

В. Н. КОНОПЛЕВ, В. И. МИХЕЕВА

ИЗОТЕРМА РАСТВОРИМОСТИ В СИСТЕМЕ $Mg(BH_4)_2 - LiBH_4 -$
ЭФИР ПРИ 20°

(Представлено академиком П. В. Тананаевым 11 X 1971)

Изучение фазовых равновесий в неводных растворах с участием комплексных гидридов является необходимым условием синтеза гидридных соединений обменными реакциями. Одновременно сопоставление диаграмм растворимости гидридоборатов — в неводных растворах с равновесиями галогенидов — в водных средах позволяет сделать обобщения о природе гидридоборатного иона, являющегося аналогом галоид-ионов.

Для изучения изотермы растворимости $Mg(BH_4)_2 - LiBH_4 -$ эфир применялся дважды перекристаллизованный гидридоборат лития; отделенные от маточника хорошо образованные его кристаллы высушивались при постепенном повышении температуры до 150° под вакуумом. Гидридоборат магния получался обменной реакцией гидридобората натрия с хлористым магнием в диэтиловом эфире. Оба препарата содержали около 99% основного вещества. Диэтиловый эфир высушивался над натривой проволокой и непосредственно перед опытом перегонялся над гидридоалюминатом лития. Методика определения растворимости по методу остатков была аналогична принятой для изучения равновесий в водно-солевых системах (1), с учетом большой чувствительности гидридов к влаге воздуха: все операции по взятию навесок и отбору проб для анализа проводились под током сухого аргона. Температура в водяном термостате поддерживалась с точностью $\pm 0,1^\circ C$. Равновесие раствор — твердая фаза устанавливалось за время не менее 30—50 час.

Вследствие высокой совместной растворимости гидридоборатов лития и магния в эфире и вязкости насыщенных растворов, особенно в части системы, богатой гидридоборатом магния, разделение жидкой и твердой фаз удавалось осуществить лишь при энергичном центрифугировании в изотермических условиях. Для этого применялись специальные сосуды из полиэтилена с двойной крышкой, в которую вставлялся стаканчик со стеклянным фильтром.

Для химического анализа навески эфирных растворов или твердого остатка гидролизировались последовательно в увлажненном эфире, воде и кислоте, с улавливанием диборана в ловушках с ацетоном. Магний определялся комплексонометрически (2), бор — титрованием щелочью в присутствии маннита с индикатором нафтолфталеином и литий — методом пламенной фотометрии (3).

Для растворимости гидридобората лития в эфире при 20° было получено значение 3,06 вес.%, в согласии с данными предыдущих исследований (4, 5); в равновесии с раствором находится фаза моноэфирата $LiBH_4 \cdot Et_2O$. По данным изотермического метода растворимость гидридобората магния при 20° установлена 34,85 вес.% и насыщающей фазой является полуэфират $Mg(BH_4)_2 \cdot 0,5Et_2O$. При добавлении к насыщенному раствору гидридобората лития кристаллов гидридобората магния сначала кристаллизуется моноэфират $LiBH_4 \cdot Et_2O$ и растворимость его, по мере увеличения концентрации гидридобората магния, быстро возрастает. При содержании 13,60 вес.% $Mg(BH_4)_2$ она достигает значения 13,45% $LiBH_4$, т. е. в 4 раза более высокого по сравнению с двойной системой $LiBH_4 - Et_2O$.

При дальнейшем возрастании содержания гидридобората магния до 20% кристаллизуется полуэфират $\text{LiBH}_4 \cdot 0,5\text{Et}_2\text{O}$ и растворимость его несколько уменьшается. Увеличение концентрации гидридобората магния в растворе до 26,79 вес. % ведет к дальнейшему

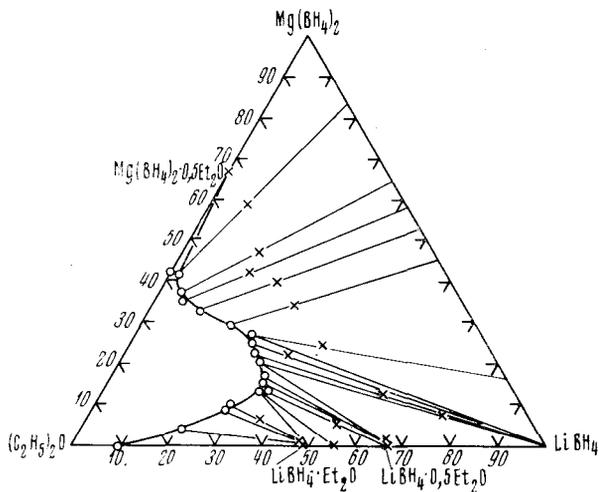


Рис. 1. Изотерма совместной растворимости $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ и LiBH_4 в эфире при 20°

уменьшению содержания гидридобората лития. Соответствующей ветви диаграммы растворимости отвечает кристаллизация несольватированного гидридобората лития. В области концентраций, непосредственно прилегающей к двойной системе $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ — эфир, сначала кристаллизуется полуэфират $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 \cdot 0,5\text{Et}_2\text{O}$. Далее, в интервале изменения отношения $\text{LiBH}_4 : \text{Mg}(\text{BH}_4)_2 = 0,2$ — 1,6, линии, соединяющие состав находящийся в равновесии жидкой и твердой фазы, или лучи Скрейнемакера, расходятся, т. е. имеется изменение состава и твердой и жидкой фазы. Это указывает на образование твердых растворов общей формулы $m\text{LiBH}_4 \cdot n\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. Области кристаллизации фазы переменного состава отвечают большая вязкость растворов и значительная трудность отделения твердой фазы от маточника.

Изотерма (рис. 1), построенная в части, богатой гидридоборатом лития, показывает, что, как и в изученной ранее изотерме растворимости системы $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ — NaBH_4 — диметилформамид⁽⁶⁾, добавление к эфирному раствору гидридобората лития кристаллов гидридобората магния оказывает десольватирующее действие на соединение $\text{LiBH}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, переводя его сначала в $\text{LiBH}_4 \cdot 0,5\text{Et}_2\text{O}$, а при дальнейшем увеличении относительного содержания магниевой соли — в несольватированный гидридоборат лития.

Наиболее существенная черта изотермы растворимости $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ — LiBH_4 — Et_2O при 20° — резкое возрастание растворимости гидридобората лития, по мере добавления магниевой гидридобората, может служить указанием на образование в растворе нового более сложного соединения «карналлитового» типа — $\text{LiMg}(\text{BH}_4)_3$ или $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{BH}_4)_4$. В то же время, поля выделения такого соединения на изотерме не обнаружено. Аномальное повышение растворимости при добавлении соли с общим ионом без появления поля кристаллизации нового соединения было установлено и ранее при изучении совместной растворимости галогенидов ртути и щелочных металлов^(7, 8), и авторы также связывают это с комплексобразованием в растворах. Аналогичное явление установлено при изучении совместной растворимости хлоридов алюминия и лития⁽⁹⁾.

Другой особенностью построенной изотермы является широкая область кристаллизации твердых растворов. В этом отношении изотерма $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ — LiBH_4 — Et_2O аналогична изотерме растворимости водной системы MgBr_2 — LiBr — H_2O , где вслед за небольшим полем выделения сольвата $\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ имеется широкое поле равновесия жидкого раствора с твердыми растворами $m\text{MgBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot n\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁰⁾.

В соответствии с возможностью образования в системе $Mg(BH_4)_2 - LiBH_4 - Et_2O$ более сложных комплексов можно предположить участие молекул $LiMg(BH_4)_3$ или $Li_2Mg(BH_4)_4$ в формировании фазы твердых растворов. Следует заметить, что комплексные соединения этого типа установлены для гидридоборатов бериллия, цинка и кадмия (¹¹).

Построенная изотерма, равно как и аналогичные ей изотермы с аномально высокой растворимостью компонентов (⁷⁻⁹), утверждает возможность существования молекул более сложно построенных соединений в жидких растворах. Не будучи способны выделиться в твердокристаллическом состоянии, соединения эти, несомненно, оказывают влияние на протекание обменных реакций в растворах.

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

Поступило
29 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Бергман, Н. П. Лужная, Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа, Изд. АН СССР, 1951.
² Р. Пршибил, Комплексоны в химическом анализе, ИЛ, 1960. ³ Н. С. Полуэктов, Методы анализа по фотометрии пламени, М., 1967. ⁴ D. A. Vrengreth, W. S. Molstad, J. Chem. Eng. Data, **7**, 449 (1962). ⁵ В. И. Михеева, Е. А. Трояновская, ЖНХ, **15**, 509 (1970). ⁶ В. Н. Коноплев, В. И. Михеева, ЖНХ, **10**, 2363 (1965). ⁷ W. Herz, W. Paul, Zs. anorg. Chem., **82**, 431 (1913). ⁸ В. П. Блудин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1954, 400. ⁹ К. Н. Семеновко, С. С. Гаврилова, Вестн. Московск. гос. унив., № 5, 549 (1970). ¹⁰ В. П. Блудин, ЖОХ, **17**, 1590 (1947). ¹¹ H. Nöth, Angew. Chem., **73**, 371 (1961).

В соответствии с возможностью образования в системе $Mg(BH_4)_2 - LiBH_4 - Et_2O$ более сложных комплексов можно предположить участие молекул $LiMg(BH_4)_3$ или $Li_2Mg(BH_4)_4$ в формировании фазы твердых растворов. Следует заметить, что комплексные соединения этого типа установлены для гидридоборатов бериллия, цинка и кадмия (¹¹).

Построенная изотерма, равно как и аналогичные ей изотермы с аномально высокой растворимостью компонентов (⁷⁻⁹), утверждает возможность существования молекул более сложно построенных соединений в жидких растворах. Не будучи способны выделиться в твердокристаллическом состоянии, соединения эти, несомненно, оказывают влияние на протекание обменных реакций в растворах.

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

Поступило
29 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Г. Бергман, Н. П. Лужная, Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа, Изд. АН СССР, 1951.
² Р. Пршибил, Комплексы в химическом анализе, ИЛ, 1960. ³ Н. С. Полуэктов, Методы анализа по фотометрии пламени, М., 1967. ⁴ D. A. Brendreth, W. S. Molstad, J. Chem. Eng. Data, **7**, 449 (1962). ⁵ В. И. Михеева, Е. А. Трояновская, ЖНХ, **15**, 509 (1970). ⁶ В. Н. Коноплев, В. И. Михеева, ЖНХ, **10**, 2363 (1965). ⁷ W. Herz, W. Paul, Zs. anorg. Chem., **82**, 431 (1913). ⁸ В. П. Блудин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1954, 400. ⁹ К. Н. Семеновко, С. С. Гаврилова, Вестн. Московск. гос. унив., № 5, 549 (1970). ¹⁰ В. П. Блудин, ЖОХ, **17**, 1590 (1947). ¹¹ H. Nöth, Angew. Chem., **73**, 371 (1961).