Электронная техника. Сер.2. Полупроводн. приборы. 1974. №1 (83). С.103-107.
118. Хаин В.С. Исследование окислительно-восстановительных реакций с участием иона BH_4^- // Дис. ... докт. хим. наук. Киев: ИФХ АН УССР, 1981. 320 с.
119. Шевченко Ю.Н., Рубанец Т.И. О роли комплексообразования в рецептурах растворов химического и электрохимического нанесения покрытий из металлов и сплавов // ХУ Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений: Тез. докл. Киев: АН СССР, 1985. С.318.
120. Стерлядкина З.К., Мальцева Н.Н., Гоголина Л.И. и др. Нанесение медного покрытия с применением борогидрида натрия в качестве восстановителя // Журн. прикл. химии. 1974. Т. 47. №2. С.451-453.
121. Dasgupta M., Mahanti M.K. Kinetics of reduction of copper(II) by sodium tetrahydroborate // Transit. Metal. Chem. 1986. Vol.11. N8. P.286-288.
122. Розовский Г.И., Шлегерене Е.А. Взаимодействие BH_4^- с Cu^{2+} в растворах H_2SO_4 // Тр. АН Лит. ССР. 1986. Сер. Б. Т. 5 (156). С.3-7.

123. Мочалов К.Н., Шифрин Х.В., Богоносцев А.С. Борогидриды - новые реагенты в аналитической химии // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1959. №20. С.135-139.
124. Schaeffer G.W., Waller M.C., Hohnstedt L.F. Aqueous sodium borohydride chemistry, lead, barium, mercury, cadmium and zinc // Anal. Chem. 1961. Vol.33. N12. P.1719-1722.
125. Мочалов К.Н., Башкирова Т.И. Взаимодействие борогидрида натрия с растворами солей кадмия // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1962. №30. С.176-184.
126. Jolly W.L. The preparation of the volatile hydrides of groups IY-A and Y-A by means of aqueous hydroborate // J. Amer. Chem. Soc. 1961. Vol.83. N2. P.335-357.
127. Кашкялис А.С., Вальсюнене Я.И. Включение бора в осадки металлов, восстановленных борогидридом // В кн.: Материалы к ХУ республ. конф. электрохимиков Лит.ССР. 1977. С.152-157.
128. Фролов И.А., Кулаков С.И., Якуш Г.М. Восстановление хлоридов элементов IY-Y а групп тетрагидридоборатом натрия // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. №11. С.2561-2562.
129. Мочалов К.Н., Шифрин Х.В., Башкирова Т.И. и др. Применение борогидридов щелочных металлов в анализе тяжелых металлов // 1 совещание по химии неорганических гидридов: Тез. докл. М.: АН СССР. 1953. С.57-58.
130. Хаин В.С., Мочалов К.Н., Фадеева О.Н. Об идентификации промежуточных продуктов гидролиза борогидридов щелочных металлов// Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. №3. С.908-909.
131. Waddington T.O. Thallous borohydride, $TlBBH_4$ // J. Chem. Soc. 1958. N12. P.4783-4784.
132. Вальсюнене Я.И., Желис Г., Буткявичюс Ю.П. Включение таллия в железо-бор-покрытия // Защита металлов. 1980. №2. С.194-196
133. Piper T.S., Wilson M.K. The preparation of germane // J. Inorg. Nucl. Chem. 1957. Vol.4. N1. P.22-23.
134. Griffiths J.E. Monogermanes - their synthesis and properties// Inorg. Chem. 1963. Vol.2. N2. P.375-377.
135. Drake J.E., Jolly W.L. Hydrides of germanium // J. Chem. Soc. 1962. N7. P.2807-2813.
136. Macklen E.D. Preparation of germane. Part 2. Reaction between sodium borohydride and germanium tetrachloride // J. Chem. Soc. 1959. N5. P.1989-1992.
137. Антипин Л.М., Соболев Е.Г., Миронов В.Ф. О реакции четыреххлористого германия с гидридоборатами калия или натрия // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. №2. С.313-316.
138. Зорин А.Д., Фролов И.А., Галкин П.Н., Скачкова И.Н. Получение моногермана взаимодействием тетрахлорида германия с гидридоборатами натрия и кадия // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. №8. С.2032-2035.

139. Зорин А.Д., Фролов И.А., Галкин П.Н., Скачкова И.Н. О механизме восстановления тетрахлорида германия борогидридом натрия // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. №8. С.2035-2040.
- 139а. Веретенкин Е.П., Гаврин В.Н., Мирмов И.Н. Получение прецизионно малых количеств чистого моногермана // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. №8. С.1298-1303.
140. Schaeffer G.W., Emilius S.M. The preparation of stannane // J. Amer. Chem. Soc. 1954. Vol.76. N4. P.1203-1204.
141. Зорин А.А., Фролов И.А., Морозова Т.В. Получение станнана взаимодействием хлоридов олова(II и IV) с гидридоборатом натрия // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. №4. С.900-904.
142. Evans D.H. Sodium borohydride reduction and polarographic determination of tin // Anal. Chem. 1964. Vol.36. N13. P.2435-2438.
143. Гиниятуллин Н.Г., Колобурдо К.П. Взаимодействие тетрагидридобората натрия с тиосолью олова(IV) в водной среде // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1976. Т. 19. №4. С.530-532.
144. Кулаков С.И., Забурдяев В.С., Соколов Е.Б., Фролов И.А. Получение арсина восстановлением хлорида мышьяка(III) гидридоборатом натрия // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. №12. С.3229-3231.
145. Кулаков С.И., Фролов И.А. О механизме восстановления хлорида и окиси мышьяка(III) гидридоборатом натрия // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. №1. С.41-44.
146. Chan C.Y., Vijan P.N. Semi-automated determination of antimony in rocks // Anal. chim. acta. 1978. Vol.101. N1. P.33-43.
- 146а. Колесникова А.М., Лазарев А.И. Спектрофотометрическое определение сурьмы с применением хромпиразола I после отделения в виде гидроксида // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. №9. С.1493-1499.
147. Мочалов К.Н., Рогатинская С.Л. Применение борогидрида натрия (калия) для определения некоторых тяжелых металлов // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1964. №33. С.86-94.
148. Davis R.E., Bloomer J.A., Cosper D.R., Saba A. Boron hydride. VII. The metal ion catalyzed hydrolysis of sodium borohydride in heavy water // Inorg. Chem. 1964. Vol.3. N3. P.460-461.
149. Thonnart P., Lenfant P., Legras C. Sur la structure des catalyseurs appeles "borure de nickel" // Comp. Rend. 1964.Т. 258. N21. P.5207-5209.
150. Прокопчик А.Ю., Вальсунене Я.И. Каталитическое разложение NaBH_4 на Co // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1971. Т.1 (64). С.13-20.
151. Paul R., Buisson P., Joseph N. Catalytic activity of nickel borides // Ind. Eng. Chem. 1952. Vol.44. N5. P.1006-1010.

152. Paul R., Buisson P., Joseph N., Delepine M.M. Catalyse. -Application des hydroborures alcalins a la preparation de catalyseuse d'hydrogenation // Comp. Rend. 1951. T. 232. N6. P.627-629.
153. Paul R., Buisson P., Joseph N. Catalytic activity of nickel borides // Ind. Eng. Chem. 1952. Vol.44. N5. P.1006-1010.
154. Мочалов К.Н., Шифрин Х.В., Богоносцев А.С. Борогидриды - новые реагенты в аналитической химии. Сообщение 3. Борогидридный метод определения железа // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1959. №26. С.145-150.
155. Кондрашев Ю.Д., Гладкова В.Ф. О природе никель - боридного катализатора // Тр. гос. ин-та прикл. химии. 1960. №46. С.263-273.
156. Calf G.E., Garnett J.L. The use of sodium borohydride in catalytic deuterium exchange reactions // J. Phys. Chem. 1964. Vol.68. N12. P.3887-3889.
157. Мочалов К.Н., Трemasов Н.8., Шифрин Х.В. Изучение "боридов", образующихся при восстановлении ионов тяжелых металлов борогидридом натрия // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1964. №33. С.95-102.
158. Мальцева Н.Н., Стерлядкина З.К., Михеева В.И. О реакции водных растворов борогидрида натрия и хлористого никеля // Докл. АН СССР. 1965. Т. 160. №2. С.352-354.
159. Мальцева Н.Н., Стерлядкина З.К., Михеева В.И. Реакция борогидрида натрия с хлористым никелем в водных растворах // Журн. неорган. химии. 1966. Т.П. №4. С.720-725.
160. Волков В.В., Мякишев К.Г., Валов П.М., Каплин Д.Ф. Исследование продуктов взаимодействия хлорида железа с борогидридом натрия методом ядерного гамма-резонанса // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. №10. С.2685-2689.
161. Hofer L.J.E., Shultz J.F., Panson R.D. The Nature of the nickel boride formed by the action of sodium borohydride on nickel salts // Inorg. Chem. 1964. Vol.3. N12. P.1783-1785.
162. Стерлядкина З.К., Мальцева Н.Н., Франгулян Г.Д. и др. О катализаторах, получаемых восстановлением солей металлов УШ группы борогидридом натрия // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. №6. С.1240-1245.
163. Lang K. Die stromlose Vernicklung // Calvanotechnik. 1965. Bd.56. Nr.6. S.347-358.
164. Иванов М.В., Горбунова К.М., Никифорова А.А., Щередин В.П. О механизме восстановительного действия борогидрида натрия в процессе образования никель-бор покрытий // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199. №6. С.1317-1320.
165. Иванов М.В., Горбунова К.М., Никифорова А.А. Механизм каталитического процесса образования металл-бор-покрытий // В кн.: Тр. III Всес. конф. по каталитич. реакц. в жидкой фазе. А.-А.: Наука. 1972. С.244-248.
166. Вальсьюнене Я.И., Прокопчик А.Ю. Химическое кобальтирование с применением NaBH_4 // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1972. Т.I (68). С.19-25.

167. Вальсюнене Я.И., Желис Г., Прокопчик А.Ю. Получение сплавов Fe с применением BH_4^- в качестве восстановителя. (1. Химическое железнение) // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1976. Т. I (92). С. 27-36.
168. Вальсюнене Я.И., Желис Г., Прокопчик А.Ю. Получение сплавов Fe с применением BH_4^- в качестве восстановителя (2. Химическое железнение в присутствии Ti (1)) // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1976. Т. 2 (93). С. 13-21.
169. Желис Г., Вальсюнене Я.И. Соосаждение бора с железом при восстановлении борогидридом // Защита металлов. 1983. Т. 3. № 3. С. 484-487.
170. Dasgupta M., Mahanti M.K. Kinetics of reduction of nickel(II) by sodium tetrahydroborate // Bull. Soc. Chim. Fr. 1986. N5. P. 711-712.
171. Волков А.А., Хаин В.С. Гравиметрическое определение иридия тетрагидридо-боратом натрия // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 5. С. 876-879.
172. Гаевская Т.В., Каратаева Т.И., Амелина Н.В. Влияние природы лигандов на состав твердого продукта восстановления комплексов никеля борогидридом в водном растворе // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. № 1. С. 112-115.
173. Прокопчик А.Ю., Кимтене Д.П., Вальсюнене Я.И., Буткявичюс Ю.П. Действие сульфита на процесс восстановления Ni и Co борогидридом натрия // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1970. Т. 4 (63). С. 37-46.
174. Романников В.Н., Ионе К.Г., Овсянникова И.А. и др. Каталитическая активность никелесодержащих цеолитов после восстановления борогидридом натрия // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 10. С. 2241-2248.
175. Хаин В.С., Михайлова Н.А. Взаимодействие NaBH_4 с Ce(IV) в водной среде // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 9. С. 2409-2411.
176. Brown H.C., Boyd A.C. Argentimetric procedure for borohydride determination // Anal. Chem. 1955. Vol. 27. N1. P. 156-158.
177. Михеева В.И., Мальцева Н.Н., Феднева Е.М. О восстановительной способности диборана и некоторых его производных // Журн. неорган. химии. 1958. Т. 3. № 10. С. 2225-2230.
178. Мальцева Н.Н., Стерлядкина З.К., Ерусалимчик И.Г., Михеева В.И. Реакция борогидрида натрия с солями благородных металлов // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 3. С. 822-824.
179. Вальсюнене Я.И., Прокопчик А.Ю., Кашкялис А.С. Химическое серебрение с применением NaBH_4 // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1975. Т. 6 (91). С. 3-9.
- 179а. Хаин В.С., Волков А.А., Мартынова В.Ф. Восстановление серебра (1) ионами BH_4^- // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1991. Т. 27. № 9. С. 1814-1819.
180. Мочалов К.Н., Гройзберг А.Т., Палихов Н.А. Тетрагидридоборатный метод синтеза коллоидных систем // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1969. Т. 40. № 1. С. 150-155.

181. Мочалов К.Н., Гройзберг А.Т., Палихов Н.А. Взаимодействие тетрагидридборатов с солями тяжелых металлов в присутствии защитного коллоида // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1969. Т. 40. №1. С.157-168.
- 181а. Мочалов К.Н., Башкирова Т.И. Применение тетрагидридбората натрия при комплексонометрическом определении меди и цинка // Завод. лабор. 1969. Т. 35. №7. С.795.
- 181в. Величко Г.В., Силина И.О., Шейнис Е.Г. Извлечение серебра из растворов фотоотходов методом реагентного осаждения // Техника кино и телевидения. 1985. №9 (345). С.15-18.
- 181г. Dasgupta M., Mahanti M.K. Kinetics of reduction of silver(II) by sodium tetrahydroborate // Bull. Chem. Soc. Jap. 1988. Vol.61. N11. P.4133-4136.
182. Мочалов К.Н., Острякова Т.А., Тремасов Н.В. Гравиметрическое определение платиновых металлов и золота с помощью тетрагидридбората натрия // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1969. Т. 40. №1. С.186-190.
183. Brown H.C., Brown C.A. A simple preparation of highly active platinum metal catalysts for catalytic hydrogenation // J. Amer. Chem. Soc. 1962. Vol.84. N8. P.1494-1495.
184. Табер А.М., Полковников Б.Д., Мальцева Н.Н. и др. Исследование катализаторов, полученных реакцией борогидрида натрия с солями тяжелых металлов // Докл. АН СССР. 1953. Т. 152. №1. С.119-121.
185. Варущенко В.М., Полковников Б.Д., Богдановский Г.А., Акимов В. Исследование адсорбции водорода на "боридных" катализаторах металлов платиновой группы // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. №7. С.1662-1555.
186. Варущенко В.М., Полковников Б.Д., Богдановский Г.А. Исследование адсорбционно-каталитических свойств боридных катализаторов платиновой группы // В кн.: Тр. III Всесоюз. конф. по каталитическим реакциям в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1972. С.152-156.
187. Ильченко Н.И., Голодец Г.И. Кинетика и механизм гомогенно-каталитического окисления водорода в растворах // Теорет. и эксперим. химия. 1980. Т. 16. №2. С.189-194.
188. Хаин В.С., Волков А.А., Мартынова В.Ф. Концентрирование платиновых металлов восстановлением тетрагидридборатом натрия в присутствии диоксида марганца // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. №1. С.30-33.
189. Михеева В.И., Стерлядкина З.К., Мальцева Н.Н. и др. Исследование восстановления солей благородных металлов борогидридом натрия // IX Всесоюзное совещание по химии, анализу и технологии благородных металлов. Красноярск: АН СССР, 1973. С.63.
190. Вальсйонене Я.И., Винкявичюс И.И., Прокопчик А.Ю. Химическое платинирование с применением борогидрида // Тр. АН Лит.ССР. Сер. Б. 1976. Т. 5 (96). С.25-33.

191. Хаин В.С., Волков А.А., Мартынова В.Ф. О прогнозировании и регулировании процесса восстановления платиновых металлов // XIII Всесоюзное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тез. докл. Свердловск: АН СССР, 1986. С.215.
192. Юрвичюс А.Ю., Вальсунене Я.И. Химическое родирование из гидроксиламинового раствора // В кн.: Материалы XV республиканской конф. электрохимиков Лит. ССР. Вильнюс: АН Лит. ССР, 1981. С.242-247.
193. McKay E.S., Cordell R.W. Separation of rhodium from iridium with sodium borohydride and standardization of rhodium(III) solutions // *Talanta*. 1971. Vol.18. P.841-845.
194. Хаин В.С., Волков А.А., Мартынова В.Ф. Исследование процесса восстановления иридия(IV) и (III) тетрагидридоборатом натрия // XII Всесоюзное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тез. докл. М.: Наука, 1982. С.254
195. Morris D.F.C., Ritter T.J. Separation of iridium by use of sodium tetrahydroborate // *Hydrometallurgy*. 1978. Vol.3. N3. P.297-300.
196. Morris D.F.C., Ritter T.J. Reduction of hexachloroiridate(IV) with borohydride // *J. Less-Comm. Met.* 1978. Vol.59. N2. P.73-82.
197. Хаин В.С., Волков А.А., Гнисько Л.А., Дмитриева Г.А. Применение NaBH_4 в аналитической химии благородных металлов // XI Всесоюзное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тез. докл. М.: Минцветмет, 1979. С.22.
- 197а. Волков А.А., Хаин В.С. Выделение родия(III) из растворов, содержащих иридий(IV), (III) // *Журн. неорганической химии*. 1990. Т. 35. №9. С.2220-2223.
198. Хаин В.С., Волков А.А. Взаимодействие кислородсодержащих соединений рутения с тетрагидридоборатом натрия в водной среде // *Журн. неорганической химии*. 1978. Т. 23. №5. С.1514-1617.
199. Хаин В.С., Волков А.А. Получение диоксида рутения восстановлением Ru(III, II, I) тетрагидридоборатом натрия в водной среде // *Журн. прикладной химии*. 1983. Т. 56. №3. С.563-665.
200. Желене А.Ю., Вальсунене Я.И. Взаимодействие ионов рутения с борогидридом // В кн.: Материалы XV республиканской конф. электрохимиков Лит. ССР. Вильнюс, 1981. С.248-252.
201. Хаин В.С., Волков А.А. Изучение процесса восстановления рутената тетрагидридоборатом натрия в щелочной среде // *Журн. неорганической химии*. 1984. Т. 29. №10. С.2586-2589.
- 201а. Волков А.А., Хаин В.С. Титриметрическое определение осмия(III) и рутения(IV) при совместном присутствии с применением двух титрантов // *Журн. аналитической химии*. 1991. Т. 46. №3. С.566-570.
- 201б. Волков А.А., Хаин В.С. Гравиметрическое определение рутения тетрагидридоборатом натрия // *Журн. аналитической химии*. 1991. Т. 46. №1. С.144-148.

202. Хаин В.С., Фомина Э.В., Волков А.А. Взаимодействие тетрагидридобората натрия с тетраоксидом осмия в щелочной среде // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. №5. С.1257-1260.
203. Хаин В.С., Фомина Э.В. Восстановление OsO_4 тетрагидридоборатом натрия в кислой среде // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. №2. С.558-560.
204. Хаин В.С. О получении диоксида осмия восстановлением OsO_4 тетрагидридоборатом натрия в водной среде // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 47. №12. С.2745-2746.
205. Хаин В.С., Волков А.А. Исследование кинетики и механизма восстановления тетраоксида осмия тетрагидридоборатом натрия в щелочной среде // Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. №3. С.525-530.
206. А.с. 1054758 (СССР). МКИ G 01 N 27/48. Способ определения содержания осмия / А.А. Волков, В.С. Хаин.
207. Анцыгина Н.Н., Хаин В.С. Окислительно-восстановительные реакции BH_4^- - иона с некоторыми анионами в водной среде // Тр. Тюмен. индустр. ин-та. 1973. №20. С.119-124.
208. Okinaka Y., Wolowodiuk C. Electroless gold. Deposition: replenishment of bath constituents // Plating. 1971. Vol.58. P.1080-1084.
- 208а. Хаин В.С., Волков А.А. О восстановительной активности водных растворов BH_4^- - иона // В кн.: Химия неорганических гидридов. М.: Наука, 1990. С.120-131.
209. Holah D.G., Hughes A.N., Hui B.C. Ligand effects upon the reactions of Ni(II) with sodium tetrahydroborate: Ni(I) complexes of bipyridyl and 1,10 - phenanthroline // Can. J. Chem. 1977. Vol.55. N23. P.4048-4055.
210. Martin B., McWhionie W.R., Waind G.M. 2,2' - dipyridyl complexes of cobalt, rhodium and iridium // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1961. 70123. N 3/4. P.207.
211. Maki N., Yamagami M., Itatani H. New univalent cobalt complex // J. Amer. Chem. Soc. 1964. Vol.86. N2. P.514.
212. Капариха А.В., Неокладнова Л.Н., Рогач Л.П. Кинетика восстановления комплексных соединений меди(II) борогидридом натрия // ХУ1 Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений: Тез. докл. Красноярск: Наука, 1987. С.588.
213. Freund T. Kinetics of the reduction of inorganic ions by borohydride // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1959. Vol.9. N 3/4. P.246-251.
214. Мочалов К.Н., Хаин В.С. О механизме восстановления феррицианид - иона борогидридом натрия // Журн. физич. химии. 1965. Т. 39. №8. С.1960-1954.
215. Мочалов К.Н., Хаин В.С. Взаимодействие борогидрида натрия с феррицианидом калия // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 10. №2. С.532-533.
216. Bhattscharjee M., Bhattscharjee A.K., Mahanti M.K. Kinetics and mechanism of reduction of hexacyanoferrate(III) by sodium tetrahydroborate // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981. Vol.54. N11. P.3566-3569.

217. Хаин В.С., Волков А.А. Восстановление $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ в водных растворах, содержащих ВН_4^- - ион и его гидроксопроизводные // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. №3. С.717-721.
218. Гиниятуллин Н.Г., Каргин Ю.М. Взаимодействие тетрагидридобората натрия с нитропруссидом // Изв. вузов. Хим. и хим-технол. 1976. Т. 19. №11. С.1668-1670.
219. Hanzik J., Vlcek A.A. The kinetics and mechanism of the reduction of pentacyanokobaltate(II) with sodium borohydride // Coll. Czech. Chem. Comm. 1972. Vol.37. N3. P.693-700.
220. Hanzik J., Vlcek A.A. The kinetics and mechanism of the reduction of potassium bromopentacyanokobaltate(III) with sodium borohydride // Coll. Czech. Chem. Comm. 1973. Vol.38. N3. P.650-658.
221. Бабков А.В., Кузнецова М.Н., Николаева Н.П. Кинетика восстановления иодопентацианоплатинат(IV)- иона тетрагидроборат(III)- ионом в водном растворе // Координац. химия. 1983. Т. 9. №1. С.130-132.
222. Гройзберг А.Т., Трemasов Н.В., Половняк В.К., Щепина В.Я. Изучение реакции гексагидроксостибат(III) - иона с тетрагидридоборатом калия в водном растворе // Черкассы. 1985. 13 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ. 15.12.83, №1242хп - Д 83.
223. Андреев Ф.И., Хаин В.С. Взаимодействие тетрагидридобората натрия с ванадатом натрия в водной среде // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. №5. С.1228-1231.
224. Хаин В.С., Андреев Ф.И. Кинетика восстановления ванадат - иона тетрагидридоборатом натрия в щелочной среде // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. №1. С.267.
225. Мочалов К.Н., Половняк В.К., Гройзберг А.Т. Восстановление селенит-аниона тетрагидридоборатом натрия в щелочной среде // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1973. Т. 16. №7. С.1115-1117.
226. Котелевец Е.С., Хаин В.С., Маринова Е.Н. Изучение реакции восстановления теллуриг-иона тетрагидридоборатом калия в водной среде // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. №3. С.676-679.
227. Хаин В.С., Котелевец Е.С. Восстановление теллуриг-иона тетрагидридоборатом калия в водной среде // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. №5. С.1199-1202.
228. Хаин В.С. Восстановление TeO_2 тетрагидридоборатом калия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. №12. С.1997-2000.
229. А.с. 969769 (СССР). МКИ С 22 В 61/00. Способ извлечения теллура из растворов / В.С. Хаин, А.А. Волков. Оpubл. БИ. 1982. ¹ 40.
230. Хаин В.С., Мартынова В.Ф. Взаимодействие хромат- и бихромат- ионов с тетрагидридоборатом натрия в водной среде // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. №1. С.46-48.
231. Хаин В.С., Мартынова В.Ф., Волков А.А. Восстановление хрома(VI) до хрома(III) тетрагидридоборатом натрия в щелочной среде // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. №3. С.467-470.

232. Dasgupta M., Mahanti M.K. Kinetics of reduction of chromium(III) by sodium tetrahydroborate // *Afinidad*. 1986. Vol.43. N404. P.353-354.
233. Хаин В.С., Андреев Ф.И. Взаимодействие тетрагидридобората натрия с молибдатом аммония в водной среде // *Журн. неорганической химии*. 1972. Т. 17. №9. С.2451-2464.
234. Андреев Ф.И., Хаин В.С. Восстановление молибдатов - ионов тетрагидридобората натрия в щелочной среде // *Журн. общей химии*. 1975. Т. 45. №9. С.2099-2100.
235. Хаин В.С., Андреев Ф.И. Кинетика восстановления молибдатов аммония тетрагидридоборатом натрия в щелочной среде // *Кинетика и катализ*. 1976. Т. 17. №2. С.539.
236. Анцыгина Н.Н., Хаин В.С., Андреев Ф.И. Кинетическое исследование реакции тетрагидридобората натрия с молибдатом аммония с точки зрения аналитического приложения // *Тр. Тюмен. индустриального ин-та*. 1975. №32. С.65-70.
237. Хаин В.С., Андреев Ф.И. Изучение реакции восстановления молибдатов до "сини" тетрагидридоборатом натрия // *Журн. неорганической химии*. 1978. Т. 23. №4. С.977-981.
238. Хаин В.С. О получении гидроксида молибдена(III) восстановлением молибдена(III) тетрагидридоборатом натрия в водной среде // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1983. Т. 19. №12. С.2019-2022.
239. Хаин В.С., Андреев Ф.И. Взаимодействие вольфрамата натрия с тетрагидридоборатом натрия в водной среде // *Журн. неорганической химии*. 1977. Т. 22. №2. С.534-536.
240. Хаин В.С., Андреев Ф.И. Механизм восстановления вольфраматов -ионов тетрагидридоборатом натрия в щелочной среде // *Журн. общей химии*. 1977. Т. 47. №3. С.715-716.
241. Хаин В.С., Андреев Ф.И. Исследование взаимодействия Na_2WO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ с NaBH_4 в водной среде // III Всесоюзное совещание по химии и технологии молибдена и вольфрама: Тез. докл. Наука, 1977. С.10-11.
242. Хаин В.С., Жомова М.И., Андреев Ф.И. Получение гидроксида вольфрама(III) восстановлением вольфрама(III) тетрагидридоборатом натрия в водной среде // *Журн. неорганической химии*. 1985. Т. 30. №2. С.360-363.
243. А.с. 1237718 (СССР). МКИ С 22 В 34/35. С 01 G 41/02. Способ получения диоксида вольфрама / В.С. Хаин, М.И. Жомова. Оpubл. БИ. 1986. №22.
244. Freund T., Nuenke N. Reactions of permanganate ion with borohydride ion // *J. Amer. Chem. Soc.* 1961. Vol.83. N 16. P.3378-3380.
245. Хаин В.С., Мартынова В.Ф. Восстановление перманганат - иона тетрагидридоборатом натрия в водной среде // *Журн. неорганической химии*. 1978. Т. 23. №3. С.680-684.

246. Хаин В.С., Волков А.А., Мартынова В.Ф. Получение MnO_2 восстановлением $Mn(II)$ тетрагидридоборатом натрия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1988. Т. 24. №3. С.428-431.
247. Broadbent H.S., Johnson J.H. Rhenium Catalyst. IY. Rhenium(III) oxide from perrhenate via borohydride reduction // J. Organ. Chem. 1962. Vol.27. N12. P.4400-4404.
248. Pacer R.A. Borohydride reduction of the perrhenate ion // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. Vol.35. N4. P.1375-1377.
249. Хаин В.С., Анцыгина Н.Н., Гребенщикова Д.К., Щука В.Н. Взаимодействие тетрагидридобората натрия с перренатом натрия в водной среде // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. №8. С.2206-2210.
250. Хаин В.С., Анцыгина Н.Н., Щука В.Н. и др. О реакции тетрагидридобората натрия с перренатом натрия // Тр. Тюмен. индустр. ин-та. 1972. №16. С.254-256.
251. Хаин В.С., Анцыгина Н.Н. Механизм и кинетика реакции тетрагидридобората натрия с перренатом натрия // Тр. Тюмен. индустр. ин-та. 1972. №16. С.265-269.
252. Анцыгина Н.Н., Хаин В.С. О реакции тетрагидридобората натрия с перренатом натрия // Тр. Тюмен. индустр. ин-та. 1974. №22. С.137-141.
253. Анцыгина Н.Н., Хаин В.С. Реакции тетрагидридобората натрия с перренатом натрия // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д.И.Менделеева. 1974. Т. 19. №3. С.349-350.
254. Хаин В.С., Ушатинский И.Н., Анцыгина Н.Н. О получении и некоторых свойствах диоксида рения // Тр. Тюмен. индустр. ин-та. 1972. №16. С.250-253.
255. Анцыгина Н.Н., Хаин В.С., Куликов Ю.К. Электронно - микроскопическое исследование диоксида рения // Тр. Тюмен. индустр. ин-та. 1975. №32. С.135-138.
256. Хаин В.С., Анцыгина Н.Н. О получении диоксида рения восстановлением в кислой среде перренат - иона тетрагидридоборатом натрия // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. №11. С.2987-2989.
257. Хаин В.С., Анцыгина Н.Н. О диспропорционировании $Re(V)$ в водной среде // Журн. общ. химии. 1974. Т. 44. №9. С.2103-2104.
258. Анцыгина Н.Н., Хаин В.С. О влиянии некоторых катионов на скорость реакции $NaBH_4$ с $NaReO_4$ // Тр. Тюмен. индустр. ин-та. 1973. №20. С.116-119.
259. Анцыгина Н.Н. Исследование взаимодействия тетрагидридобората натрия с перренатом натрия и некоторыми кислородсодержащими анионами в водной среде // Дис. ... канд. хим. наук. Тюмень, 1974. 223 с.
260. Норкус П.К., Стульгене С.П. Применение катализатора OsO_4 в титриметрии. Сообщение 7. Потенциометрическое определение борогидридов при помощи $K_3Fe(CN)_6$ // Журн. аналит. химии. 1968. Т. 23. №4. С.558-562.
261. Хаин В.С., Волков А.А., Фомина Э.В. Определение осмия по каталитическому действию в реакции восстановления гексацианоферрата(III) калия тетрагидридоборатом натрия // Журн. аналит. химии. 1976. Т. 31. №8. С.1500-1503.

262. Хаин В.С., Фомина Э.В., Волков А.А. Восстановление гексацианоферрата калия тетрагидридоборатом натрия, катализируемое соединениями осмия // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. №9. С.1929-1932.
263. Мочалов К.Н., Тремасов Н.В. Определение нитрат-иона с помощью "борида никеля" // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1965. №34. С.90-92.
264. А.с. 237450 (СССР). МКИ G- 01 п. Способ определения нитрат-иона в растворах, содержащих окислители / К.Н.Мочалов, Ф.И.Котик, Н.В.Тремасов, Г.Г.Гильманшин. Оpubл. БИ. 1969. №8.
265. Величко Г.В., Силина И.О., Шейнис Е.Г. Извлечение серебра из растворов фотоотходов методом реагентного осаждения // Техника кино и телевидения. 1985. №9 (345). С.15-18.
266. Panson G.S., Weill C.E. The action of NaBH_4 on NaHSO_4 // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1960. Vol.15. N 1/2. P.184-185.
267. Мочалов К.Н., Гройзберг А.Т., Половняк В.К. Восстановление гидросульфит-аниона тетрагидридоборатом натрия // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1973. Т. 16. №9. С.1441-1442.
268. Chaikin S.W. Direct volumetric assay of sodium borohydride and potassium borohydride // Anal. Chem. 1953. Vol.25. N5. P.831-832.
269. Прокопчик А.Ю., Вашкялис А.Ю., Шалкаускене Ю.А. Исследование каталитического взаимодействия BH_4^- с ClO_2 на Си // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1972. Т. 5 (72). С.3-11.
270. Bisi C.C. Riduzione selettiva de cloriti e del biossido dicloro con borohidruro di potassio in presenza di clorati // Ann. Chim. 1959. Vol.49. P.2057-2059.
271. Lyttle D.A., Jensen E.H., Struck W.A. A simple volumetric assay for sodium borohydride // Anal. Chem. 1952, Vol.24. N11. P.1843-1844.
272. Jensen E.H., Struck W.A. Use of sodium borohydride for determination of 3-ketobisnor - 4 - cholene - 22 - al. // Anal. Chem. 1955. Vol.27. N2. P.271-274.

ГЛАВА 4

ОНИЕВЫЕ БОРОГИДРИДЫ

Общая характеристика

Борогидриды молекулярных катионов представляют собой сравнительно новый класс неорганических соединений, относительно мало изученный. Их свойства определяются, в основном, двумя факторами: силой образующего борогидрид основания, а также наличием или отсутствием положительно поляризованного водорода (связь Э-Н). Так, в случае слабого основания, гидроксида аммония, борогидрид образуется термически неустойчивый, а при наличии сильного основания, например, гуанидиния, может образоваться устойчивый борогидрид даже при большом числе связей N-H в катионе. Тетраалкиламмониевые гидроксиды по силе равны гидроксидам щелочных металлов. Поэтому соответствующие борогидриды термически довольно устойчивые соединения.

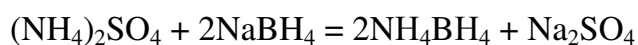
Получены, но недостаточно еще изучены, борогидриды сульфония, борония, фосфония, иодония, арсония.

В последние годы ониевые борогидриды приобрели не только теоретическое, но и практическое значение, как источники водорода, исходные вещества для синтеза различных бор- и водородсодержащих соединений, как восстановители и т.д.

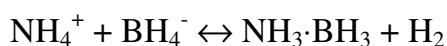
Борогидриды аммония и четвертичных аммониевых оснований

Получение и очистка. Борогидриды аммония, замещенного аммония, могут быть получены обменными реакциями соответствующих солей с MBH_4 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) / 1-10 / .

При проведении реакции NaBH_4 с фторидом или сульфатом аммония в жидком аммиаке при -65°C выделяется борогидрид аммония /1/. Равновесие реакции



смещается вправо за счет малой растворимости сульфата натрия в жидком аммиаке. Для достижения полноты выделения NH_4BH_4 в реакции борогидрида натрия с NH_4F использовали 100%-ный избыток последнего. Повышение температуры реакции до комнатной приводит к получению аминокборана /11-13/:

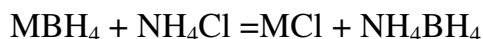


При дальнейшем повышении температуры до 150°C образуется боразол или его производные /14/.

Получить NH_4BH_4 по реакции между борогидридами щелочных металлов и аммонийными солями в эфире и диглиме не удастся.

Борогидрид аммония образуется в качестве промежуточного продукта при

синтеза аминокборанов /15/ или боразола /10, 16, 17/. Например, в процессе механохимической активации смеси MBH_4 с NH_4Cl в отсутствие растворителя на первой стадии получается NH_4BH_4 /10/



который, в конечном итоге, при последующем нагревании превращается в боразол.

Борогидрид метиламмония $[\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{BH}_4$ получают /14, с.373/ по обменной реакции между борогидридом натрия и хлоридом метиламмония при -30°C в метиламине.

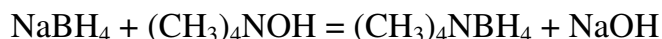
Борогидрид триметиламмония $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{BH}_4$ образуется /14, с.373 / при взаимодействии триметиламина с борогидридом аммония при -60°C .

Бэнус /2/ предложил использовать реакцию (4.1) в водной среде для получения борогидридов тетраалкиламмониевых катионов:



где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

Борогидрид тетраметиламмония (ТМА) был получен с выходом 99% и чистотой 99.4% после дополнительной перекристаллизации. Авторы работы /6/ воспроизвели методику Бэнуса, но не получили продукт с содержанием основного вещества выше 97% и выходом более 70%. Применение вместо хлорида тетраалкиламмония его гидроксида /6/ привело к существенному увеличению выхода борогидрида лишь после его перекристаллизации из этанола. Оптимальными условиями получения борогидрида ТМА в водном растворе по реакции



являются следующие: комнатная температура, 20%-ный раствор гидроксида тетраметиламмония, промывная жидкость - охлажденный до 0°C этанол, и последующая двухкратная перекристаллизация из 95%-ного этанола при охлаждении до -10 - -20°C . Выпавшие кристаллы сушат в вакууме в течение 3 ч при комнатной температуре, а затем медленно повышают температуру до 50 - 60°C .

Для получения $(\text{CH}_3)_4\text{NBH}_4$ можно применять, в принципе, различные тетраметиламмониевые соли (галогениды, фосфат, оксалат, ацетат, фторид, карбонат) /2,3,18/. При работе с борогидридом лития в водном растворе или этанола при 0°C удобно использовать фторид, фосфат, карбонат, так как с этими анионами литий образует труднорастворимые соединения. Благодаря этому получают растворы борогидрида ТМА, почти не содержащие примесей. Из водных растворов $(\text{CH}_3)_4\text{NBH}_4$ может быть выделен изопропанолом /14,с.373/.

Известны также методы синтеза борогидрида тетраметиламмония в метаноле /3/ и диметилформамиде /4/. Но обменные реакции в этих средах сопровождаются взаимодействием борогидридов с растворителями.

Разработан способ получения $(\text{CH}_3)_4\text{NBH}_4$ из иодида тетраметиламмония в

водно-спиртовых средах при 0°C на анионите АВ-17 (AnBH_4^-). Исходным веществом является борогидрид калия. В основу синтеза положена реакция (4.1). Цель исследования /7/ - разработка универсального метода синтеза не только борогидрида тетраметиламмония, но и других соединений с катионом $[\text{NR}_4]^+$ различного объема и строения. Процесс представлен следующей схемой:



Смещение равновесия реакции (4.1) вправо достигается за счет связывания I^- - иона активными функциональными группами смолы (см. ур. 4.2). Предварительно готовили анионит вытеснением Cl^- смолы в течение 5-6 ч эквивалентным количеством BH_4^- , применяя борогидрид калия. Основной этап связан с обменом иодид - ионов иодида тетраалкиламмония на эквивалентное количество борогидрид - ионов анионита. Предлагается два способа проведения этого процесса. При получении значительных количеств вещества синтез лучше осуществлять при 8-10- кратном избытке смолы с целью предотвращения "проскока" соли R_4NI . В этом случае колонку можно периодически "заряжать" ионами BH_4^- и вновь использовать. Можно процесс проводить несколько иначе: "вымывать" все борогидридные анионы. Тогда в "первичном" водно-спиртовом растворе содержится смесь иодида и борогидрида тетраалкиламмония, которая вновь пропускается через новую колонку с анионитом в BH_4^- - форме и так до полного превращения R_4NI в R_4NBH_4 .

Лучшие результаты по синтезу борогидридов тетраалкиламмония, в частности борогидрида тетраметиламмония (с содержанием до 95%), получены в водно- спиртовых средах при температурах, близких к 0°C.

Небольшие количества $(\text{CH}_3)_4\text{NBH}_4$ получают по Кингу /19/ при взаимодействии бориды магния и гидроксида тетраметиламмония в водном растворе:



Винтерницем /14/ изучена реакция между дибораном и концентрированным водным раствором гидроксида тетраметиламмония:



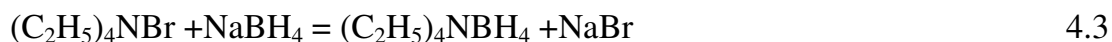
Борогидрид ТМА получается с незначительным выходом.

Итак, наиболее удобной для получения R_4NBH_4 является реакция (4.1). Использование в качестве растворителя изопропанола и 7-10 - кратного избытка NaBH_4 при многочасовом перемешивании позволяет получить борогидриды тетраэтил (ТЭА) -, тетрабутиламмония (ТБА) с высокой степенью чистоты /7,8/.

Если водный раствор гидросульфата тетраалкиламмония смешать с водно-щелочным раствором NaBH_4 при комнатной температуре /20/, то быстро образуется борогидрид тетраалкиламмония, который легко экстрагируется хлористым метиленом.

Исследовано взаимодействие борогидрида натрия с бромидом тетраэтиламмо-

ния в изопропиловом спирте при 30-35 °С /7/. Предварительно было установлено, что при комнатной температуре выход борогидрида ТЭА незначителен, а при температуре выше 45°C идет сольволиз BH_4^- с выделением водорода. Так как в изопропанолe бромид натрия растворим мало, равновесие обменной реакции



смещено в сторону образования целевого продукта, тем более, что остальные вещества в той или иной степени растворимы.

Для получения борогидрида ТЭА принята следующая методика /7/. К 10%-ному раствору бромида тетраэтиламмония в изопропанолe добавляют трехкратный избыток NaBH_4 . После 30-часового перемешивания при 30-35°C реакционную смесь фильтруют и проверяют полноту протекания реакции. Осадок, полученный упариванием фильтрата под вакуумом, сушат при 80°C. Перекристаллизованный дважды из изопропанола борогидрид ТЭА не содержит ионов натрия и имеет чистоту по бору и гидридному водороду выше 99%. Борогидрид тетраэтиламмония можно также получать в водных растворах по обменной реакции (4.3), но для его осаждения необходимо применять изопропанол и бутиламин /14/. При взаимодействии концентрированного водного раствора бромида ТЭА со щелочным водным раствором борогидрида натрия происходит расслаивание, борогидрид ТЭА переходит в верхний слой и отделяется таким образом от сопутствующих веществ /21/. С незначительным выходом получают $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBH}_4$ по реакциям хлорида тетраэтиламмония с борогидридом натрия в жидком аммиаке /5/ и в среде диметилформамида /4/.

Получение борогидрида ТБА можно проводить в среде изопропанола или бензола /8/. При этом необходим более чем 10-кратный избыток борогидрида натрия. Наиболее полно реакция между бромидом ТБА и NaBH_4 протекает при 30-35°C в течение 40-60 ч. В этом случае остаток после отгонки растворителя содержит 90-95% борогидрида ТБА и 5-10% борогидрида натрия. После очистки экстракцией бензолом или ТГФ получают продукт, свободный от примесей. Следует отметить, что взаимодействие реагирующих компонентов проходит в бензоле быстрее и при этом требуется меньший избыток борогидрида натрия. Борогидрид тетрабутиламмония получают также из иодида ТБА и борогидрида натрия в присутствии анионообменной смолы АВ-17 /9/.

Предложенным способом получены также следующие борогидриды тетраалкиламмония R_4NBH_4 , где $\text{R} = (\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{C}_2\text{H}_5$, $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{C}_2\text{H}_5$, $(\text{C}_6\text{H}_{13})_3\text{C}_4\text{H}_9$, $(\text{C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{C}_2\text{H}_5$.

В качестве примера можно привести типичную методику получения борогидрида ТБА. Растворитель - 95%-ный этанол. Смолу АВ-17 переводят из Cl^- - формы в BH_4^- - форму обработкой 1 М раствором KBH_4 , пропуская его через колонку со скоростью 2-5 мл/мин. Охлажденный раствор (до 2-3°C) соли в этаноле пропускают через такой анионит со скоростью 1 мл/мин. Растворитель отгоняют в вакууме и полу-

чают примерно со 100%-ным выходом кристаллический продукт - борогидрид тетрабутиламмония. Основные примеси в борогидридах тетраалкиламмония (ТАА), полученных по вышеописанной методике при комнатной температуре, это продукты сольволиза борогидридов калия и ТАА. От них легко освободиться перекристаллизацией в ароматических углеводородах, например, в бензоле.

Описано также получение борогидрида триметилбензоламмония /2/. Но его выход не превышает 82% из-за меньшей стойкости к гидролизу.

Получены борогидриды ряда четвертичных аммониевых оснований с другими длинными алифатическими радикалами: триметилгексиламмония, триметилоктиламмония, цетилтриметиламмония и триоктилметиламмония /22,23/. Эти вещества имеют консистенцию мазей или воска.

Описано получение борогидридов диалкилпиперидиниев /14/.

Физико-химические и термодинамические свойства. Строение. Борогидрид аммония и его алкилпроизводные - это вещества в большинстве своем устойчивые на воздуха, кристаллические, белого цвета. Их физико-химические свойства приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Физико-химические свойства борогидридов аммония и тетраалкиламмония

Соединения	$\rho^{25}, \text{кг/м}^3$	$t_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{разл.}}, ^\circ\text{C}$	Примечание
NH_4BH_4 /1/	-	-	-40	При 25°C разлагается за 6 ч на 50%
$(\text{CH}_3)\text{NH}_3\text{BH}_4$ /14/	-	-	0	В растворе жидкого аммиака более стоек, чем в твердом состоянии
$(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_4$ /14/	-	-	20	
$(\text{CH}_3)_4\text{NBH}_4$ /2, 6/	813	92-95	150(вак)	Гигроскопичен. Кристаллы анизотропны, показатели преломления $N_g=1.537$; $N_p=1.528$. Устойчив в сухом воздухе
	834 \pm 1		210-230	
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBH}_4$ /2, 7/	920 930	-	210	Устойчив в сухом воздухе. При ~120°C претерпевает полиморфное превращение
$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBH}_4$ /8,9/	880	130;12 6	140	Гигроскопичен
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{CH}_3\text{NBH}_4$ /9/	-	99	-	
$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{C}_2\text{H}_5\text{NBH}_4$ /9/	-	-	-	Белый воскообразный продукт
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_4$ /22/	638	-	-	
$(\text{C}_{16}\text{H}_{33})(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_4$ /23/	-	-	> 160	При >160°C быстро разлагается с образованием окрашенного продукта
$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{CH}_3\text{NBH}_4$ /23/	-	20	>100	Воскоподобное вещество

Термодинамические характеристики борогидридов аммония и его алкилпроизводных, приведенные в литературе, еще более скудны. Экспериментально определена теплота сгорания $(\text{CH}_3)_4\text{NBH}_4$, равная $4431 \pm 2 \text{ кДж/моль}$ /24/, а также стандартная энтальпия его образования $\Delta H_f^0 = -72.7 \pm 2.9 \text{ кДж/моль}$.

Борогидрид аммония уже при -40°C разлагается с выделением водорода и образованием твердого вещества состава $(\text{BNH}_6)_x$ /1,14/. Насыщенный аммиачный раствор имеет при 0°C давление пара равное 637 мм рт.ст. и медленно разлагается с выделением водорода.

Термическое разложение борогидрида тетраметиламмония при $187-190^\circ\text{C}$ протекает /2,6/ по уравнению:



Масс-спектрометрический анализ показал, что в газовой фазе, наряду с метаном, присутствует в качестве примеси и водород, который образуется в основном в начальном периоде процесса, когда скорость термического разложения еще мала.

Борогидрид тетраметиламмония кристаллизуется в тетрагональной решетке с пространственной группой $R4/nmm$; параметры элементарной ячейки $a = 0.792$; $c = 0.569 \text{ нм}$. Симметрия аниона T_d ; $r_{\text{ан}} = 0.245 \text{ нм}$ - максимальный размер в направлении связи $B-H$ /25/.

Борогидрид тетраэтиламмония по термической стабильности мало отличается от борогидрида тетраметиламмония, но менее устойчив, чем борогидриды щелочных металлов. Процесс разложения $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBH}_4$ проходит по более сложному маршруту с образованием, кроме этана и триэтиламинборана, значительных количеств водорода и триэтиламина /7, 26/.

Борогидрид тетрабутиламмония начинает разлагаться при 140°C (см. табл. 4.1), но быстрое разложение с экзотермическим эффектом происходит в интервале $175-205^\circ\text{C}$ с выделением водорода, бутана и трибутиламина. В продуктах разложения не обнаружен триалкиламинборан /8/. Авторы предполагают, что из-за низкой упругости пара трибутиламинборан остается в зоне с высокой температурой и реагирует с неразложившимся борогидридом с образованием производных высших гидридов бора.

Из сравнения ИК спектров борогидридов щелочных металлов и тетраалкиламмония (табл. 4.2, рис. 4.1) можно сделать вывод о "солеобразной" природе последних. Действительно, в ИК спектре борогидридов ТМА/6/, ТЭА/7/ и ТБА/8,9/ в интервале $1000-1100$ и $2100-2300 \text{ см}^{-1}$ имеются полосы поглощения, характерные для изолированного аниона BH_4^- (см. гл. 1).

Полоса, отвечающая валентным колебаниям связи $B-H$ (F), расщеплена на три пика 2140 , 2210 и 2275 см^{-1} /6-9/ (см. рис. 4.1 /8,9/), полоса $1075-1080 \text{ см}^{-1}$ относится к деформационным колебаниям BH_4^- (см. табл. 4.2 и рис. 4.1). Структура спектров $C-C$ -, $N-C$ - и $C-H$ -колебаний полностью отвечает катиону $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ (см. табл. 4.2); $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]^+$: 795 , 1005 , 1175 , 1405 , 1495 см^{-1} ; и $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+$, спектр которого сопостав-

лен на рис. 4.1 с ИК-спектром борогидрида ТБА.

Таблица 4.2

ИК спектры поглощения (см^{-1}) борогидридов натрия и ТМА /6/

Отнесение полос	$(\text{CH}_3)_4\text{NBH}_4$	NaBH_4
$\delta(\text{BH}_4^-)$	1080	1080
$\nu(\text{BH})_{\text{асс}}$	2230	2239
$(\text{CH}_3) \nu_{\text{асс}}$	3020	-
$(\text{CH}_3) \delta_{\text{асс}}$	1490	-
$(\text{CH}_3) \delta_{\text{симм}}$	1408	-
(CH_3) маятниковое	1300	-
$(\text{C-N}) \nu$	953	-
$\text{NC}_4 \delta$ - скелетное	458	-

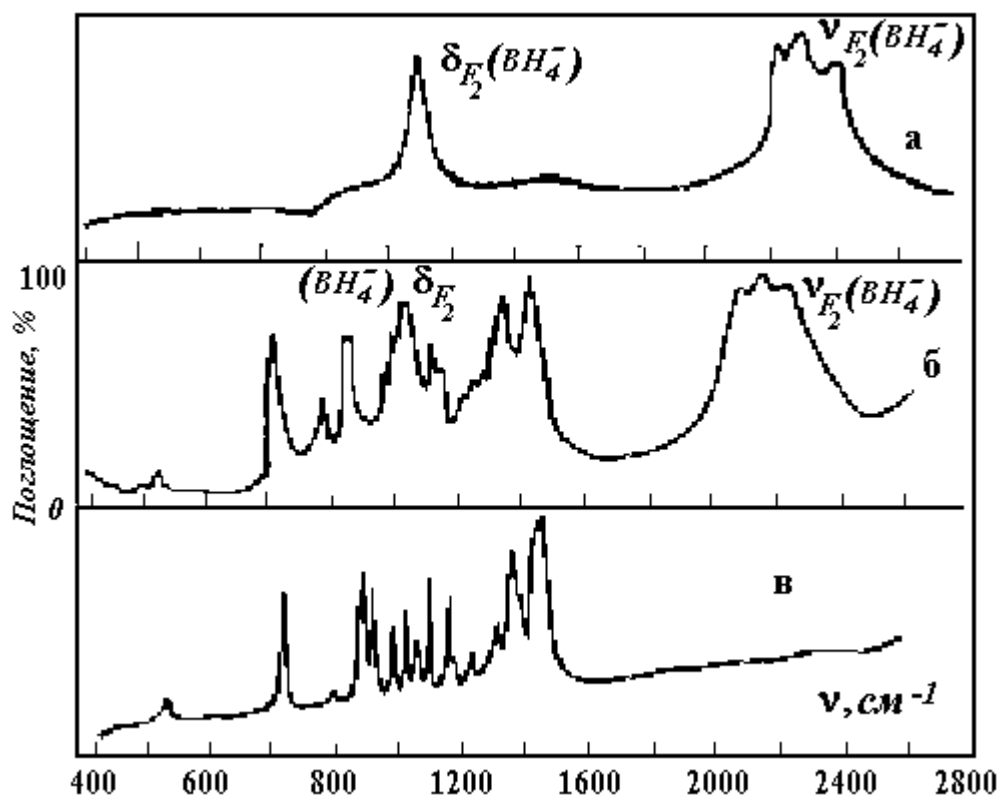


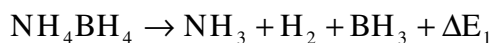
Рис.4.1. ИК спектры BH_4^- (а), $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBH}_4$ (б) и $(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$ (в).

Исследованы спектры электронного спинового резонанса облученного гамма лучами борогидрида тетраметиламмония /27/, принадлежащие BH_3 -радикалу.

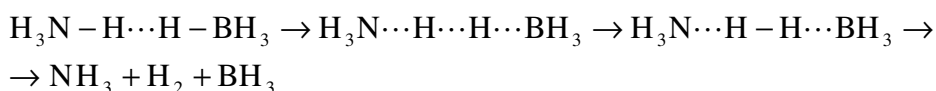
Импульсным методом ЯМР ^1H , ^{11}B , изучен /28/ поликристаллический борогидрид тетрабутиламмония в интервале температур 200-306 К. Определена энергия активации (5.7 ± 0.4 кДж/моль) реориентационного движения аниона BH_4^- в Bu_4NBH_4 , которая в 2-3 раза меньше, чем в борогидридах щелочных металлов.

Результаты теоретического исследования структурной нежесткости, стабиль-

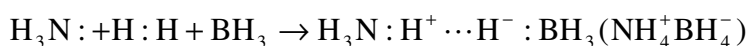
ности и водородной связи в молекуле борогидрида аммония представлены в работах /29-31/. Согласно неэмпирическим расчетам, молекула NH_4BH_4 оказывается структурно-нежесткой по отношению к различным поворотам (внутримолекулярным движениям) тетраэдрических катиона и аниона относительно друг друга. Интересной особенностью молекулы борогидрида аммония является возможность (по сравнению с более простыми солями, например, LiBH_4 и др.) ощутимого взаимодействия между двумя атомами водорода NH_4^+ - и BH_4^- -ионов, т.е. H^+ - и H^- -взаимодействия, которое оказывает существенное влияние как на геометрическую и электронную структуру молекулы NH_4BH_4 , так и на характер его структурной нежесткости. От того, как при различных ориентациях NH_4^+ - и BH_4^- соотносятся прочности связей В - Н и N - Н, с одной стороны, и $\text{H}_\text{N} \dots \text{H}_\text{B}$ с другой, зависит структура NH_4BH_4 и ее кинетическая стабильность. В равновесной ионной структуре борогидрида аммония взаимодействие $\text{H}_\text{N} \dots \text{H}_\text{B}$ оказывает влияние на характер распределения электронной плотности, геометрической деформации и взаимной ориентации ионов. Распад



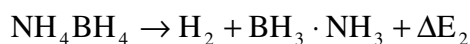
протекает через переходное состояние, в котором связи N-H и В-Н удлинены, а связь $\text{H}_\text{N} \dots \text{H}_\text{B}$ укорочена, т.е.



Обратный процесс рассматривается как гетеролитический распад связи Н - Н, а энергетические затраты компенсируются за счет образования двух донорно-акцепторных связей



и кулоновского притяжения между катионом и анионом. Величины энергетического эффекта ΔE_1 и барьера распада h_2 лежат в пределах от долей кДж до 8-12 кДж /29/. К распаду по схеме



молекула борогидрида аммония энергетически нестабильна ($\Delta E_2 = 153.4$ кДж).

Главный тип взаимодействия между катионом и анионом в рассматриваемой молекуле - электростатическое притяжение /30/. Анализ переноса δ_z электронной плотности с аниона на катион (который достигает 0.2 \bar{e}) показывает, что связь в NH_4BH_4 не чисто ионная, а имеет ковалентную составляющую /30/.

Анализ заселенностей показывает, что при переходе катиона и аниона из изолированного состояния в состав соли их электронная плотность не претерпевает кардинальных изменений, хотя и поляризуется в достаточной степени /30/.

Растворимость в различных растворителях. Борогидриды тетраалкиламмония с катионами малого объема и высокой симметрии растворимы в воде, частично при

этом гидролизуясь, а борогидриды с "тяжелыми" катионами растворимы в неполярных средах.

Борогидрид тетраметиламмония нерастворим в жидком аммиаке и апротонных растворителях (тетрагидрофуран, диоксан, эфир, пиридин, диглим, изопропиламин, хлороформ, этилацетат, бензол, этилендиамин) /2, 6, 14/. Борогидрид тетраэтиламмония устойчив в сухом воздухе, а в присутствии влаги гидролизуется, в воде хорошо растворяется /2/, растворим в жидком аммиаке, изопропилаmine, ацетонитриле, диметилформамиде, изобутаноле и бутаноле. Отмечается /7/, что растворение в воде, метаноле и этаноле сопровождается сольволизом, в хлороформе происходит реакция с образованием продуктов, не содержащих гидридного водорода. В эфире, тетрагидрофуране, бензоле, гексане, тетрахлориде углерода борогидрид ТЭА не растворяется. Значительное повышение его растворимости по сравнению с борогидридом ТМА авторы /7/ связывают с увеличением органической части молекулы $(C_2H_5)_4NBH_4$. По-видимому, это предположение справедливо. Так, например, известно, что борогидриды ряда четвертичных аммониевых оснований с длинными алифатическими радикалами - триметилгексиламмония, триметилоктиламмония, цетилтриметиламмония и триоктилметиламмония - хорошо растворимы в углеводородах (бензол, гексан, минеральное масло) /22, 23/. Борогидрид тетрабутиламмония хорошо растворим в бензоле, ксилолах, ТГФ, аминах, ацетонитриле, спиртах и не растворяется в эфире, гексане и октане /8/.

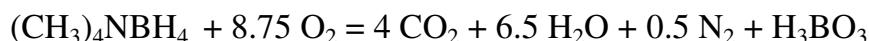
Известные в литературе количественные данные по растворимости борогидридов тетраалкиламмония в различных растворителях представлены в таблице 4.3 /2,7,32/.

Таблица 4.3

Растворимость R_4NBH_4 в различных растворителях (г/100 г растворителя)

Растворитель	$(CH_3)_4NBH_4$	$(C_2H_5)_4NBH_4$	$(C_4H_9)_4NBH_4$
Вода /2/	48 (20°C), 61 (40°C)	-	-
Этанол абсолютный	0.5(25°C)	-	-
95%- ный /2/	1.45 (25°C)	-	-
Ацетонитрил /2/	0.4 (25°C)	-	-
Гидразин /7/	-	~43 (20 °C)	-
Дихлорэтан /32/	-	-	34 мол%
Дихлорметан /32/	-	-	51 мол%
Хлороформ /32/	-	-	14 мол%

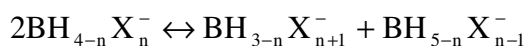
Химические свойства. Борогидриды ТАА устойчивы в сухом воздухе, но в атмосфере кислорода сгорают. Показано, в частности, что $(CH_3)_4NBH_4$ реагирует с кислородом по следующему уравнению /24/:



Весь бор при этом находится в окисленном состоянии.

Борогидриды тетраалкиламмония вещества гигроскопичные, в воде гидролизуются, но с меньшей скоростью, чем борогидриды щелочных металлов /2, 6-8/. Гидролиз может быть существенно уменьшен при $\text{pH} > 9$ /9/. Имеется лишь указание, что, например, борогидрид бензилтриметиламмония гидролизуеться быстрее, чем тетраметильное соединение /33, с.70/.

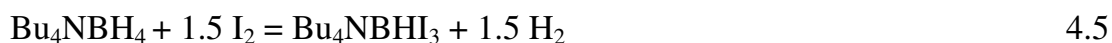
Исследован обмен лигандов в системах Bu_4NBH_4 - Bu_4NBCl_4 /34/, Bu_4NBH_4 - Bu_4NBr_4 /35/ в бензольной среде. После достижения равновесия в растворе преобладает один тип аниона, состав которого определяется молярным отношением исходных веществ: при $\text{BH}_4^-:\text{BCl}_4^- = 1:1$ образуется преимущественно BH_2Cl_2^- , при $\text{BH}_4^-:\text{BCl}_4^- = 1:3$ - BHCl_3^- . При отношении исходных веществ 3:1; 1:1 и 1:3, образуются соответственно $\text{Bu}_4\text{NBH}_3\text{Br}$, $\text{Bu}_4\text{NBH}_2\text{Br}_2$, $\text{Bu}_4\text{NBHBr}_3$, которые более устойчивы, чем хлорзамещенные, к реакции диспропорционирования по уравнению



Ди- и трибромзамещенные борогидриды ТБА, как и аналогичные хлорзамещенные, не подвергаются диссоциации и могут быть выделены при отгонке растворителя в вакууме. Таким образом, реакции перераспределения лигандов в изученных системах могут служить препаративным методом получения указанных выше соединений.

В системах Bu_4NBH_4 — Bu_4NBX_4 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) скорость реакций перераспределения лигандов с увеличением порядкового номера галогена повышается. Если обмен H и Br медленно протекает уже при 20°C , то H и Cl обмениваются лишь при повышенной температуре. Обмен H и F не происходит вообще в связи с отсутствием диссоциации иона BF_4^- , в то время как диссоциация BX_4^- ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) имеет место в бензольном растворе /35/. Образование галогенозамещенных борогидридов тетраалкиламмония может происходить и при взаимодействии борогидридов с другими галоидирующими реагентами /32/.

Реакцию Bu_4NBH_4 с I_2 исследовали при 20°C в среде бензола при различных молярных отношениях реагирующих веществ /32/. При этом было зафиксировано образование иодопроизводных борогидрида ТБА (по данным ИКС и количеству выделившегося водорода), причем состав образующихся продуктов также зависит от молярного отношения исходных веществ. При различных соотношениях реагирующих веществ реакции протекают по следующим уравнениям:



Определены наиболее характерные полосы поглощения BH_2I_2^- и BHI_3^- , BH_2I_2^- - 2530с., 2455 с., 1120 с., 970 оч.с., 420 с. и BHI_3^- - 2540 ср., 925 с., 495 пл, 480с., см^{-1}). В анионах $\text{BH}_{4-n}\text{I}_n^-$ с увеличением числа атомов иода, также как и в случае ионов $\text{BH}_{4-n}\text{Cl}_n^-$ /34/ и $\text{BH}_{4-n}\text{Br}_n^-$ /35/ происходит закономерное смещение полос поглощения (см^{-1}) $\nu(\text{B} - \text{H})$ и $\nu(\text{B} - \text{I})$: $\nu(\text{B}-\text{H})$ - 2290, 2220, 2160(BH_4^-); 2530, 2455 (BH_2I_2^-); 2340 (BHI_3^-) и $\nu(\text{B} - \text{I})$ - 420 (BH_2I_2^-); 495, 480 (BHI_3^-); 535, 515 (BI_4^-).

Иодбораны - соединения неустойчивые, быстро диспропорционируют до BI_3 и B_2H_6 . Триидид бора реагирует в растворе с иодид-ионом с образованием BI_4^- , который вступает в реакции перераспределения лигандов с другими иодзамещенными борогидридами, образуя борогидридные соединения (примеси), более богатые иодом по сравнению с теми, которые образуются согласно стехиометрическим уравнениям реакций (4.4 - 4.6). Количество примесей определяется степенью диссоциации иодзамещенных борогидридов:



Диссоциация по уравнению (4.7) уменьшается с ростом числа атомов иода в анионах: $\text{BH}_3\text{I}^- > \text{BH}_2\text{I}_2^- > \text{BHI}_3^- > \text{BI}_4^-$, что связано с понижением силы кислот Льюиса $\text{BX}_3 > \text{BHX}_2 > \text{BH}_2\text{X} > \text{BH}_3$ по отношению к основанию X^- . Подобная тенденция в изменении устойчивости наблюдается в хлор- /34/ и бромзамещенных /35/ борогидридов тетрабутиламмония.

Иодзамещенные соединения наименее устойчивы к диссоциации, так как установлено, что в ряду соединений с одинаковой степенью замещения водорода в анионе BH_4^- диссоциация возрастает с увеличением порядкового номера галогена. Так, $\text{Bu}_4\text{NBH}_3\text{Cl}$ не диссоциирует в вакууме при 20°C, $\text{Bu}_4\text{NBH}_3\text{Br}$ полностью диссоциирует в этих условиях, а $\text{Bu}_4\text{NBH}_3\text{I}$ тотчас распадается на BuNI и B_2H_6 даже при атмосферном давлении /32/.

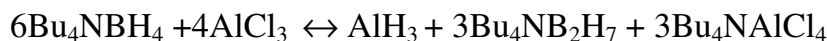
Хлорзамещенные борогидриды тетрабутиламмония образуются также при взаимодействии Bu_4NBH_4 с хлоралканами - 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 при 20°C /32/. Установлено последовательное превращение анионных форм: $\text{BH}_4^- \rightarrow \text{BH}_3\text{Cl}^- \rightarrow \text{BH}_2\text{Cl}_2^- \rightarrow \text{BHCl}_3^-$. Скорость реакции уменьшается в ряду $\text{CCl}_4 > 1,2\text{-C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CHCl}_3$. Активность галоидалканов по отношению к Bu_4NBH_4 (как и по отношению к NaBH_4 /36/) возрастает при переходе от хлор- к бромалканам. Например, CH_2Br_2 реагирует с борогидридом тетрабутиламмония с большей скоростью по сравнению с CH_2Cl_2 , CCl_4 . Характерной особенностью реакций Bu_4NBH_4 с хлоралканами является образование в качестве первого продукта аниона B_2H_7^- , который был идентифицирован по ИК спектрам (2410, 2060, 1040 см^{-1} /37/). Более длительное взаимодействие приводило к появлению хлорзамещенных борогидридов.

По реакции в бензоле бис (тетрагидрофураната) борогидрида цинка с борогидридом тетрабутиламмония получен комплекс состава $(\text{Bu}_4\text{N})[\text{Zn}(\text{BH}_4)_3]$ /38/, который образуется также при взаимодействии Bu_4NBH_4 с $\text{NaZn}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{OEt}_2$.

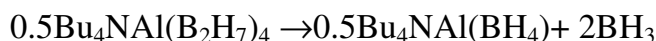
Борогидрид тетрабутиламмония реагирует с $M(BH_4)_3$ (ТГФ) $_2$ ($M = Sc, Ti$) и $NaM(BH_4)_4 \cdot nDM\Theta$ ($M = Sc, Ti, V$) в бензоле или растворе хлористого метилена с образованием комплексных соединений $(Bu_4N)[Sc(BH_4)_4]$, $(Bu_4N)[Ti(BH_4)_4]$, $(Bu_4N)[V(BH_4)_4]$, /39/. Описана реакция ТБА с борогидридом марганца /40/. Образуется комплекс состава $(Bu_4N)[Mn(BH_4)_3]$.

Восстановительная активность борогидридов тетраалкиламмония проявляется в отношении к органическим соединениям /20, 41/. Так бензонитрил восстанавливается до бензиламина /20/ в присутствии R_4NBH_4 , карбонилы металлов и их производные - до соответствующих анионов /41/ и т.д.

Методом ЯМР на ядрах ^{11}B исследовано взаимодействие в системах $Bu_4NBH_4^- AlCl_3$ -диглим, $Bu_4NBH_4^- AlCl_3$ -ТГФ, $Bu_4NBH_4^- AlBr_3$ -бензол /41a/. При соотношениях (n) реагирующих компонентов (2-4):1 в диглиме и тетрагидрофуране доказано присутствие $Bu_4NB_2H_7$ (в спектрах наблюдается кватер с $\delta = 25.0$ м.д.), также как при $n = (1-2):1$. Это, по мнению авторов, связано с преобладающим взаимодействием по следующему уравнению:



При n реагентов, равном 1:1, в спектре появляются сигналы с $\delta = 35.4$ и 39.5 м.д., которые отнесены соответственно к $AlH(BH_4)_2$ и $Bu_4NAl(BH_4)_nCl_{4-n}$, что обусловлено дальнейшей реакцией диборогидридного соединения с хлоридом алюминия



и последующим распределением лигандов между Bu_4NAlCl_4 и $0.5Bu_4NAl(BH_4)_4$. В спектре также появляется сигнал от $BH_3 \cdot TGF$ ($\delta \approx 0.3$ м.д., $j_{^{11}B-^1H} = 105$ Гц). Для полного удаления из раствора диборогидрид-иона необходимо, чтобы $n \leq 6:7$. С участием бензола в реакционных системах образование $B_2H_7^-$ не наблюдается. При $n = (1-2):1$ одним из продуктов реакции является $Bu_4NAlBr_2(BH_4)_2$. Лишь при $50^\circ C$ и после нагревания смеси Bu_4NBH_4 и $AlBr_3$ в бензоле в течение 1 ч образуется диборогидрид.

В работе /41a/ показано, что в образовании $B_2H_7^-$ существенную роль играют основность борогидридной группы и растворителя.

Борогидриды ТЭА /42/ и ТБА/8,43/ реагируют с борогидридом алюминия с образованием комплексного соединения $(R_4N)[Al(BH_4)_4]$. Реакции проводят в вакууме при $-78^\circ C$. Смесь реагирующих веществ медленно нагревают до комнатной температуры и выдерживают 2-4 ч. Полученные вещества представляют собой белые порошки, быстро реагирующие с водой с выделением водорода.

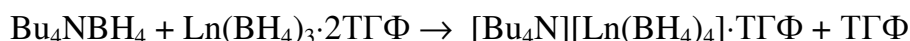
Реакции $Al(BH_4)_3$ с борогидридами ТАА можно проводить в среде ароматических углеводородов /44/. Эфират борогидрида алюминия взаимодействует в бензоле с борогидридом триоктилпропиламмония с образованием $[(C_8H_{17})_3C_3H_7N][Al(BH_4)_4]$, с борогидридами ТБА, трибутилметиламмония, тригексилэтиламмония, образуя соот-

ветственно $[(C_4H_9)_4N][Al(BH_4)_4]$, $[(C_4H_9)_3CH_3N][Al(BH_4)_4]$, $[(C_6H_{13})_3C_2H_5N][Al(BH_4)_4]$ /44/.

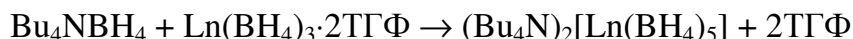
Равноценность четырех групп BH_4 , координированных к атому алюминия в полученных соединениях, доказана методами ЯМР на ^{11}B и ИК- спектроскопии /8,42,44/.

Система $[(C_4H_9)_4N][BH_4] - [Al(BH_4)_3]$ была также изучена дифференциально-термическим методом /45/. Установлено образование двух инконгруэнтно плавящихся соединений состава $2(C_4H_9)_4NBH_4 \cdot 3Al(BH_4)_3$ и $(C_4H_9)_4NBH_4 \cdot 2Al(BH_4)_3$.

Методом ЯМР ^{11}B и 1H исследовано взаимодействие борогидрида ТБА с $Ln(BH_4)_3 \cdot 2TGF$ ($Ln = La, Pr, Nd$) в среде бензола при $20^\circ C$ /46/. Реакция при отношении реагентов 1:1 протекает по уравнению:



Вхождение BH_4^- группы во внутреннюю координационную сферу лантаноида приводит к частичной десольватации с сохранением в комплексе одного моля тетрагидрофурана. Взаимодействие Bu_4NBH_4 с $Ln(BH_4)_3 \cdot 2TGF$ при мольном отношении 2:1 приводит к полному вытеснению ТГФ из координационной сферы комплекса:



При отношении реагирующих веществ 3:1 вместо ожидаемого $(Bu_4N)_3[Ln(BH_4)_6]$ образуется $(Bu_4N)_2[Ln(BH_4)_5]$, которое получается по мнению авторов /43/ в результате диссоциации в бензольном растворе /46,47/:



Также в зависимости от мольного соотношения взаимодействующих веществ в системе $Bu_4NBH_4 \cdot Zn(BH_4)_2$ (эфир) образуются комплексы состава $(Bu_4NBH_4) \cdot [Zn(BH_4)_2]$ и $2(Bu_4NBH_4) \cdot [Zn(BH_4)_2]$ /48/.

Изучены реакции в неводных средах борогидридов тетраалкиламмония с борогидридами титана /49/, циркония, гафния и тория /50/. Выделены термически устойчивые комплексы $(Bu_4N)[Ti(BH_4)_4]$, $(R_4N)[M(BH_4)_5]$ где $M = Zr, Hf, Th$.

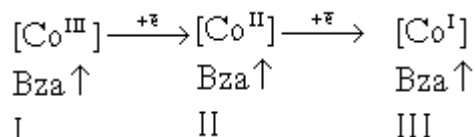
При низкой температуре ($-78,5^\circ$) борогидрид ТЭА реагирует с дибораном (среда - диглим) с образованием $(C_2H_5)_4NB_2H_7$ /51/. Если реакцию проводить при $25^\circ C$, то образуется триборогидрид ТЭА- $(C_2H_5)_4NB_3H_8$.

Борогидриды тетраалкиламмония, имея в своем составе группы BH_4 , проявляют, как уже отмечалось ранее, восстановительную активность по отношению к органическим /23,52,53-57/ и неорганическим веществам /23, 41/.

Значительное различие в скорости реакции Bu_4NBH_4 с отдельными галоидальканами /32/ приводит к образованию систем, обладающих также восстановительными свойствами, причем различными. Стабильность (в течение примерно трех суток) растворов борогидрида ТБА в CCl_4 , одних суток в CH_2Cl_2 делает возможным использовать эти растворы для селективного восстановления органических соединений с по-

мощью BH_4^- - иона. Еще более активен борогидрид тетрабутиламмония в растворах CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CH_2Br_2 . Показано /20, 55-57/, что Bu_4NBH_4 в присутствии CH_3I или $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ легко восстанавливает кетоны, сложные эфиры, альдегиды. Такие борогидриды ТАА как $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{CH}_3\text{NBH}_4$ и $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_3(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_4$ восстанавливают альдегиды, кетоны, сложные эфиры, пероксиды, персульфаты, хлорангидриды и др. в среде бензола, изопропанола, воды при нагревании до 65°C /23/. Тетрахлорид титана восстанавливается до Ti(III) .

Была изучена реакция восстановления витамина В-12 с помощью Bu_4NBH_4 /52/, что представляло несомненный интерес, так как восстановленные формы В-12 непосредственно участвуют в биохимических процессах в живом организме /58/, а также катализируют ряд химических превращений. Витамин В-12 (цианокобаламин (I)) восстанавливается до нуклеофильного коб(1) аламина витамина В-12(II) через промежуточный интермедиат - коб (II) аламина (витамина В -12 (III)) по схеме /52/:



Восстановление кобаламина (I) проводили в анаэробных условиях при $20-22^\circ\text{C}$.

В таблице 4.4 /52/ приведены значения констант скоростей k_1 и k_2 псевдомономолекулярных реакций образования восстановленных форм витамина В-12 при различных молярных соотношениях

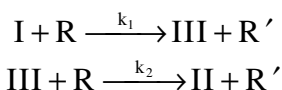
Таблица 4.4

Константы скорости псевдомономолекулярных реакций восстановления витамина В-12

Растворитель	R= Bu_4NBH_4			R= NaBH_4		
	n	k_1, c^{-1}	k_2, c^{-1}	n	k_1, c^{-1}	k_2, c^{-1}
Вода	10	0.5 ± 0.1	0.14 ± 0.02	10	3.2 ± 0.4	0.09 ± 0.02
	20	3.4 ± 0.2	0.14 ± 0.02	20	3.8 ± 0.3	0.8 ± 0.1
	30	9.2 ± 0.3	14 ± 3	30	9.8 ± 0.4	14 ± 3
0.05М боратный буфер (pH 10.05)	10	0.9 ± 0.3	0.06 ± 0.02	10	-	-
	20	1.0 ± 0.2	0.07 ± 0.02	20	-	-
	30	1.1 ± 0.2	0.1 ± 0.02	30	1.0 ± 0.2	0.1 ± 0.02
95%-ный этанол	20	0.9 ± 0.3	0.1 ± 0.03	20	-	-
	30	2.0 ± 0.5	0.2 ± 0.04	30	2.2 ± 0.4	0.2 ± 0.04

$n = [\text{R}]/[\text{В-12}]$ ($\text{C}_{\text{В-12}} \sim 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л); $\text{I} \xrightarrow{k_1} \text{III}$, $\text{III} \xrightarrow{k_2} \text{II}$, где R- восстановитель.

Результаты сравниваются со скоростью восстановления витамина борогидридом натрия. Данные табл.4.4 свидетельствуют о том, что реакция проходит по более сложному маршруту, чем это может быть представлено бимолекулярной схемой



где R' окисленная форма восстановителя. По-видимому, делают вывод авторы /52/, в реакции участвуют продукты гидролиза BH_4^- - иона. Сравнение данных табл. 4.4 свидетельствует о близкой восстановительной способности Bu_4NBH_4 и NaBH_4 .

Исследованием восстановления кобаламина (I) с помощью борогидрида тетрабутиламмония в присутствии солей переходных металлов ($C_{\text{соли}} \sim 10^{-7} - 10^{-5}$ моль/л) установлен катализ реакции ионами меди(I), кобальта (II), никеля (II) (табл. 4.5 /52/), причем ионы Ni^{2+} ускоряют лишь первую стадию процесса /52/. Соли CuCl_2 , FeSO_4 , FeCl_3 , Li_4PdCl_6 , K_2PtCl_6 не проявили каталитическую активность.

Таблица 4.5

Влияние на скорость восстановления витамина В-12 солей переходных металлов

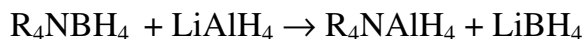
Соли	k_1, c^{-1}	k_2, c^{-1}
CuCl	17 ± 4	28 ± 8
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	24 ± 3	3 ± 0.4
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	20 ± 4	29 ± 3

Изучены реакции борогидрида тетраэтиламмония с карбонилами переходных металлов, которые проводились при 20-40°C в дихлорметане в течение 5 мин - 2 ч. Карбонилы $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{BrMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$, $\eta^5\text{-CpRu}(\text{CO})_2\text{Br}$ восстанавливаются с образованием соответственно $\text{Et}_4\text{NHFe}_3(\text{CO})_{11}^-$, $\text{Et}_4\text{NHRu}_3(\text{CO})_{11}^-$, $\text{Et}_4\text{NHMo}_2(\text{CO})_{10}^-$, $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3$, $\eta^5\text{-CpRu}(\text{CO})_2\text{H}$ /41/.

При взаимодействии Et_4NBH_4 с $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{BrMn}(\text{CO})_5$ в среде дихлорметана или ТГФ при 20-65°C в течении 2 мин - 2 ч с последующей обработкой Ph_3SnCl получены соединения состава $\text{Ph}_3\text{SnCo}(\text{CO})_4$, $\text{Ph}_3\text{SnMn}(\text{CO})_5$ /41/.

Реакция $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ с борогидридом ТЭА (CH_3CN , 80°C, 1 ч) приводит к образованию $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}][\text{HRe}(\text{CO})_9]$. Карбонил $\eta^5\text{-CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}$ с Et_4NBH_4 не реагирует.

Борогидриды тетраметил-, тетраэтил- и тетрабутиламмония быстро реагируют с алюмогидридом лития с образованием алюмогидрида тетраалкиламмония /58/.



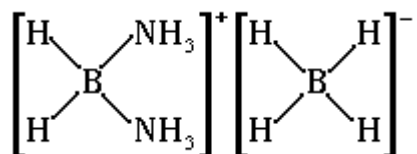
Соль $(\text{CH}_3)_4\text{NALH}_4$ получается с 98%-ным выходом после 8-10 часового перемешивания реакционной смеси в тетрагидрофуране, а алюмогидриды ТЭА и ТБА с выходом 80-90%. Чистота продуктов 99%.

Борогидрид бис-(амин) борония

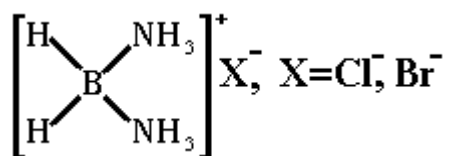
Получение. При взаимодействии диборана при низкой температуре (-186°C) с твердым аммиаком образуется так называемый "диаммиакат диборана", имеющий состав $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2\text{NH}_3$ /59-64/. Реакцию можно проводить и при более высокой температуре, пропуская ток B_2H_6 , разбавленного азотом, через жидкий аммиак при -78°C /65/. Избыток аммиака удаляют в вакууме в течение нескольких часов, повышая температуру

до комнатной. При добавке жидкого аммиака к раствору диборана в ТГФ получается смесь примерно равных количеств "диаммиаката диборана" и аминборана, который удаляют из смеси экстракцией этиловым эфиром /66, с.231/. "Диаммиакат" образуется также при действии в жидком аммиаке борогидрида натрия на аддукт трифторида бора с аммиаком /67/.

Строение. Строение "диаммиаката диборана" долгое время оставалось неопределенным, несмотря на многочисленные исследования /62, 63, 68-70/. Была предложена формула $[\text{NH}_4]_2^+ [\text{B}_2\text{H}_4]^{2-}$ /68/. Обсуждалась в литературе также структура $[\text{NH}_4][\text{BH}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{BH}_3]$ /70/, но она была отвергнута без должной серьезной проверки. В 1956 г. была предложена еще одна формула $[\text{NH}_4]\text{H}_2\text{BNH}_2[\text{BH}_4]$, включающая аммонийный и борогидридный ионы и фрагмент H_2BNH_2 /63/. Только в 1958 г. Шульц и Перри /71/ в результате тщательного исследования достоверно и строго доказали, что "диаммиакат диборана" является борогидридом, т.е. это соль, содержащая борогидридный анион и диаминборониевый катион, и имеющая структуру борогидрида бис-(амин) борония



Основные доводы в пользу такой структуры следующие. Спектр комбинационного рассеяния света раствора борогидрида борония в жидком аммиаке имеет все характеристические частоты иона BH_4^- /72/. Прямым химическим доказательством наличия борониевого катиона является его реакция с хлоридом или бромидом аммония, идущая с образованием соответствующей соли бис-(амин) борония /71/, строение которой было установлено рентгеноструктурным анализом /71,73/



Далее, было показано, что способность реагировать с натрием с выделением газообразного водорода и образованием борогидрида натрия характерна для катионного комплекса бора /63, 71/:

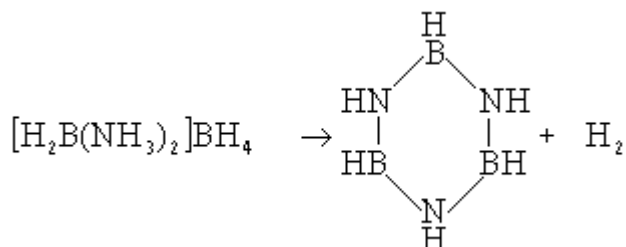


Источником водорода являются молекулы аммиака борониевого катиона. Правильность такого заключения была подтверждена изучением реакции различных дейтеро-производных борогидрида борония с натрием в жидком аммиаке /69/. Наличие борогидридного иона подтверждается образованием комплексной магниевой соли в аммиачном растворе "диаммиаката диборана" при его взаимодействии с тиоцианатом магния: $[\text{Mg}(\text{NH}_3)_6][\text{BH}_4]_2$ /71/.

Данные по гидролизу "диаммиаката диборана" также подтверждают его строение как борогидрида бис-(амин) борония /71/. В присутствии разбавленных кислот при комнатной температуре сравнительно легко отщепляются четыре атома водорода, вводящих в состав BH_4^- . Остальные два атома водорода из иона $[\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]^+$ выделяются медленно при более жестких условиях, при кипячении в 6 М HCl при 150°C . Таким образом, в молекуле борогидрида борония имеется два типа В - Н - связи, что подтверждается исследованием ЯМР спектра ^{11}B /74/ и спектра комбинационного рассеяния /72/, который имеет следующие полосы поглощения, см^{-1} : 772, 839, 882, 1209, 2140, 2265, 2331, 2403, 2437.

Спектр ЯМР ^{11}B борогидрида борония характерен для веществ, имеющих группы атомов BH_2 и BH_4 . Он состоит из триплета с интенсивностью 1:2:1 и квинтета с интенсивностью 1:4:6:4:1. Область ($\delta = +14.6$ м.д.) свойственна координационно связанному атому бора. В этой области находится триплет. Константа взаимодействия ($j = 120$ Гц) характерна для бора, связанного с двумя атомами водорода (например, для BH_2 - группы в тетраборане $j = 123$ Гц). Химический сдвиг квинтета близок к сдвигу борогидридной группы (BH_4), наблюдаемому в водном растворе борогидрида натрия.

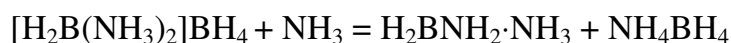
Свойства. Борогидрид бис-(амин) борония твердое вещество, медленно разлагающееся при комнатной температуре с выделением водорода, стойко до 80°C . Нагревание до $180\text{--}190^\circ\text{C}$ приводит к быстрому разложению с образованием боразола /75/:



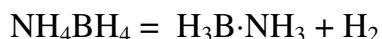
В атмосфере аммиака борогидрид борония расплывается /66, с.231/. Его аммиачные растворы проводят электрический ток, при стоянии медленно выделяется водород и образуется нестойкий выше -10°C $\text{NH}_4[\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3]$. Суспендированный в эфире борогидрид при комнатной температуре разлагается лишь незначительно. В присутствии галида лития (LiX) скорость разложения значительно увеличивается /76/:



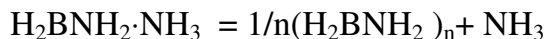
В присутствии небольшого количества аммиака распад борогидрида по уравнению (4.8) происходит также быстро /11/. Механизм каталитического действия аммиака в этой реакции заключается, по-видимому, в следующем /77, с.56/. Как более сильное основание (по сравнению с диэтиловым эфиром) аммиак способен отнять протон от борониевого катиона, в результате чего получается комплекс аминокборана с аммиаком и борогидрид аммония:



Последний разлагается на водород и аминоборан:



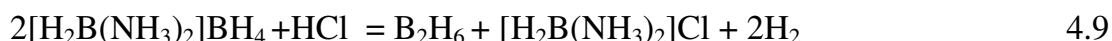
а комплекс $\text{H}_2\text{BNH}_2 \cdot \text{NH}_3$ регенерирует аммиак, превращаясь в полимерный аминоборан:



С хлоридом алюминия в среде эфира борогидрид бис-(амин) борония реагирует при комнатной температуре по уравнению:

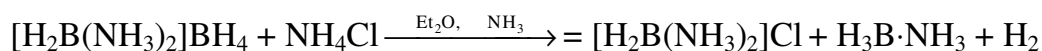


а с хлоридом водорода следующим образом /71/:



Образование диборана по реакции (4.9) наблюдал ранее Шток /78/. Но он относил это к результату побочных реакций.

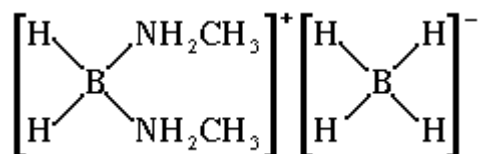
Борогидрид бис-(амин) борония взаимодействует в эфирной среде /79/ с хлоридом аммония по уравнению:



При действии на борогидрид в жидком аммиаке ацетиленида натрия образуется осадок, состоящий из тримерного циклотриборазена $(\text{BH}_2 \cdot \text{NH}_3)_3$ и полимерного продукта с эмпирической формулой $(\text{H}_2\text{BNH}_2)_n$, нелетучего нерастворимого вещества /80/. Некоторые химические свойства борогидрида бис-(амин) борония описаны выше в разделе "Строение".

Борогидрид бис-(алкиламин) борония

При взаимодействии метиламина с дибораном при низких температурах (от -190 до -90°C) образуется термически неустойчивый катионный комплекс бора - борогидрид бис-(метиламин) борония /81, 82/:

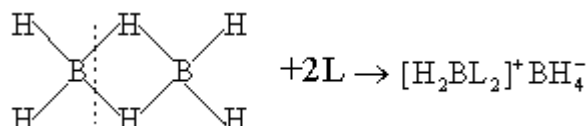


Борогидрид бис-(метиламин) борония сначала принимали за метиламинборан /83-85/. Он представляет собой бесцветную нелетучую подвижную жидкость. При стоянии постепенно превращается в кристаллическую массу, что свидетельствует об образовании мономера состава $\text{H}_3\text{B} \cdot \text{CH}_3\text{NH}_2$. При комнатной температуре медленно выделяется водород. Строение борогидрида охарактеризовано ИК-спектром /82/ (2222, 2289, 2322, 2334, 2350, 2389 и 2450 cm^{-1}) и спектром ЯМР ^{11}B /81/, состоящим из триплета 1:2:1 с константой взаимодействия $j_{\text{B-H}}$ 104 Гц, химическим сдвигом $\delta = 9.2$ м.д. по отношению к $\text{F}_3\text{B} \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, а также из квинтета ($j_{\text{B-H}}$ 82 Гц и $\delta = 40.5$ м.д.), характерный

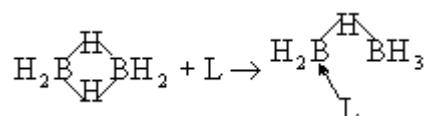
для BH_4^- - иона /86/.

Можно получать борогидрид - бис (метиламин) борония по реакции диметиламина с дибораном при низкой температуре, но результаты оказываются хуже /81/. О присутствии $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2]\text{BH}_4$ можно судить с помощью ЯМР - спектров по сигналам, характерным для иона BH_4^- /83./. В основном образуется диметиламинборан.

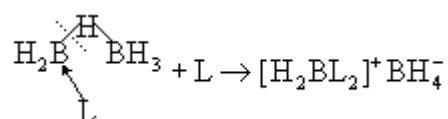
При взаимодействии борогидрида бис-(метиламина) борония с HCl в хлороформе получается хлорид бис-(метиламин) борония /82/. Михайлов /77, с. 54-55/ полагает, что образование катионных комплексов бора можно рассматривать формально как результат "несимметричного" расщепления диборана:



хотя реакция начинается с разрыва одной мостиковой В - Н - В связи:

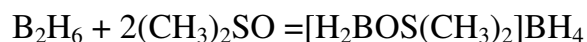


Конечный результат зависит от способности данного основания образовывать бороениевую соль. Если процесс термодинамически выгоден, то разрыв В - Н - В - связи происходит при уже координированном атоме бора:



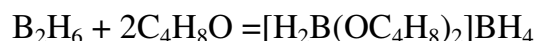
Таким образом и были получены описанные выше борогидриды бис-(алкиламин) борония.

Тензиметрическое исследование реакции диборана с диметилсульфоксидом при -78°C показало, что и в этом случае образуется бороениевый комплекс /87/:



Ионная природа комплекса была доказана на основании изучения спектров комбинационного рассеяния и ЯМР - спектров на ^{11}B . Вещество неустойчивое, при температуре выше -33°C начинает медленно выделяться водород, а при -6°C происходит бурное разложение комплекса.

Растворы диборана в тетрагидрофуране проводят электрический ток. Исследовав эти растворы, Щеголева и др. /88/ показали, что в этих условиях образуется ионный комплекс, представляющий собой борогидрид бис-(тетрагидрофуран) борония:



Борогидрид гидразония

Борогидрид гидразония $\text{N}_2\text{H}_5\text{BH}_4$ был получен в виде раствора в гидразине /89/ по реакции:

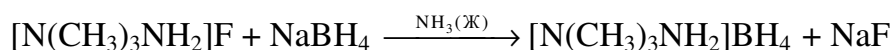


При разбавлении раствора аммиаком образовавшийся сульфат натрия выделяется в виде гелеобразного осадка. После удаления аммиака получается стабильный при 25°C 15%-ный раствор. При отгонке растворителя происходит медленное разложение борогидрида, а при 400-500°C быстрый его распад с образованием нитрида бора и водорода.

Раствор $\text{N}_2\text{H}_5\text{BH}_4$ в гидразине замерзает при различной температуре в зависимости от концентрации вещества :

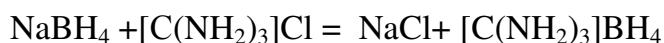
$\text{N}_2\text{H}_5\text{BH}_4$	14.5	23	29
t, °C	-22	-55	-70

Получено также метильное производное борогидрида гидразония /90/:

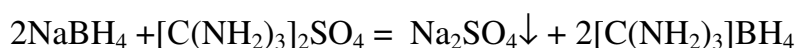


Борогидрид гуанидиния

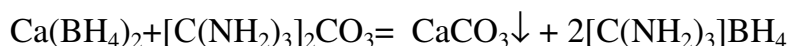
Известные методы получения борогидрида гуанидиния основаны на реакциях обмена между NaBH_4 и какой-либо солью гуанидиния, например, в среде изопропиламина /14, с.461/:



Сульфат гуанидиния в жидком аммиаке, реагируя с NaBH_4 , также дает $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]\text{BH}_4$ /91/. Обменная реакция может происходить в среде изопропанола /92/ в связи с достаточной растворимостью исходных веществ и плохой растворимостью продукта реакции - сульфата натрия:



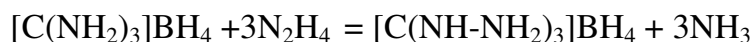
Наилучшие результаты получены при 20-30°C и 18 часовым перемешиванием реакционной смеси (выход не менее 60%). Чистота продукта достигала 95% после дополнительной экстракции борогидрида гуанидиния изопропанолом. Можно получать продукт 97-98%-ной чистоты, но только после его очистки тетрагидрофураном при 20°C. Однако выход при этом понижается до 45%. К недостаткам указанных методов относится невысокий выход продукта ($\leq 65\%$) и применение, например, жидкого аммиака, что требует специальной аппаратуры. Этих недостатков лишен способ получения борогидрида гуанидиния в воде обменной реакцией борогидрида кальция с карбонатом гуанидиния /92/.



Реакцию проводят при 0°C в течение 10-15 мин. После центрифугирования и отгонки воды из фильтрата под вакуумом при комнатной температуре получают кристаллический борогидрид гуанидиния с 90%-ным выходом и чистотой 85-87%. Перекристаллизацию проводят из изопропанола, разбавляя спиртовые растворы этиловым эфиром в отношении 1:1 и охлаждая до -5°C. В результате двухкратной перекристаллизации получают продукт с содержанием основного вещества 98-99.4%. Борогидрид гуанидиния представляет собой твердое вещество, устойчивое при комнатной температуре. Стандартная энтальпия образования, определенная методом сжигания в калориметрической бомбе в атмосфере кислорода, равна - 110.8 ± 5.0 кДж/моль /24/. При 100°C в течение 1.5 ч борогидрид разлагается /93/ с выделением двух молей водорода и образованием бесцветного стеклообразного гуанидинборана.

Борогидрид гуанидиния хорошо растворяется в воде, жидком аммиаке, этаноле /90/, безводном гидразине /93/, изопропаноле /93/ и тетрагидрофуране /92/. В системе N₂H₄ - [C(NH₂)₃]BH₄ гидразин кристаллизуется при - 4.6; -7.7; -19.5°C и составе раствора, соответственно, 9.3; 12.7 и 22.2 мас.% борогидрида гуанидиния /93/. В изопропаноле /93/ растворимость [C(NH₂)₃]BH₄ составила 2.4; 5.2; 16.0; 25.8; 43.8 мас.% при -31.5; -20.0; -2.0; +5.3 и +20.0°C соответственно. Замечено /92/, что растворение борогидрида гуанидиния в тетрагидрофуране сопровождается расслаиванием. При этом концентрация [C(NH₂)₃]BH₄ в нижнем слое при 20°C составляет ~30, а в верхнем ~1 мас.%.

При взаимодействии борогидрида гуанидиния с безводным гидразином получен борогидрид триаминогуанидиния /94/:



Реакцию проводили при 20°C с выходом основного вещества 96-97%. Борогидрид гуанидиния реагирует также с гидразингидратом, но в этом случае продукт выделяется меньшей степени чистоты (~ 90%). Борогидрид триаминогуанидиния - вещество кристаллическое с плотностью при 25°C - 1.1 г/см³. При комнатной температуре в сухой атмосфере устойчиво. В присутствии влаги медленно разлагается. При нагревании со скоростью 6-7 град/мин плавится с разложением при 105°C (для сравнения борогидрид гуанидиния разлагается при 100°C), сопровождающееся значительным экзотермическим эффектом (рис.4.2).

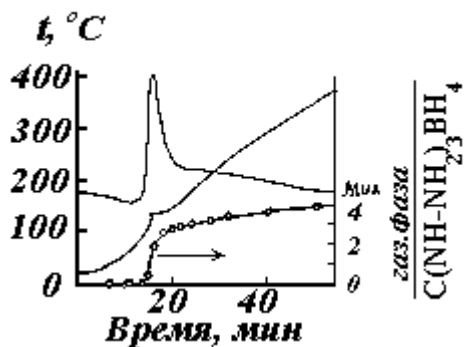


Рис.4.2. Термограмма борогидрида триаминогуанидиния .

В вакууме разложение начинается при 95°C, а при 100°C выделяется 2.5-2.8 молей водорода на моль соли, ~ 0.1 моля аммиака и небольшое количе-

ство гидразина. Твердый остаток не идентифицирован. В ИК- спектре борогидрида (рис.4.3) имеются полосы, отнесенные авторами /94/ к колебаниям аниона BH_4^- - 2260 и 1100 см^{-1} , катиона $[\text{C}(\text{NH}-\text{NH}_2)_3]^+$ - 3240, 1690, 1618, 1340, 1130, 960, 740, 637, 602 см^{-1} .

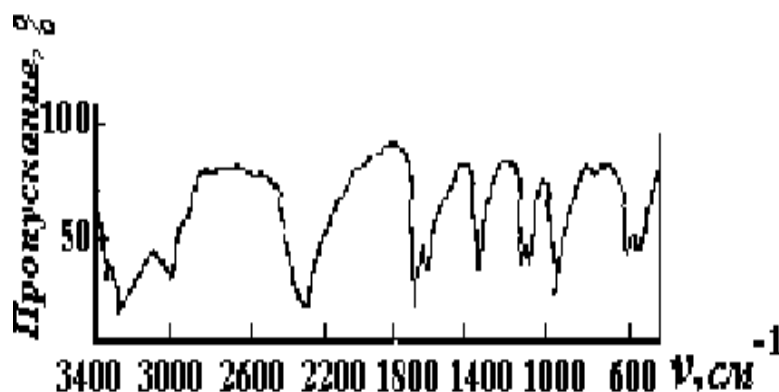
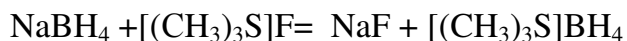


Рис.4.3. ИК спектр борогидрида триаминогуанидиния.

Борогидрид триаминогуанидиния не растворим в эфире, ТГФ, диоксане, бензоле, ортоксилоле, изопропиламинe, тетраметилгуанидине, изопропанолe. В кислой среде быстро гидролизуетcя с выделением четырех молей водорода на один моль соли.

Борогидриды сульфония, фосфония, арсония и иодония

Борогидрид триметилсульфония был получен в водной среде по реакции /95/:

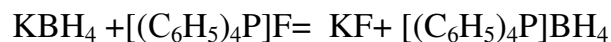


Это весьма гигроскопичное вещество, имеющее ионный характер $[(\text{CH}_3)_3\text{S}]^+[\text{BH}_4]^-$. При 90°C разлагается со взрывом по уравнению:

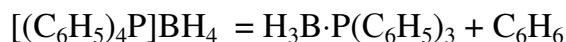


Аналогично получен $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{S}]\text{BH}_4$, который более устойчив, чем борогидрид триметилсульфония; он разлагается лишь при 160°C с образованием бензола, полимерного комплекса и дифенилсульфидоборана.

Борогидрид тетрафенилфосфония образуется по обменной реакции в водном растворе между борогидридом калия и фторидом тетрафенилфосфония /96/:



Представляет собой твердое кристаллическое вещество бледно-желтого цвета /40/, которое претерпевает при $185-230^\circ\text{C}$ термический распад по схеме /96/:

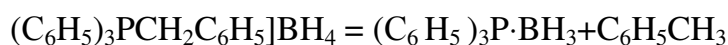


Кроме того, образуются трифенилфосфин и смолообразные продукты.

При взаимодействии тетрафенилхлорида с борогидридом натрия в водной среде с рН 8 при 0°C также образуется Ph_4PBH_4 /40/. Борогидрид тетрафенилфосфония

использован рядом исследователей для синтеза комплексных соединений d- металлов с BH_4^- - ионом во внутренней сфере. Так, в процессе реакции Ph_4PBH_4 с $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 \cdot (\text{ТГФ})_2$ в тетрагидрофуране образуется трис (тетрагидридоборато) цинкат тетрафенилфосфония в виде белых игольчатых кристаллов /38/. Взаимодействием $\text{M}(\text{BH}_4)_3(\text{ТГФ})_2$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Ti}, \text{V}$) с борогидридом тетрафенилфосфония в тетрагидрофуране получены комплексы $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{M}(\text{BH}_4)_4]$ и $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Ti}(\text{BH}_4)_4(\text{ТГФ})]$ /39/.

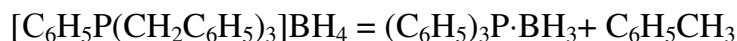
В диглиме получены из соответствующих бромидов и борогидрида натрия борогидриды ряда четвертичных фосфониев, содержащих одну и более бензильных групп /77/. Авторы этой работы показали, что особенно легко распадаются борогидриды фосфония с бензильными радикалами при атоме фосфора. Так борогидрид трифенилбензилфосфония отщепляет толуол с образованием трифенилфосфинборана уже при 60°C :



Разложение борогидрида метилтрибензилфосфония протекает при 150°C :



Разлагается также при нагревании и борогидрид фенилтрибензилфосфония:



Борогидрид метилен бис-(трифенил) фосфония $\{[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{CH}\}\text{BH}_4$ получают из бромидной соли и борогидрида натрия в метаноле. При 211°C вещество плавится с разложением. Описан также в литературе способ получения бензил (трет-бутиламино) дифенилфосфония /98/.

Борогидрид тетрафениларсония образуется в водном растворе по реакции хлорида и борогидрида натрия и выделяется в виде дигидрата /99/ $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]\text{BH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Борогидрид дифенилиодония /96/, полученный при взаимодействии в водной среде $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{I}]\text{I}$ с NaBH_4 , вещество кристаллическое, малоустойчивое: при 110°C разлагается со взрывом с образованием бензола, фенилиодония и полимерного твердого остатка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Parry R.W., Schultz D.R., Girardot P.R. The preparation and properties of hexammine-cobalt (III) borohydride, hexammine-chromium(III) borohydride and ammonium borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol.80. N1. P.1-3.
2. Banus M.D., Bragdon R.W., Gibb T.R. Preparation of quaternary ammonium borohydrides from sodium and lithium borohydrides // J. Amer. Chem. Soc. 1952. Vol.74. N9. P.2346-2348.
3. Pat. 2.756.259 (USA). Method for preparing quaternary ammonium borohydrides / R.W. Bragdon .

4. Pat. 3.108.139 (USA). Method for preparing tetraalkyl quaternary ammonium borohydrides / T.B. Larchar .
5. Pat. 889.559 (Brit.). Improvements in or relating to the construction and manufacture of dominises / A.G. Bayer .
6. Титов Л.В., Красноперова В.Л., Росоловский В.Я. Борогидрид тетраметиламмония // Журн. неорган. химии. 1968. Т.13. №12. С.3366-3371.
7. Титов Л.В., Гаврилова Л.А. Гидридоборат тетраэтиламмония // Журн. неорган. химии. 1970. Т.15. №11. С.2899-2901.
8. Титов Л.В., Гаврилова Л.А. и др. Гидридоборат тетрабутиламмония и его комплекс с гидридоборатом алюминия // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. №6. С.1354-1355.
9. Семененко К.Н., Кравченко О.В., Шилкин С.П. Синтез борогидридов тетраалкиламмония // Журн. неорган. химии. 1975. Т.20. №9. С.2334-2338.
10. Волков В.В., Мякишев К.Г. Механохимические способы синтеза производных гидридов бора // Изв. СО АН СССР. Сер.хим. н. 1979. Т.3. №7. С.6-9.
11. Shore S.G., Parry R.W. Chemical evidence for the structure of the "diammoniate of diboranes". 2. The preparation of ammoniaborane // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol.80. N1. P.8-12.
12. Briggs T.S., Jolly W.T. Kinetics of the reaction of ammonium ion with hydroborate ion in liquid ammonia // Inorg. Chem. 1975. Vol.14. N9. P.2267-2268.
13. Gaines D.F., Schaeffer R. Studies of boron-nitrogen compounds. 5. Two isomers of 1,3,5 - trimethylcycloborazane // J. Amer. Chem. Soc. 1963. Vol.85. N2. P.395-397.
14. Adams R.M. Boron, metallo-boron compounds and boranes. N.Y.etc.: Interscie. Publ. 1964. 765 p.
15. Stone F.G.A. Chemical reactivity of the boron hydrides and related compounds // Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1960. Vol.2. P.279-313.
16. Волков В.В., Мякишев К.Г. Механохимический синтез азотсодержащих производных гидридов бора // В кн.: Механохимический синтез в неорганической химии. Новосибирск: Наука, 1991. С.153-165.
17. Мякишев К.Г. Механохимический синтез в химии гидридов бора // Автореф. ...докт. хим. наук. Новосибирск: ИХХ СОРАН, 1993. 35 с.
18. Pat. 2.678.949 (USA). Method for producing alkyl substituted amine boranes / M.D.Banus, T.R. Gibb, R.W.Bragdon.
19. King A.J., Kanda P.A., Russel V.A., Kats W.J. A new method for the preparation of borohydrides // J. Amer. Chem. Soc. 1956. Vol.78. N16. P.4176.
20. Brandstrom A., Junggren U., Lamm B. An improved method for the preparation of solutions of diborane // Tetrahedron Lett. 1972.N31. P.3173-3176.
21. Pat. 3.227.754 (USA). Quaternary ammonium borohydride compositions and method of preparation / R.W.Bragdon, E.A.Sullivan.
22. Sullivan E.A., Hinkley A. Reduction with quaternary ammonium borohydrides // J. Org. Chem. 1962. Vol.27. N10. P.3731-3733.

23. Borohydrides. Quaternary ammonium compounds look promising in drugs, plastics // Chem. Eng. 1962. Vol. AT-13. P. 80-81.
24. Кирпичев Е.П., Рубцов Ю.И., Титов Л.В., Левичева М.Л. Стандартные энтальпии образования гидридоборатов тетраметиламмония и гуанидиния // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. №1. С. 56-60.
25. Jenbovsky L. Uber die Badgarsche Regel. II. Tabellen der Bindungsabstande, Kraftkonstanten und Bindungsgrade // Ztschr. Chem. 1963. Bd. 3. Nr. 12. S. 453-464.
26. Розенберг А.С., Титов Л.В., Гаврилова Л.А. Исследование термического распада гидридобората тетраэтиламмония // Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. №1. С. 41-49.
27. Sprague E.D., Williams F.E. SPR spectrum of BH_3^- in gamma-irradiated tetramethylammonium borohydrides // Mol. Phys. 1971. Vol. 20. N2. P. 375-378.
28. Тарасов В.П., Бакум С.И., Привалов В.И., Шамов А.А. Исследование внутренних вращений и базовых переходов в борогидридах щелочных металлов, борогидриде тетрабутиламмония и бородейтериде натрия методом ЯМР // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. №8. С. 2096-2099.
29. Баранов Л.Я., Чаркин О.П. Неэмпирические расчеты потенциальной поверхности распада молекулы NH_4BH_4 // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. №8. С. 1928-1934.
30. Баранов Л.Я., Чаркин О.П. Теоретическое исследование нежесткого вращения тетраэдрических катиона и аниона в молекуле NH_4BH_4 // Журн. структур. химии. 1989. Т. 30. №5. С. 27-34.
31. Баранов Л.Я., Чаркин О.П. Теоретическое исследование структурной нежесткости, стабильности и водородной связи в молекулах гидридных и гидрид-фторидных солей DX_4AY_4 ($\text{D} = \text{N}$ и P , $\text{A} = \text{B}$ и Al , $\text{Y} = \text{H}$ и F) // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. №11. С. 2888-2898.
32. Гаврилова Л.А., Титов Л.В., Росоловский В.Я. Взаимодействие гидридобората тетрабутиламмония с иодом и хлоралканами // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. №8. С. 2070-2075.
33. Хайош А. Комплексные гидриды в органической химии. Л.: Химия, 1971. 624 с.
34. Титов Л.В., Гаврилова Л.А., Титова К.В., Росоловский В.Я. Перераспределение лигандов в системе $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NBH}_4 - (\text{C}_4\text{H}_9)\text{NBrCl}_4$ // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. №8. С. 1722-1725.
35. Гаврилова Л.В., Титов Л.В., Росоловский В.Я. Обмен лигандов в системе $\text{Bu}_4\text{NBH}_4 - \text{Bu}_4\text{NBr}_4$ // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. №7. С. 1769-1774.
36. Bell H.M., Vanderlice C.W., Spehar A. The reduction of organic halogen compounds by sodium borohydrides // J. Org. Chem. 1964. Vol. 34. N12. P. 3923-3926.
37. Титов Л.В., Гаврилова Л.А., Росоловский В.Я. Гептагидридобораты тетраэтил- и тетрабутиламмония // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. №12. С. 2830-2832.
38. Саидов Б.И., Борисов А.П., Махаев В.Д. и др. Комплексы тетрагидридобората цинка с тетрагидридоборатами органических катионов // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. №3. С. 526-532.

39. Борисов А.П., Махаев В.Д. Анионные борогидридные комплексы скандия, титана и ванадия с органическими катионами // Журн. неорган. химии. 1988. Т.33. №12. С.3030-3035.
40. Махаев В.Д., Борисов А.П., Карпова Т.П. и др. Комплексные соединения борогидрида марганца с борогидридом органических катионов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. №2. С.432-438.
41. Gibson D.H., Ahmed F.U., Phillips K.R. Reductions of metal carbonyls by quaternary ammonium borohydride // J. Organometal. Chem. 1981. Vol.218. N3. P.325-336.
- 41a. Бакум С.И., Болотина И.В., Кузнецова С.Ф. Изучение взаимодействия борогидридов щелочных металлов с галогенидами алюминия в среде органического растворителя методом ЯМР ^{11}B // Журн. неорган. химии. 1994. Т.39. №7. С.1173-1183.
42. Титов Л.В., Еремин Е.Р., Гаврилова Л.А., Росоловский В.Я. Реакция борогидрида алюминия с борогидридом тетраэтиламмония // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. №1. С.180-182.
43. Титов Л.В., Еремин Е.Р., Росоловский В.Я. Комплексные соединения борогидрида алюминия с галогенидами тетраэтиламмония // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. №9. С.1480-1483.
44. Семененко К.Н., Кравченко О.В., Шилкин С.П., Полякова В.Б. Комплексные соединения борогидрида алюминия с борогидридами и галогенидами тетраалкиламмония // Докл. АН СССР. 1971. Т.201. №6. С.1372-1374.
45. Семененко К.Н., Кравченко О.В., Коробов И.И. Термографическое исследование взаимодействия в системах борогидрид алюминия - борогидрид (иодид) тетрабутиламмония // Журн. неорган. химии. 1974. Т.19. №5. С.1695-1697.
46. Титов Л.В., Гаврилова Л.А. и др. Синтез борогидридных комплексов лантана, празеодима и неодима состава $\text{Bu}_4\text{N}[\text{Ln}(\text{BH}_4)_4] \cdot \text{TGF}$ и $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Ln}(\text{BH}_4)_5]$ // Журн. неорган. химии. 1982. Т.27. №8. С.1953-1958.
47. Титов Л.В., Гаврилова Л.А. и др. Синтез борогидридных комплексов РЗЭ в бензоле // У Всесоюзное совещание по химии неводных растворов и комплексных соединений: Тез. докл. Р-Д: АН СССР. 1985. С.74.
48. Мальцева Н.Н., Кедрова Н.С., Мирсаидов У., Кузнецов Н.Т. Синтез борогидридоцинкатов лантана и тетрабутиламмония в эфире // У Всесоюзное совещание по химии неводных растворов и комплексных соединений: Тез. докл. Р-Д: АН СССР. 1985. С.56.
49. Борисов А.П., Махаев В.Д., Лобковский Э.Б., Семененко К.Н. Борогидридные комплексы титана с эфирными лигандами // У Всесоюзное совещание по химии неводных растворов комплексных соединений: Тез. докл. Р-Д: АН СССР, 1985. С.87-88.
50. Eheman M., Noth H. Metallboranate und Boranatometalle. IV. Boroanatokomplexe $\text{M}(\text{BH}_4)_{4+n}^{n-}$ des Zirkoniums, Hafniums und Thoriums // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1971. Bd.386. Nr.1. S. 87-101.

51. Evans W.G., Holloway G.E., Sukumarabandhu K., Mc Daniel D.H. Strong Hydrogen Bonds. IV. The $B_2H_7^-$ species // *Inorg. Chem.* 1966. Vol.7. N9. P.1746-1748.
52. Вендрова О.Е., Гаврилова Л.А. и др. Восстановление витамина В-12 борогидридом тетрабутиламмония // *Журн. общ. химии.* 1983. Т.53. №5. С.1177-1181.
53. Raber D.J., Guida W.C., Sroenberger D.C. Reduction of aldehydes and ketones with tetraalkylammonium borohydrides // *Tetrahedron Lett.* 1982. Vol.22. N51. P.5107-5110.
54. Raber D.J., Guida W.C. Tetrabutylammonium borohydride. Borohydride reductions in dichloromethane // *J. Org. Chem.* 1976. Vol.41. N4. P.690-696.
55. Крышталь Г.В., Гаврилова Л.А., Титов Л.В., Яновская Л.А. Использование борогидрида тетрабутиламмония и его хлорпроизводных для селективного восстановления некоторых ацеталей и альдегидов // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1981. №11. С.1146-1148.
56. Yncan E.D., Loupy D. Selectivite de la reduction de cyclohexen -2 - ones par Bu_4NBH_4 dans divers solvants et partrans fert de phase // *Tetrahedron.* 1981. Vol.37. N6. P.1171-1179.
57. Schrauzer G.N., Stadlbauer E.A. Ethanolamine ammonia - lyose inactivation of the holoenzyme by N_2O and the mechanism of action of coenzyme B_{12} // *Bioinorg. Chem.* 1975. Vol.4. N3. P.185-198.
58. Сасновская В.Д. Синтез, свойства и химические превращения гидридоалюминатов тетраалкиламмония и их производных // Автореф. ...канд. хим. наук. Черноголовка, 1978. 19 с.
59. Stock A., Kuss E. Borwasserstoffe. VI. Die einfachten Borhydride // *Ber.* 1923. Bd.56. Nr.1. S.789-808.
60. Stock A., Pohland E. Borwasserstoffe. VII. Zur Kenntnis der B_6H_6 und B_5H_{11} // *Ber.* 1926. Bd.59. Nr.2. S.2210-2215.
61. Stock A., Wiberg E., Martini H., Nicklas A. Borwasserstoffe. XVII. Mittel: Elektrolysen der Losungen von Borhydriden in wasserfriem Ammoniak // *Ber.* 1932. Bd.65. Nr.2. S.1711-1724.
62. Schlesinger H.I., Burg A.B. Hydrides of boron. VIII. The structure of the diammoniate of diborane and its relation to the structure of diborane // *J. Amer. Chem. Soc.* 1938. Vol.60. N2. P.290-299.
63. Schaeffer G.W., Adams M.D., Koenig F.J. On the alkali metal salts deriveat from the diammoniate of diborane // *J. Amer. Chem. Soc.* 1956. Vol.78. N4. P.725-728.
64. Parry R.W., Shore S.G. Chemical evidence for the structure of the "diammoniate of diborane". IV. The reaction of sodium with lewis acids in liquid ammonia // *J. Amer. Chem. Soc.* 1958. Vol.80. N1. P.15-20.
65. Shore S.G., Boddeker K.W. Large scale synthesis of $H_2B(NH_3)_2^+ BH_4^-$ and H_3NBH_3 // *Inorg. Chem.* 1964. Vol.3. N6. P.914-916.
66. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. 676 с.
67. Pat. 2.708.152 (USA). Production of diborane diammoniate / W.H.Schechter,

S.L.Walters.

68. Wiberg E. Über den heutigen Stand Borwasserstoffstrukturproblems // Ber. 1936. Bd.69. Nr.12. S.2816-2842.
69. Shore S.G., Girardot P.R., Parry R.W. Chemical evidence for the structure of the "diammoniate of diborane": V. A tracer study of the reaction between sodium and the "diammoniate of diborane" // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol.80. N1. P.20-24.
70. Burg A.B. Proton-deuteron exchange between ammonia and ammoniated diborane // J. Amer. Chem. Soc. 1947. Vol.69. N4. P.747-750.
71. Schultz D.R., Parry R.W. Chemical evidences for the structure of the "diammoniate of diborane". I. Evidence for the borohydride ion and for the dihydro-diammineboron (III) cation // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol.80. N1. P.4-8.
72. Taylor R.C., Schultz D.R., Emery A.R. Raman spectroscopy in liquid ammonia solutions. The spectrum of the borohydride ion and evidence for the constitution of the diammoniate of diborane // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol.80. N1. P.27-30.
73. Nordman C.E., Peters C.R. The crystal structure of $[\text{H}_2\text{B}(\text{NH}_3)_2]\text{X}$ // J. Amer. Chem. Soc. 1959. Vol.81. N14. P.3551-3554.
74. Onak T.P., Shapiro I. ^{11}B nuclear magnetic resonance spectrum of the diammoniate of diborane // J. Chem. Phys. 1960. Vol.32. N3. P.952.
75. Stock A., Poland E. Borwasserstoffe. IX. $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ // Ber. 1926. Bd.59. Nr.2. S.2215-2223.
76. Shore S.G., Parry R.W. Chemical evidence for the structure of the "diammoniate of diborane". III. The reactions of borohydride salts with lithium halides and ammonium chloride // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol.80. N1. P.12-15.
77. Михайлов Б.М. Химия бороводородов. М.: Наука, 1967. 520 с.
78. Stock A. Hydrides of boron and silicon. Ithaca (N.Y.): Cornell Univ. press. 1933. 250 p.
79. Shore S.G., Parry R.W. The crystalline compound ammoniaborane H_3NBH_3 // J. Amer. Chem. Soc. 1955. Vol.77. N22. P.6084-6085.
80. Shore S.G., Hincamp C.W. The molecular weight and stability of cyclotriborazane, $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3\text{H}_6$ in liquid ammonia // Inorg. Chem. 1963. Vol.2. N3. P.638-640.
81. Shore S.G., Hincamp C.W., Cowles J.D. Unsymmetrical cleavage of diborane by methylamine and dimethylamine // J. Amer. Chem. Soc. 1965. Vol.87. N12. P.2755-2756.
82. Beachley O.T. The characterisation of the dimethylammoniate of diborane // Inorg. Chem. 1965. Vol.4. N12. P.1823-1828.
83. Wiberg E., Bolz A., Buchheit P. Aminoderivate des Monoborins $\text{BH}_3\text{IBH}_2(\text{NR}_2)$ // Ztschr. anorg. Chem. 1948. Bd.256. Nr.5-6. S.285-306.
84. Wiberg E., Hertwig H., Bolz A. Zur Kenntnis der beiden symmetrischen Trimethylborazole ("anorganisches Masitylen") // Ztschr. anorg. Chem. 1948. Bd.256. Nr.3-4. S.177-190.
85. Parry R.W., Kodama G., Schultz D.R. Molecular weight measurements in liquid ammonia. The molecular weights of the methylamine boranes - the "Diammoniate of diborane", ammoniabor trifluoride and other substances // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol.80.

N1. P.24-27.

86. Onak T.P., Landesman H., Williams R.E., Shapiro J. The ^{11}B nuclear magnetic resonance chemical shifts and spin coupling values for various compounds // J. Phys. Chem. 1959. Vol.63. N10. P.1533-1535.
87. Mc Achran G.E., Shore S.G. Unsymmetrical cleavage of diborane by dimethyl sulfoxide // Inorg. Chem. 1965. Vol.4. N1. P.125-127.
88. Щеголева Т.Л., Шелудяков Д.В., Михайлов Б.М. О природе координационных соединений галогенидов бора и диборана в эфирных растворах // Докл. АН СССР. 1963. Т.152. №4. С.888-891.
89. Pat. 3.000.712 (USA). Hydrazonium borohydride solution and method of making it /S.B.Kilmer.
90. Pat. 3.215.740 (USA). Hydrazonium borohydrides and fluorides and method for their preparation / A.F.Graefe, C.L.Randolph.
91. Титов Л.В., Макарова М.Л., Росоловский В.Я. Борогидрид гуанидиния // Докл. АН СССР. 1968. Т.180. №2. С.381-382.
92. Титов Л.В., Левичева М.Д., Дубихина Г.Н. Синтез тетрагидридобората гуанидиния в изопропиловом спирте // Журн. неорган. химии. 1972. Т.17. №4. С.1181-1182.
93. Титов Л.В., Левичева М.Д. Тетрагидридоборат гуанидиния и некоторые его свойства // Журн. неорган. химии. 1969. Т.14. №10. С.2335-2837.
94. Титов Л.В., Левичева М.Д. Тетрагидридоборат триаминогуанидиния // Журн. неорган. химии. 1972. Т.17. №3. С.638-640.
95. Heal H.G. «Oniuen» base borohydrides. 1. Trimethyl sylphonium borohydride // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1960. Vol.12. N 3/4. P.255-258.
96. Heal H.G. "Oniuen" base borohydrides. II. Some phenyl compounds // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1961. Vol.16. N3. P.801-805.
97. Chopard P.A., Hudson R.F. Some adducts of phosphines and amines with boranes // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1963. Vol.25. N7. P.801-805.
98. Smith N.L., Sisler H.H. The synthesis of some quaternary aminophosphonium salts contained siloxyl, alkenyl and arylalkyl groups // J. Org. Chem. 1963. Vol.28. N1. P.272-274.
99. Curtis M.F. Borohydride derivatives of some complex nickel (II) amine cations // J. Chem. Soc. 1965. N2. P.924-931.

Научное издание

Хаин Владимир Сергеевич
Мальцева Нина Николаевна
Волков Александр Алексеевич

БОРОГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ

ТОМ I. БОРОГИДРИДЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ

Монография

Редактор Т.В.Николаева

Лицензия серия ЛР №020827 от 29 сентября 1998
План 2001 г., позиция 2. Подписано в печать 05.01.01 г.
Компьютерный набор. Гарнитура Times New Roman.
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 13.9. Уч.-изд. л. 14.5. Тираж 250 экз. Заказ № 122.

Ухтинский государственный технический университет.
169300, Республика Коми, г. Ухта, ул. Первомайская 13.
Институт управления и международного бизнеса.
169300, Республика Коми, г. Ухта, ул. Сенюкова, 15.
Отдел оперативной полиграфии УГТУ.
Лицензия ПД №00578 от 25 мая 2000 г.
169300, Республика Коми, г. Ухта, ул. Октябрьская 13.