



В. С. Хаин

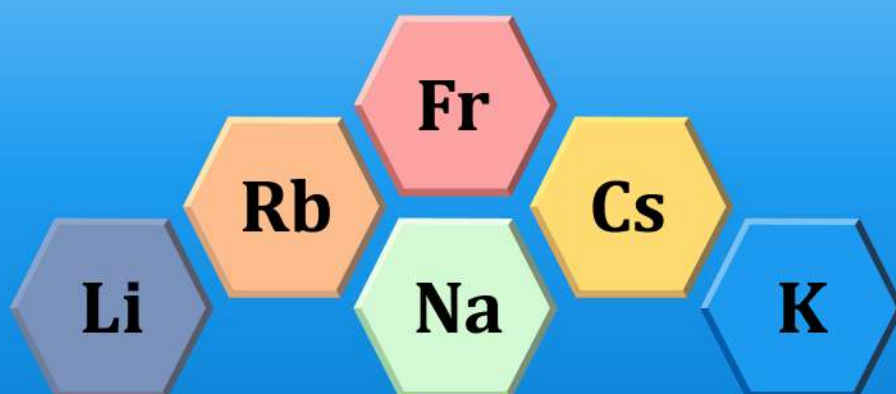
А. А. Волков

Н. Н. Мальцева

БОРОГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ

Том III.

**Применение
борогидридов металлов
и тетраалкиламмония**



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



УХТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ УПРАВЛЕНИЯ,
ИНФОРМАЦИИ И БИЗНЕСА



В.С. Хаин, А.А. Волков, Н.Н. Мальцева

БОРОГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ

**Том III.
Применение
борогидридов металлов
и тетраалкиламмония**

Монография

Ухта 2005

Научное издание
Хаин Владимир Сергеевич
Волков Александр Алексеевич
Мальцева Нина Николаевна
БОРОГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ

Том III. Применение борогидридов металлов и тетраалкиламмония

Монография

УДК 546.04:271

X 15

Хаин В.С. Борогидриды металлов. Том III. Применение борогидридов металлов и тетраалкиламмония: Монография [Текст] /В.С. Хаин, А.А. Волков, Н.Н. Мальцева. – Ухта: УГТУ, Институт управления, информации и бизнеса, 2005. – 200 с.: ил.

ISBN 5-88179-400-1

ISBN

В третьем томе монографии изложены и обсуждены вопросы применения борогидридов металлов и тетраалкиламмония. Они могут участвовать не только в реакциях обмена и комплексообразования, но так же в редокс реакциях, выступая в качестве сильных восстановителей. Описаны способы получения борогидридов металлов II – VIII групп (а также их производных), газообразного водорода, диборана и других соединений бора, металлических покрытий, порошков металлов, активных зольей, являющихся катализаторами различных процессов. Борогидриды металлов применяются в анализе органических и неорганических соединений.

Монография предназначена для научных работников в области неорганической, физической, органической и аналитической химии, а также преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

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

Редактор: В.С. Хаин

Лицензия серия ЛР №020827 от 29 сентября 1998 г.

План 2005 г. позиция 1. Подписано в печать 20.04.05 г.

Компьютерный набор. Гарнитура Times New Roman.

Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная. Печать трафаретная.

Усл. печ. л. 11,6. Уч.-изд.л. 10,1. Тираж 150 экз. Заказ № 189.

© В.С.Хаин, А.А.Волков, Н.Н.Мальцева, 2005

© Ухтинский Государственный технический университет, 2005

© Институт управления, информации и бизнеса, 2005

ISBN 5-88179-400-1

ISBN

Ухтинский Государственный технический университет.
169300, Республика Коми, г. Ухта, ул. Первомайская, 13.

Отдел оперативной полиграфии УГТУ.

169300, Республика Коми, г. Ухта, ул. Октябрьская, 13.

Институт управления, информации и бизнеса.

169300, Республика Коми, г. Ухта, ул. Сенюкова, 15.

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ГЛАВА 9. ПРИМЕНЕНИЕ БОРОГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ И ТЕТРААЛКИЛАММОНΙΑ.....	6
Получение борогидридов и их производных	6
<i>Получение борогидридов щелочных металлов, тетраалкиламмония и их производных.....</i>	<i>6</i>
<i>Получение борогидридов гуанидиния, гидразония, сульфония, фосфония, арсония, иодония.....</i>	<i>9</i>
<i>Получение комплексов $M\text{BH}_4$ с полиэфирами.....</i>	<i>9</i>
<i>Получение $M(\text{BH}_4)_2$ (M = металл IА-группы).....</i>	<i>10</i>
<i>Получение триборогидридов.....</i>	<i>11</i>
<i>Получение полиэдрических соединений.....</i>	<i>13</i>
<i>Получение борогидрида алюминия и его производных.....</i>	<i>16</i>
<i>Получение борогидридов скандия и иттрия и их производных.....</i>	<i>18</i>
<i>Получение борогидридов РЗЭ и их производных</i>	<i>20</i>
<i>Получение борогидридов урана и трансурановых элементов ...</i>	<i>24</i>
Получение борогидридов металлов IB-группы	26
Получение борогидридов металлов IIB-группы.....	29
Получение борогидридов металлов IVB-группы	32
Получение борогидридов металлов VB-группы	37
Получение борогидридов металлов VI, VII и VIII групп	38
<i>Получение борогидридов металлов платиновой группы</i>	<i>43</i>
Получение диборана и других соединений бора	44
<i>Получение диборана и трииодида бора.....</i>	<i>44</i>
<i>Получение азотсодержащих производных борана</i>	<i>49</i>
<i>Получение боридов металлов.....</i>	<i>54</i>
<i>Получение других соединений бора</i>	<i>56</i>
Получение летучих гидридов элементов IV и V групп	58
БОРОГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ КАК ИСТОЧНИКИ ВОДОРОДА.....	62
Получение катализаторов различных процессов.....	69

<i>Получение активных зольей, взвесей, порошков элементов и их соединений.....</i>	<i>77</i>
<i>Получение активных зольей и взвесей элементов и их оксидов ..</i>	<i>77</i>
<i>Получение активных порошков элементов и их соединений</i>	<i>84</i>
РЕГЕНЕРАЦИЯ (КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ) БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ.....	90
ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ	98
БОРОГИДРИДЫ НАТРИЯ И КАЛИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ	104
<i>Борогидриды натрия и калия в анализе органических соединений.....</i>	<i>105</i>
<i>Борогидриды натрия и калия в анализе неорганических соединений.....</i>	<i>107</i>
<i>Борогидриды натрия и калия в качественном анализе</i>	<i>107</i>
<i>Борогидриды натрия и калия в количественном анализе</i>	<i>109</i>
ДРУГИЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ	129
ПРАВИЛА ОБРАЩЕНИЯ С БОРОГИДРИДАМИ. ИХ ТОКСИКОЛОГИЯ И ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ.....	135
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	139

Предисловие

Борогидриды металлов, тетраалкиламмония и их производные являются соединениями, которые способны участвовать в реакциях обмена, комплексообразования, окисления – восстановления и др. Они могут восстанавливать различные вещества в отсутствии растворителя, в органических средах, в водных растворах в широком диапазоне значений pH. Все это определяет перспективность использования $M(BH_4)_n$ в различных областях науки и техники. Кроме того, борогидриды имеют ряд преимуществ перед другими известными реагентами. В первую очередь многие окислительно-восстановительные реакции или реакции обмена с участием $M(BH_4)_n$ проходят практически необратимо и достаточно быстро. При этом в раствор не вносятся какие-либо ионы, мешающие дальнейшему ходу синтеза или анализа. Не препятствуют, как правило, проведению того или иного процесса также продукты окисления борогидридного иона: диборан, борат, ионы H^+ или H_2 . И, наконец, восстановление окислителей борогидридом происходит при определенных условиях до строго фиксированной степени окисления элементов. Избыток восстановителя при этом разлагается в ходе реакции.

Применение борогидридов в органической химии описано довольно подробно в ряде монографий [1-5]. Можно лишь отметить, что преимуществом $M(BH_4)_n$ перед другими восстановителями в лабораторном и промышленном органическом синтезе является их большая селективность, позволяющая проводить восстановление одних функциональных групп, оставляя другие без изменения [6-22].

В ряде работ [23-45] описывается применение борогидридов в некоторых областях народного хозяйства: текстильной и целлюлозно-бумажной промышленности, медицине и др.

ГЛАВА 9. ПРИМЕНЕНИЕ БОРОГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ И ТЕТРААЛКИЛАММОНΙΑ

Получение борогидридов и их производных

Получение борогидридов щелочных металлов, тетраалкиламмония и их производных

Борогидриды щелочных металлов являются исходными веществами для получения ряда соединений, в первую очередь борогидридов других металлов и их производных.

Обменная реакция борогидрида натрия с хлоридом (бромидом, иодидом) лития положена в основу наиболее простого метода получения борогидрида лития [46-48]. В отсутствие растворителя при 20°C в течение 8 ч выход LiBH_4 составляет лишь 8% [48]. В изопропиламинe [47] реакция проходит за 2,5 ч с образованием борогидрида лития (94% от теоретически возможного). Полученный продукт экстрагируют эфиром. При смешивании растворов борогидрида натрия и хлорида лития в абсолютном этаноле [48] при -10°C образуется чистый LiBH_4 с выходом 85-90%. При проведении реакции NaBH_4 с иодидом лития в тетрагидрофуране выход борогидрида лития незначителен. Борогидрид калия также был использован для получения LiBH_4 [49].

Для синтеза борогидрида калия с успехом может быть применена реакция двойного обмена между борогидридом натрия и гидроксидом калия [50-53], которую можно проводить как в водных растворах, так и в среде органического растворителя (метанол, этанол, изопропиламин, этилендиамин, пиридин). Вместо готового борогидрида натрия используют реакционную смесь, образующуюся по реакции гидрида натрия с метилборатом [52]. Этот способ применяется для промышленного получения борогидрида калия.

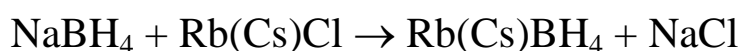
При взаимодействии NaBH_4 с соединениями рубидия и цезия в спиртовой или водно-спиртовой среде образуются соответствующие борогидриды [50, 54, 55]. Удобно проводить реакции между гидрок-

сидами металлов и NaBH_4 в водном метаноле (2:1) [54]. Если взять минимальное количество растворителя, то борогидриды рубидия и цезия выпадают в осадок. Для повышения выхода реакцию проводят при $0-3^\circ\text{C}$. После высушивания осадков при 50°C в вакууме получают продукты 98-99%-ной чистоты. При упаривании маточника при $20-25^\circ\text{C}$ образуется дополнительное количество борогидридов. Общий выход составляет 82-88%. Из соединений рубидия и цезия, пригодных для обменной реакции в водно-спиртовых растворах, лучшими являются гидроксиды ввиду хорошей растворимости в воде и спиртах. Применение метилатов в безводном метаноле, как это рекомендуется в работе [50], затруднительно так как их получение связано с использованием активных щелочных металлов в безводных растворителях. Кроме того, метилаты нельзя применять в водно-спиртовых растворах.

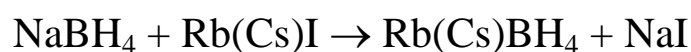
Несмотря на значительный выход и удовлетворительную чистоту продуктов, предложенные способы получения борогидридов рубидия и цезия имеют некоторые экспериментальные трудности. Кроме того, не исключен гидролиз и алкоголиз этих соединений в процессе синтеза.

Описаны четыре варианта получения Rb(Cs)BH_4 обменными реакциями солей металлов с борогидридом натрия в диглиме [55], которые заслуживают внимания.

Первый вариант предполагает получать борогидриды рубидия и цезия по реакции:

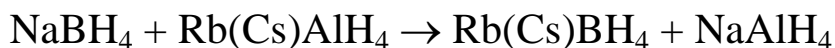


с 90%-ным выходом в течение 12 ч. Непременным условием успешного синтеза является тонкий помол галогенида металла. Борогидрид извлекают тетрагидрофураном (ТГФ). По другому варианту в основе синтеза лежит следующая реакция:

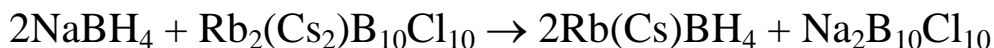


В этом случае требуется 4-х-кратный избыток NaBH_4 и 20 ч перемешивания реагентов. Чистота препаратов не менее 99%, так как в твердой фазе оказывается практически лишь борогидрид металла.

Третий вариант предусматривает получение борогидридов рубидия и цезия по реакции:

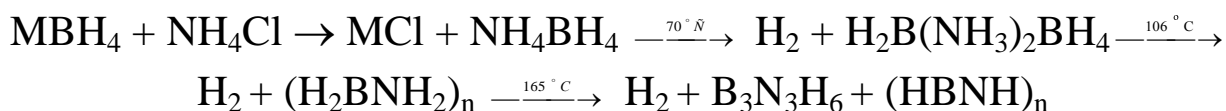


При добавлении к послереакционному раствору примерно равного объема эфира выход может быть повышен с 30-40 до 90%. Борогидриды выпадают в осадок и легко отделяются от раствора. И, наконец, предложено использовать следующую реакцию:



также с высоким выходом целевых продуктов.

Обменные реакции борогидридов щелочных металлов с галогенидами аммония [56], проводимые механохимическим способом, приводят к получению борогидрида аммония. В интервале температур 70-165°C в системе происходят последовательные превращения с образованием в конечном итоге боразола:

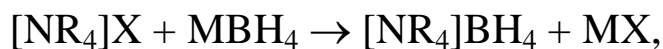


Если растертую смесь исходных веществ обработать органическими растворителями, то образуется аминоборан:



Борогидрид аммония, его замещенные могут быть получены при проведении реакции NaBH_4 с фторидом аммония в жидком аммиаке при -65°C [57].

Борогидриды щелочных металлов с успехом применяются для получения борогидридов алкилзамещенных аммония [58-67]:



где $\text{R} = \text{CH}_3$ [61-67]; C_2H_5 [63, 65]; C_4H_9 [66, 67]; $\text{M} = \text{Li}^+$ [58, 59, 67]; Na^+ [62-64, 66]; K^+ [58-60, 63]; $\text{X} = \text{Cl}^-$ [58-63, 66]; Br^- [63, 64, 66]; I^- [63, 67]; OH^- [63]; фосфат, оксалат, ацетат, фторид, карбонат [58, 59, 67]. Реакции проводят в водных, водно-спиртовых растворах, в среде метанола, этанола, изопропанола, диметилформамида, жидкого аммиака, бензола.

Борогидриды тетраалкиламмония сами служат исходными ве-

ществами для синтеза других гидридных комплексных соединений, например, по реакции с борогидридом алюминия [66, 68-70], борогидридами РЗЭ [71-73], цинка [74], титана [75], циркония, гафния и тория [76], алюмогидридом лития [77].

Получение борогидридов гуанидиния, гидразония, сульфония, фосфония, арсония, иодония

Борогидриды натрия [64, 78, 79] и кальция [79] являются исходными веществами для получения борогидрида гуанидиния по их реакциям с хлоридом [64], сульфатом [78] и карбонатом [78] гуанидиния соответственно в среде изопропиламина, изопропанола, или жидкого аммиака и воды.

Борогидрид гуанидиния, реагируя с безводным гидразином, образует борогидрид триамингуанидиния [80]:

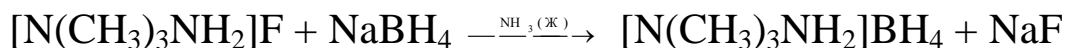


Выход продукта составляет 96-97% при 20°C.

Борогидрид гидразония получается в виде раствора в гидразине [81]:



Получено также метильное производное [82]:



Борогидрид натрия является исходным веществом для получения борогидридов триметилсульфония [83], тетрафенилфосфония [84] и его производных [85, 86], тетрафениларсония [5], дифенилиодония [84].

Получение комплексов MBH_4 с полиэфирами

При взаимодействии борогидрида лития с циклическими полиэфирами в среде диэтилового эфира при комнатной температуре получены комплексы состава $\text{LiBH}_4 \cdot \text{L}$ ($\text{L} = 12\text{K4}$, 15K5 , ДБ18K(6) , $2\text{LiBH}_4 \cdot 18\text{K6}$ [87], вещества достаточно термически устойчивые ($t_{\text{разл.}}$ в интервале $\approx 200\text{-}300^\circ\text{C}$). Борогидрид лития реагирует с триэтилендиамином (ТЭДА) в эфире с образованием $2\text{LiBH}_4 \cdot \text{ТЭДА}$ [88], а

NaBH_4 и KBH_4 – $\text{Na(K)BH}_4 \cdot \text{ТЭДА}$ [89]. Получен также комплекс борогидрида лития с циклическим амином (1:1) – цикламом $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4$ (1,4,8,11-тетраазациклотетрадекан) в среде эфира или тетрагидрофурана [90].

Взаимодействием борогидрида натрия с тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА) в различных органических растворителях (бензол, тетрагидрофуран, диглим, ацетонитрил, ТМЭДА) получено комплексное соединение $2\text{NaBH}_4 \cdot \text{ТМЭДА}$ [91]. Оно разлагается с образованием $2\text{BH}_3 \cdot \text{ТМЭДА}$ и NaN при нагревании (140°C) и в растворе ТМЭДА.

Таким образом, для борогидридов щелочных металлов характерна способность образовывать с третичными аминами комплексные соединения, разлагающиеся при нагревании или в присутствии растворителя.

Получение $\text{M(BH}_4)_2$ (M = металл IIА-группы)

Обменные реакции борогидридов щелочных металлов с солями металлов IIА-группы используются для получения $\text{M(BH}_4)_2$ и их производных. Таким образом получают $\text{Be(BH}_4)_2$ как в отсутствии растворителя [92, 93], так и в среде органического растворителя [94-97]; $\text{Mg(BH}_4)_2$, как правило, образуется в безводных растворах [95, 98-103], выделить его из которых чрезвычайно трудно.

MBH_4 (M^+ – катион щелочного металла) часто используют для синтеза борогидридов щелочно-земельных металлов. В качестве среды применяют этанол [93], моноэтаноламин и диметилформамид [100], а исходными веществами являются борогидрид натрия и хлорид кальция, стронция и бария. В пиридине получают $\text{Ca(BH}_4)_2$ [104-107], в тетрагидрофуране – $\text{Sr(BH}_4)_2$ [108, 109], $\text{Ba(BH}_4)_2$ [110].

Получение $\text{M(BH}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$), основанное на реакциях обмена, проводимых в органических растворителях, связано с применением интенсивных перемешивающих устройств, с повышением температуры и длительностью процессов, которые продолжаются иногда 20-25 ч. Поэтому несомненный интерес представляет

предложенный авторами [111] способ получения борогидридов щелочно-земельных металлов с использованием интенсивного механического воздействия. Исходные вещества, борогидрид натрия и соответствующий галогенид металла загружают в металлический реактор со стальными шарами. Систему, как обычно, предварительно откачивают, заполняют аргоном и включают вибратор. Время размешивания 3 ч при комнатной температуре. После окончания реакции продукты экстрагируют диэтиловым эфиром ($\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$) или тетрагидрофураном ($\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ и $\text{Sr}(\text{BH}_4)_2$) после кратковременного (до 0,5 ч) механического перемешивания суспензии с применением истирающей насадки и вибратора. Выход борогидридов магния, кальция и стронция составляет соответственно 76; 80 и 75%.

С помощью NaBH_4 получены различные производные борогидридов металлов [112, 113]. Из солеобразных борогидридов бериллия и магния известны тетрааммиакат [112] и гексааммиакат [112,113], для синтеза которых наиболее удобным является метод, основанный на взаимодействии аммиака с эфиром борогидридов. Эфираты $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ и $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ получают действием борогидрида натрия на хлорид [112] или роданид [113] соответствующего металла в эфире. Аммиакаты борогидридов и магния в вакууме или инертной атмосфере устойчивы неограниченное долгое время. При действии воды, спирта и разбавленных кислот они разлагаются с выделением водорода.

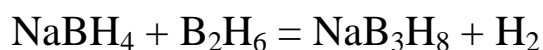
Реакцией триэтилендиамина (1,4-дiazобикцикло-(2,2,2)-октан – (ТЭДА)) с борогидридами металлов в среде диэтилового эфира или толуола синтезированы комплексы состава $n\text{M}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{L}$, где $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$, Ca^{2+} , Sr^{2+} , $n = 2$ [114].

Получение триборогидридов

Борогидриды металлов ПА-группы, растворяясь в ряде органических растворителей, применяются для получения различных комплексных борогидридных соединений [115-117]. При взаимодействии, например, $\text{Ca}(\text{Sr})(\text{BH}_4)_2$ с дибораном в диглиме при 55-60°C

образуются $\text{Ca}(\text{BH}_4)(\text{B}_3\text{H}_8) \cdot 2\text{ДГ}$ и $\text{Sr}(\text{B}_3\text{H}_8)_2 \cdot 3\text{ДГ}$ [115]. Относительная устойчивость борогидрида кальция в воде при 0°C и водных растворах гидроксида кальция позволяет применять $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ в препаративной химии [105, 107].

Предложено несколько методов получения триборогидрида натрия с использованием борогидрида натрия. При взаимодействии при 100°C NaBH_4 с дибораном в диглиме



в течение 45 мин образуется триборогидрид [118]. Диборан может быть получен непосредственно в реакционной смеси из эфирата трифторида бора и борогидрида натрия:

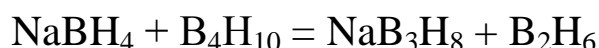


В работе [119] рекомендуется получать диборан в отдельном реакторе прибавлением раствора BF_3 в диэтиловом эфире к раствору NaBH_4 . Затем образовавшийся B_2H_6 пропускают под давлением выше атмосферного (в токе азота) через нагретый до 85°C раствор борогидрида натрия в диглиме. Через 4 ч давление диборана увеличивают, температуру в реакционной смеси поддерживают в пределах $90\text{--}95^\circ\text{C}$. После охлаждения остаток отфильтровывают, а триборогидрид высаживают в виде $\text{NaB}_3\text{H}_8 \cdot 3\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ избытком безводного диоксана при 5°C . Выход продукта составляет 61% от теоретически возможного. Перекристаллизацию можно проводить из безводного 1,2-диметоксиэтана при $70\text{--}80^\circ\text{C}$. Процесс значительно упрощается, если получать диборан непосредственно в реакционном сосуде [120]. Для реакции берут раствор борогидрида натрия в диглиме, нагревают до 100°C и к нему приливают в течение 30 мин диглимовый раствор эфирата трифторида бора. Смесь выдерживают в нагретом состоянии 2 ч, затем охлаждают и делают так, как описано выше. Выход продукта $\approx 65\%$.

В ряде работ рекомендуется получать диборан в реакционной смеси, содержащей избыток борогидрида натрия в диглиме и иод. Образовавшийся B_2H_6 реагирует при 100°C с NaBH_4 , давая триборо-

гидрид [120-123]. После двукратной перекристаллизации из абсолютного этанола [123] получают $\text{NaB}_3\text{H}_8 \cdot 3\text{ДО}$ (ДО – диоксан), содержащий 98,4% (по гидридному водороду) основного вещества.

По данным других авторов [124, 125] триборогидрид натрия получается при комнатной температуре и давлении чуть выше 3 атм по реакции борогидрида натрия с дибораном в растворе диметоксиэтана. При 50°C реакция проходит при атмосферном давлении в течение 10 ч с выходом более 90%. Также количественно в диэтиловом эфире проходит реакция NaBH_4 с тетрабораном [126]:



Как обнаружили Браун и Тирней [127], борогидрид натрия в диглиме при 0°C поглощает боран согласно следующему уравнению:

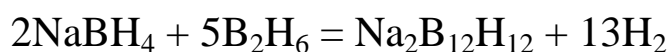


Но диборогидрид не был выделен из раствора. Бейкер и др. [128] выделили его в виде моносольвата путем испарения диглима с одновременным пропусканием тока диборана над раствором.

Получение полиэдрических соединений

Известно довольно много реакций, приводящих к образованию полиэдрических бороводородных анионов: $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$, $\text{B}_9\text{H}_9^{2-}$, $\text{B}_{12}\text{H}_{14}^{2-}$, $\text{B}_6\text{H}_6^{2-}$ и др. [95, 129]. Наиболее интересными являются реакции борогидрида натрия с дибораном [127,128], декабораном [128, 130-133] или триэтиламинобораном [134, 135]. Направление процессов и выход продуктов зависят от природы растворителя, температуры, соотношения концентраций реагирующих компонентов [136-138].

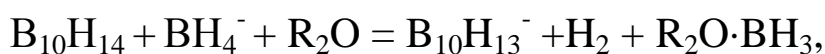
Как показали Миллер и др. [124, 125], додекагидроклозодекаборат-ион наиболее гладко образуется из борогидрида натрия и диборана в присутствии триэтиламина при нагревании в автоклаве при 180°C в течение 10 ч с выходом 90%:



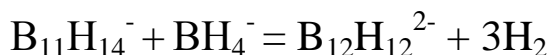
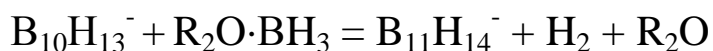
При проведении реакции в диэтиловом эфире (100°C, 10 ч) выход понижается до 40, а в диметоксиэтаноле – 16%; основным продуктом является $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$ (30%). При 120°C выход додекагидроклозо-

декабората натрия составляет 44%. По-видимому, одним из промежуточных соединений в процессе его образования является триборогидрид-ион.

С незначительными выходами (9-14%) образуется ион $B_{12}H_{12}^{2-}$ из борогидрида натрия и пентаборана в присутствии триэтиламина (120°C, 10 ч, 30%), а также по реакции $NaBH_4$ с $B_{10}H_{12}[S(CH_3)_2]_2$ в диглиме (24%) [137]. Из борогидрида натрия и декаборана-14 в диглиме получается 60% додекагидроклозододекабората от теоретически возможного. При комнатной температуре сначала образуется тридекагидроклозододекаборат-ион [132]:



который при 90°C реагирует далее в соответствии с уравнениями



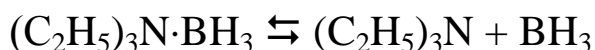
Однако попытка синтезировать додекагидроклозододекабората натрия по методике [132] оказалась безуспешной [131]: прибавление диглима к эквимольной смеси борогидрида натрия и декаборана сопровождалось сильно экзотермической реакцией с бурным выделением водорода (иногда воспламенением) и образованием окрашенного раствора. Авторы [131] модифицировали методику следующим образом. К раствору борогидрида натрия в диглиме при энергичном перемешивании в токе аргона прибавляли раствор декаборана в течение 15-20 мин при комнатной температуре. Затем раствор постепенно нагревали до кипения (161°C) и кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч. Желтая окраска, обусловлена первыми стадиями реакции (образованием иона $B_{11}H_{14}^-$), постепенно исчезала с одновременным выделением белого осадка сольватированного додекагидроклозододекабората натрия. После фильтрования и отгонки растворителя под вакуумом при 180-200°C получили моносольват. Для удаления диглима продукт растворяли в воде и из этого раствора при 150-180°C отгоняли растворитель. После двукратного повторения этой операции препарат нагревали в вакууме при 180°C в течение 3-4 ч до постоянной массы. При этом получили тетрагидрат гидробората. Полу-

чаемый в процессе синтеза додекагидроборат натрия, выделяется в виде диглимата, обычно загрязнен остатками исходных веществ, а также продуктами побочных и промежуточных реакций. Для выделения в чистом виде предложено экстрагировать его из реакционной смеси горячим растворителем с последующей кристаллизацией [131]. Описан способ получения гидроборатного аниона [134, 135] по суммарной реакции:



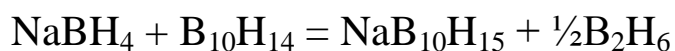
где M^+ – катион щелочного металла. Синтез проводится в среде предельных высококипящих углеводородов (декан, додекан) при температуре 200-250°C. Применение в качестве реакционной среды предельных углеводородов исключает использование гигроскопичных растворителей типа эфира или амина и бороводородов. Кроме того, не происходит образование тетрадекагидроклозоундекаборат-иона.

Взаимодействие борогидридов щелочных металлов с триэтиламинобораном происходит, как считают авторы [135], следующим образом: триэтиламиноборан при температуре около 200°C диссоциирует обратимо:

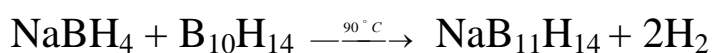


Боран реагирует далее с борогидридом с образованием сначала ди-, а затем триборогидрида с постепенной достройкой до $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Образование других полиэдрических ионов типа $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ в заметных количествах не наблюдается. Предложенный способ позволяет получать соли додекагидроклозододекаборат-аниона с выходом до 95%.

При проведении реакции борогидрида натрия с декабораном в моноглиме в основном образуется тридекагидроклозододекаборат [124]. Процесс проходит в две стадии, на первой из которых имеют место перенос гидрид-иона с образованием аниона $\text{B}_{10}\text{H}_{15}^-$:



Соединение другого типа было получено [139] из декаборана и борогидрида натрия в диметоксиэтаноле или диоксане:



По реакции [139] в диглиме NaBH_4 с CH_3I в атмосфере азота при 25°C образуется ион $\text{B}_{11}\text{H}_{14}^-$. После перекристаллизации из смеси вода-ацетон выход продукта составляет 17,8%. Если реакцию борогидрида натрия проводить с $\text{C}_5\text{H}_5\text{I}$ в 1,2-диметоксиэтаноле, то конечным продуктом также оказывается $\text{NaB}_{11}\text{H}_{14}$.

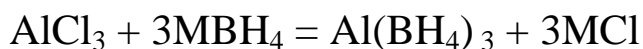
Комплекс другого состава образуется в тетрагидрофуране при взаимодействии тетраборана с триэтиламинол, AsI_3 и NaBH_4 : $\text{Me}_4\text{N}[\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{As}]$, а в случае применения AsCl_3 : 1,2- $\text{B}_{10}\text{H}_{10}\text{As}_2$ [140].

Если соединение $\text{NaB}_9\text{H}_{14}$ смешать с NaBH_4 в жидком аммиаке, то получается $\text{Na}_2[\text{B}_9\text{H}_{13}]$ [141].

Смешанные клозодекаборат- и клозододекаборат-тетрагидробораты щелочных металлов $\text{M}_2\text{B}_n\text{H}_n \cdot \text{MBH}_4$ (где $\text{M} = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$; $n = 10, 12$) образуются [142] по следующей методике. Свежеприготовленные борогидриды щелочных металлов растворяют в минимальном количестве воды и смешивают в стехиометрическом соотношении с насыщенными водными растворами дека- и додекаборатов. После естественного упаривания из растворов выделились бесцветные, устойчивые на воздухе кристаллы смешанных солей.

Получение борогидрида алюминия и его производных

Метод обменного взаимодействия применили Шлезингер и др. [47] для получения борогидрида алюминия из хлорида и борогидридов щелочных металлов:



где $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$, в твердой фазе при $100\text{--}130^\circ\text{C}$ с выходом 80% в случае применения борогидрида натрия и избытка хлорида металла. В среде диэтилового эфира реакции проходят при комнатной температуре, $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ не образуется [143]:



Гидрид алюминия выпадает в осадок в виде полимера, а хлорид бора остается в растворе.

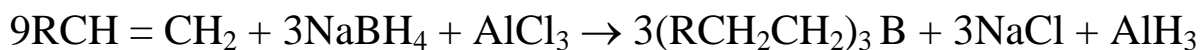
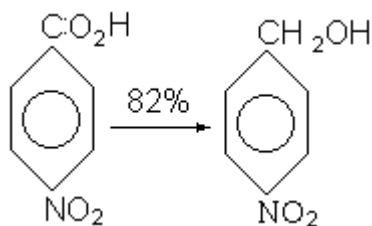
При взаимодействии борогидрида лития, натрия или калия с хлоридом алюминия в ТГФ, диглиме осадок не образуется: раствор

обладает сильной восстановительной способностью [144-149]. Если бы реакция протекала с образованием борогидрида алюминия и хлорида натрия, то последний выпал бы в осадок. Однако смесь остается совершенно прозрачной. Собственно восстановителем является диборан [145], который образуется после расщепления $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. Такие растворы относительно стабильны, инертны и на воздухе не воспламеняются. Возможно, имеет место комплексообразование [148]:



Позднее были изучены [150] системы $\text{NaBH}_4 - \text{AlCl}_3$ – диглим, $\text{Bu}_4\text{NBH}_4 - \text{AlCl}_3$ – диглим, $\text{LiBH}_4 - \text{AlCl}_3$ – диглим, $\text{LiBH}_4 - \text{AlBr}_3$ – диглим, $\text{LiBH}_4 - \text{AlCl}_3$ – ТГФ, $\text{LiBH}_4 - \text{AlBr}_3$ – ТГФ, $\text{Bu}_4\text{NBH}_4 - \text{AlCl}_3$ – ТГФ, $\text{LiBH}_4 - \text{AlCl}_3 - \text{Et}_2\text{O}$, $\text{LiBH}_4 - \text{AlBr}_3 - \text{Et}_2\text{O}$ и $\text{Bu}_4\text{NBH}_4 - \text{AlBr}_3$ – бензол. В среде тетрагидрофурана и диглима при избытке галогенида алюминия образуется борогидрид алюминия и продукты его диссоциации. При избытке борогидрида в растворе присутствует соответствующий диборогидрид (за исключением систем с участием борогидрида лития в ТГФ). В эфире и бензоле образуется преимущественно комплексы борогидрида алюминия с ML и MBH_4 (M – щелочной металл, $\text{L} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$).

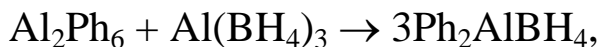
Смесь борогидрида натрия и хлорида алюминия имеет большое препаративное значение. Она легко восстанавливает альдегиды, кетоны, эфиры, карбоновые кислоты и нитрилы [145], но не реагирует с солями карбоновых кислот и нитрогруппами. Следовательно, это очень избирательный реагент, позволяющий восстанавливать, например, карбоксильные, нитрильные или альдегидные группы в присутствии нитрозаместителей [149]:



Подобная смесь может быть с успехом использована для гидро-

борирования олефинов [144, 146, 147] и т.д. [4]:

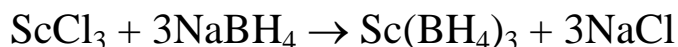
Описан синтез фенил производного борогидрида алюминия по реакции [151]:



который может образовывать сольваты состава $\text{Ph}_2\text{AlBH}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ и $\text{Ph}_2\text{AlBH}_4 \cdot \text{NMe}_3$.

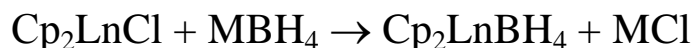
Получение борогидридов скандия и иттрия и их производных

Борогидрид лития был применен для получения борогидрида скандия [152] и иттрия [153] по обменной реакции с хлоридами металлов в растворе тетрагидрофурана. Выделены продукты состава $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{ТГФ}$ и $\text{Y}(\text{BH}_4)_3 \cdot 2\text{ТГФ}$. Трихлорид скандия, взаимодействуя с избытком борогидрида лития в среде ТГФ, дает при комнатной температуре после 10-20 ч перемешивания бистетрагидрофуранат $\text{Sc}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{ТГФ}$ [154]. Борогидрид скандия получают также по обменной реакции



в диметилформамиде [155]. Установлено существование сольватов $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{ТГФ}$, где $n = 8; 4; 2$ соответственно при -75°C ; $-17,5^\circ\text{C}$; 0°C и $1,5^\circ\text{C}$.

В литературе описаны циклопентадиенилтетрагидроборатные комплексы скандия Cp_2ScBH_4 [156] и $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{C}_5\text{H}_3]\text{ScBH}_4$ [157]. Общим способом их получения является взаимодействие борогидрида лития или натрия с бис-(циклопентадиенил)хлоридом соответствующего металла в ТГФ:



где $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$; $\text{Ln} = \text{Sc}^{3+}$ или РЗЭ. Продолжительность реакции от нескольких часов до нескольких суток, выход в лучшем случае достигает 50% [156, 157].

Если в качестве исходных веществ использовать бистетрагидрофуранат борогидрида скандия и циклопентадиенил натрия, то они практически мгновенно реагируют между собой с образованием ко-

нечного продукта [158]:



Комплекс выделен из реакционной смеси с высоким выходом (>50%) и очищен возгонкой в вакууме. При использовании метилциклопентадиенила натрия получают $(\text{MeCp})_2\text{ScBH}_4$ по аналогичной реакции и также с большим выходом [158].

Действием NaBH_4 на MCl_3 ($\text{M} = \text{Sc}^{3+}, \text{Y}^{3+}$) при их соотношении ≥ 4 в 1,2-диметоксиэтаноле (ДМЭ) в течение 10 ч получены комплексы $\text{NaM}(\text{BH}_4)_4 \cdot 4\text{ДМЭ}$ [159], вещества бесцветные, растворимые в диэтиловом эфире. При их нагревании (5 ч) до 100°C и давлении около 100 Па образуются летучие $\text{M}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{ДМЭ}$.

При взаимодействии бис-тетрагидрофураната борогидрида скандия и $\text{NaSc}(\text{BH}_4)_4 \cdot n\text{ДМЭ}$ [160] с борогидридами тетрабутиламмония (бензол, 5 мин) и тетрабутилфосфония (в тетрагидрофуране, 10 мин) образуются $(\text{R}_4\text{Э})[\text{Sc}(\text{BH}_4)_4]$ ($\text{R}_4\text{Э} = \text{Bu}_4\text{N}^+, \text{Ph}_4\text{P}^+$). Первый комплекс экстрагировался бензолом, и после сушки в вакууме выделялся в виде белого кристаллического вещества. Второй выпадал в осадок (белые игольчатые кристаллы) после концентрирования раствора в вакууме и добавлении эфира. Оба вещества сушат в вакууме.

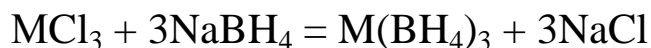
Двойной борогидрид лития и иттрия $\text{LiBH}_4 \cdot \text{Y}(\text{BH}_4)_3 \cdot 4\text{ТГФ}$ образуется [161] в тройной системе борогидрид лития – борогидрид иттрия – тетрагидрофуран при 20°C с ростом концентрации LiBH_4 от 19,9 до 35,2 моль% при $[\text{Y}(\text{BH}_4)_3] \approx 10\text{--}10,5$ моль%. Комплекс выделен в индивидуальном состоянии путем фильтрования, промывания эфиром и центрифугирования в изотермических условиях.

Производное борогидрида иттрия может быть получено при смешивании в ТГФ при комнатной температуре $[\text{YCr}_2\text{Cl}]_2$ и NaBH_4 – это $(\text{YCr}_2\text{BH}_4) \cdot \text{ТГФ}$, а если нагревать последний в вакууме при 100°C в течение 1 ч, то образуется $[\text{YCr}_2(\text{BH}_4)]_n$ [162]. В диметоксиэтаноле аналогично получается $\text{NaYCr}_2(\text{BH}_4)_4 \cdot 2\text{ДМЭ}$, который при нагревании в вакууме (100°C , 1 ч) превращается в $\text{NaBH}_4 \cdot \text{YCr}_4(\text{BH}_4)$ [162].

Получение борогидридов РЗЭ и их производных

Описан [163-170] синтез борогидридов редкоземельных элементов иттриевой группы, не содержащей хлора, по реакции безводных хлоридов РЗЭ с борогидридом натрия в среде тетрагидрофурана.

Изучение взаимодействия MCl_3 ($M = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$) с $NaBH_4$ показало, что реакция:



протекает уже при обычной температуре и дает практически количественный выход борогидрида. Процесс является гетерогенным, так как один из реагентов (борогидрид натрия) и продукт реакции (хлорид натрия) практически нерастворимы. Это обуславливает медленное протекание обменной реакции (20-40 ч), с одной стороны, а с другой, полноту обмена и практическое завершение процесса. Обычно к твердому хлориду РЗЭ или его раствору добавляют твердый борогидрид натрия (100%-ный избыток) и затем приливают ТГФ. Критерием окончания реакции служит отсутствие хлора в жидкой фазе. Из раствора выделяют продукты состава $M(BH_4)_3 \cdot nTGF$ ($n = 2; 3$).

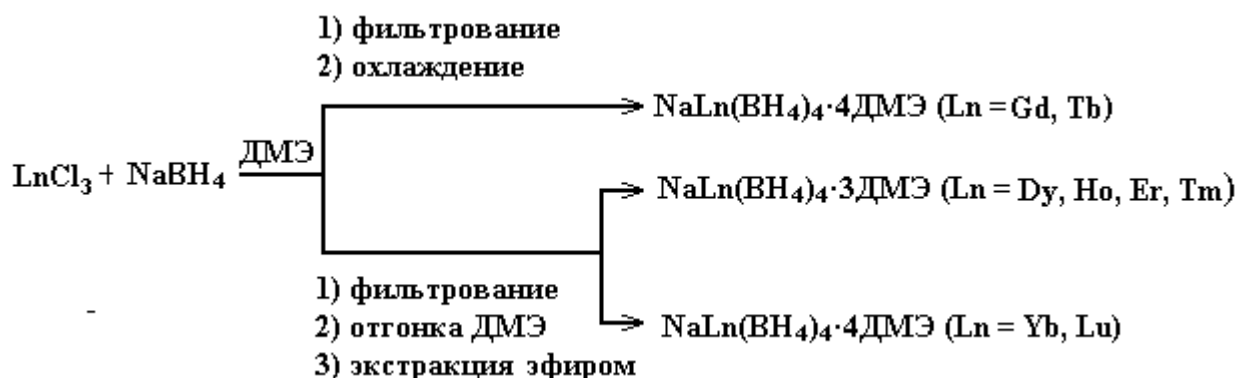
Для получения несольватированного борогидрида эрбия его бистетрагидрофуранат [165] подвергают термовакuumной сушке до $120^\circ C$ и обработке нагретым до $100^\circ C$ толуолом. Однако при этом достигается лишь частичная десольватация, сопровождающаяся потерей гидридного водорода. Наибольший выход $Er(BH_4)_3$ (до 83%) получается при мольном соотношении (α) $NaBH_4: ErCl_3 = 1:6,2$ при $40-50^\circ C$ и интенсивном перемешивании смеси реагирующих веществ в течение 20 ч. Борогидрид гадолиния образуется в количестве 86% от теоретически возможного [168] при комнатной температуре за 30 ч, когда $\alpha = 1:4,4$. Борогидриды тербия, диспрозия, гольмия, тулия и иттербия [168] получают с максимальным выходом, равным соответственно 98,7 ($\alpha = 1:6,0$; 20 ч); ($\alpha = 1:5,6$; 31 ч); 84,8 ($\alpha = 1:4$; 82 ч); 90,0 ($\alpha = 1:5,0$; 30 ч); 73,0% ($\alpha = 1:5,1$; 24 ч). Попытки десольватации к успеху не привели. Отщепление ТГФ сопровождается разложением борогидридов.

Синтез анионных борогидридных комплексов редкоземельных элементов иттриевой группы описан также в работе [170]. Реакции проводят в среде 1,2-диметоксиэтана (ДМЭ).

Борогидридные комплексы гадолиния и тербия образуются при комнатной температуре по реакции хлоридов РЗЭ с борогидридом натрия. После 10 ч перемешивания реакционную смесь фильтруют и охлаждают фильтрат до -30°C . Выход $\text{NaLn}(\text{BH}_4)_4$ после промывания выпавших кристаллов холодным ДМЭ и высушивания в вакууме составляет 48%. Аналогично при взаимодействии хлоридов европия, диспрозия, гольмия, тулия, иттербия и лютеция с борогидридом натрия образуются борогидридные комплексы этих элементов.

Для выделения из растворов соединений $\text{NaLn}(\text{BH}_4)_4 \cdot 3\text{ДМЭ}$ реакционную смесь надо через 10 ч фильтровать, отгонять растворитель в вакууме при комнатной температуре. Оставшееся масло многократно экстрагировать диэтиловым эфиром для отделения продукта от избытка борогидрида натрия. После отгонки эфира получают комплексы в виде веществ розового цвета с 45%-ным выходом.

При плавлении анионных борогидридных комплексов РЗЭ иттриевой подгруппы происходит их разложение с образованием борогидрида натрия и сольватированного борогидрида РЗЭ. Исследованные реакции авторы представляют следующей схемой:



В тройных системах $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 - \text{LiBH}_4 - \text{ТГФ}$ обнаружено взаимодействие с образованием при 25°C $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$, а также $\text{Gd}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{LiBH}_4 \cdot 6\text{ТГФ}$ [166], $\text{Er}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{LiBH}_4 \cdot 7\text{ТГФ}$ [167] и $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{LiBH}_4 \cdot 7\text{ТГФ}$ [171].

Борогидрид натрия применяется также для получения борогид-

ридов металлов цериевой подгруппы [172-180].

В работе [173] изучено взаимодействие NaBH_4 с хлоридами лантана, церия и неодима в пиридине. При смешивании прозрачных пиридиновых растворов реагирующих веществ практически сразу выпадает хлопьевидный осадок, содержащий бис-пиридинаты борогидридов РЗЭ в смеси с хлоридом натрия. Реакции сопровождаются незначительным разогреванием. Для удаления пиридина осадки промывают диэтиловым эфиром до приобретения сыпучести.

Реакции хлоридов лантана, церия, празеодима и самария с борогидридом натрия в тетрагидрофуране являются гетерофазными и протекают медленно (23-30 ч) [173, 174]. По-видимому, процессы идут с образованием хлорборогидридов РЗЭ с последующим их превращением в борогидриды. На скорости взаимодействия оказывают влияние степень измельчения исходных веществ, температура, соотношение реагентов и скорость перемешивания. При температуре кипения ТГФ время реакции сокращается вдвое. За 12 ч завершается процесс взаимодействия в присутствии 100%-ного избытка борогидрида. Продукты выделяют из раствора испарением растворителя или высаливанием диэтиловым эфиром с последующей сушкой в вакууме при 40-60°C. Это $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3,5\text{ТГФ}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$), а также $\text{M}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ТГФ}$ ($\text{M} = \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Sm}$). Выход составляет 80-85%. Несольватированные борогидриды лантана и церия получают [169], растворяя соответствующие сольваты в толуоле с последующим испарением растворителя и термовакuumной сушкой при 100-110°C.

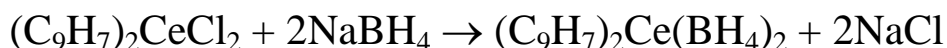
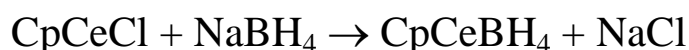
Образование борогидридов РЗЭ в ДМЭ происходит без разогревания и газовыделения [172]. При перемешивании реакционной смеси в течение 10 ч при комнатной температуре наблюдается растворение борогидрида натрия, помутнение раствора, образование хлорида натрия. После отделения осадка при охлаждении кристаллизуются вещества состава $\text{Na}[\text{Ln}(\text{BH}_4)_3] \cdot 4\text{ДМЭ}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$).

Если получать борогидриды лантана и церия в среде ароматических углеводородов [175], то образуются несольватированные соеди-

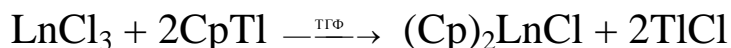
нения. При 40°C, 10-50%-ном избытке борогидрида натрия и интенсивном перемешивании реакции хлоридов лантаноидов с NaBH₄ проходят количественно в толуоле или бензоле с выходом 40-60%.

Изучение системы NaBH₄ – La(BH₄)₃ – ТГФ [175] подтверждает целесообразность выбора NaBH₄, а не LiBH₄, для синтеза борогидрида лантана. Относительно низкое содержание борогидрида натрия в присутствии La(BH₄)₃ позволяет легко получить последний в чистом виде.

С помощью борогидрида натрия синтезирован по его реакции в тетрагидрофуране с трициклопентадиенилхлоридом церия (IV) борогидридтрициклопентадиенил церия (IV). Время процесса 3-4 ч при 80-85°C. Комплекс высаливают петролевым эфиром при 40-60°C [181]. А при 100-105°C в течение 6-7 ч может быть получен из соответствующих исходных веществ диборогидрид бисинденилцерия(IV) (C₉H₇)₂Cl(BH₄)₂:

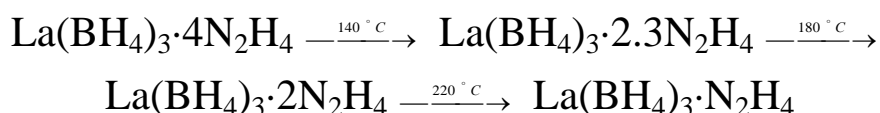


Получены также циклопентадиенильные производные иттербия, эрбия и самария [176]:



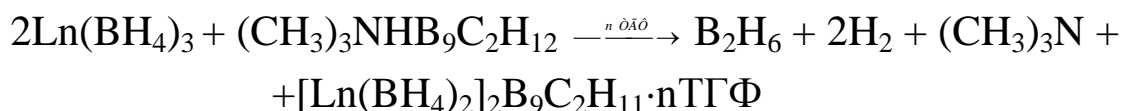
Взаимодействием в среде L (L = CH₃CN (L') или C₅H₅N (L'')) соответствующих L_xLnCl₂ с NaBH₄ синтезированы в ацетонитриле или пиридине комплексы следующего состава: L'₄Yb[(μ-H)₃BH₄]₂, L''₄Yb[BH₄]₂·2L'', L'₂Eu[BH₄]₂, L''_{1,8}Eu[BH₄]₂ [183].

Изучены условия получения гидразинатов борогидридов РЗЭ (La, Gd и Lu) [184] и показано, что Ln(BH₄)₃·4N₂H₄ образуются спокойно без взрыва, если реакции Ln(BH₄)₃ с гидразином проводить в среде растворителя (н-гексан, бензол, толуол) при 20-25°C в инертной атмосфере. После удаления остатка растворителя получают продукты 98-99%-ной чистоты. При нагревании проходит отщепление N₂H₄ по схеме:



Сами борогидриды РЗЭ являются исходными веществами для получения новых соединений, содержащих карборановые анионы $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12}^-$ и $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}^{2-}$ [179, 180]. Синтезы проводятся в атмосфере гелия в тетрагидрофуране при 25°C в течение 20 мин; продукты реакций осаждают эфиром или н-гексаном. Получены сольваты $[\text{Ln}(\text{BH}_4)_2]_2 \text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11} \cdot n\text{ТГФ}$, где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Er}$; $n = 3, 5; 7; 8; 10$.

Проведенные исследования показали [185], что взаимодействие борогидридов РЗЭ с $(\text{CH}_3)_3\text{NHB}_9\text{C}_2\text{H}_{12}$ в ТГФ описывается в общем виде уравнением



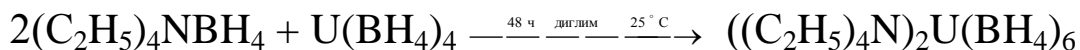
Синтезированы двойные борогидриды РЗЭ и цинка [68]. Соответствующие борогидридоцинкаты получают в атмосфере аргона взаимодействием борогидрида цинка с борогидридом редкоземельного элемента в среде эфира при различных соотношениях реагирующих веществ. Анализ отделенного от маточного раствора осадка показал, что полученные соединения имеют состав $3\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{Ln}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$, где $n = 13-15$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Er}, \text{Lu}$.

Получение борогидридов урана и трансурановых элементов

Борогидриды урана и трансурановых элементов получают путем реакций обмена борогидридов щелочных металлов с галогенидами соответствующих металлов [187-190], или при участии борогидрида алюминия [191-193]. Наиболее эффективным является механохимический способ. Применяя LiBH_4 можно повысить выход $\text{U}(\text{BH}_4)_4$ при 25°C до 50% [187], в то время как с NaBH_4 выход составляет всего 5%. Эта реакция интересна еще и тем, что она выгодно отличается от ранее известного способа синтеза, основанного на обменной реакции жидкого $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ и UF_4 [191].

При взаимодействии борогидрида урана с борогидридом тетра-

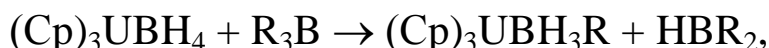
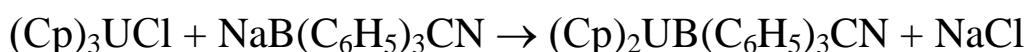
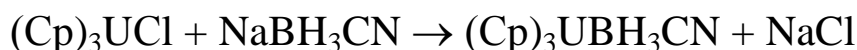
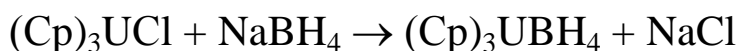
этиламмония образуется гексаборогидрид урана [193]:



Следует иметь в виду, что полученное вещество пирофорно.

Борогидрид урана (IV) реагирует с диметиловым или диэтиловым эфиром с образованием соответствующих моносольватов [194]. Этиловый сольват получается в результате взаимодействия UF_4 с LiBH_4 в среде диэтилового эфира. Моносольват образуется также при смешивании ди-н-пропилового эфира с борогидридом урана [195], а при взаимодействии с тетрагидрофураном получен дисольват $\text{U}(\text{BH}_4)_4 \cdot 2(\text{OC}_4\text{H}_8)$ [196].

Производные борогидрида урана (IV) образуются [197] по следующим реакциям:



где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; C_6H_5 .

Получение бис (циклопентадиенил) борогидрида урана(IV) описано в работе [198] и представлено следующими реакциями:



Обобщив известные и собственные литературные данные, авторы [199] предложили общую схему, иллюстрирующую возможные варианты синтеза производных борогидрида урана, которая приводится ниже.

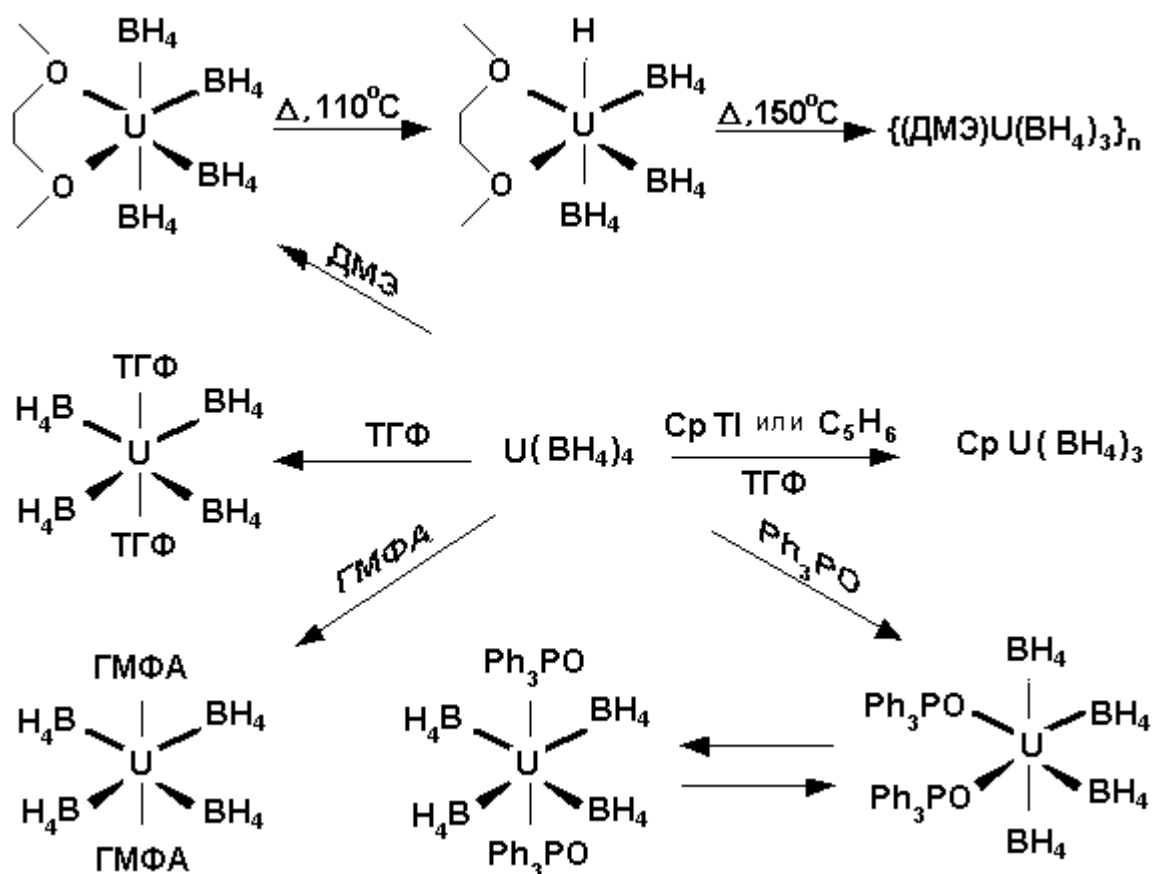


Схема синтеза производных борогидрида урана (IV)

(ДМЭ – диметоксиэтан; ТГФ – тетрагидрофуран; ГМФА – гексаметилфосфорамид; Ph – фенил; Cp – циклопентадиенил).

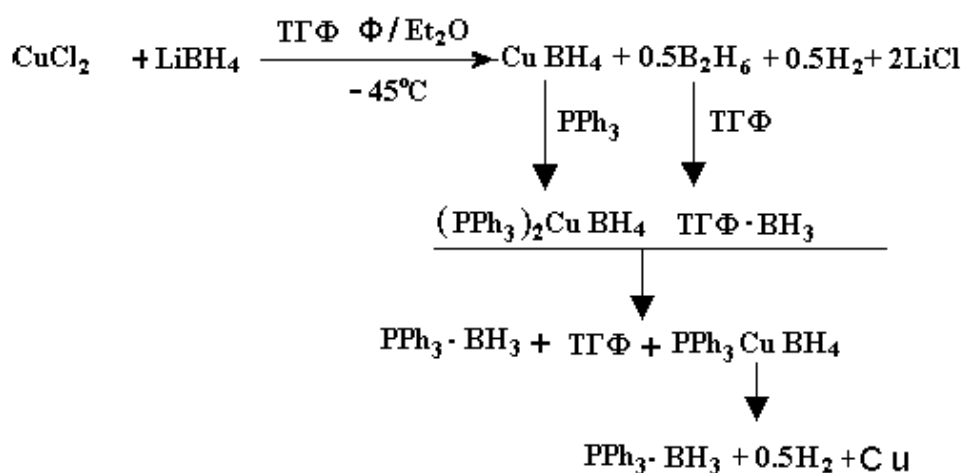
Без растворителя проходят реакции борогидрида алюминия с фторидами актинидов [200] с образованием, в частности, борогидридов протактиния, нептуния и плутония.

Получение борогидридов металлов IB-группы

Борогидридные комплексы меди (I), стабилизированные фосфорорганическими лигандами, представляют собой теоретический и практический интерес. Как селективные восстановители в тонком органическом синтезе [201] – это борогидрид бис (трифенилфосфино) меди (I); светочувствительные вещества в бессеребряной фотографии [202]; сенсibilизаторы возможных процессов аккумуляции солнечной энергии [203-207]: $\text{Cu}[\text{PPh}_3]_2\text{BH}_4$, $\text{Cu}[(\text{PPh}_2\text{Me})_3]\text{BH}_4$. Комплексы меди катализируют изомеризацию норборнадиена (NBD) – бицикло[2, 2, 1]гепта-2,5-диене-в квадрициклан. Этот процесс и рас-

смачивается как один из перспективных способов аккумуляции солнечной энергии. Поэтому в литературе появился целый ряд работ, посвященных синтезу различных фосфорорганических комплексов борогидрида меди [207-211].

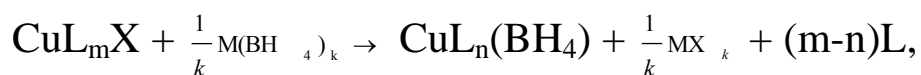
Наиболее распространенным методом получения соединений меди (I) с фосфорорганическими лигандами является реакция борогидридов лития, натрия или кальция с хлоридными комплексами меди (I) L_xCuCl , где L – фосфорорганический лиганд, в различных органических растворителях (этанол-хлороформ, диэтиловый эфир, тетрагидрофуран) [208, 210], или с нитритными комплексами, например $(CuNO_2)_2 \cdot (DPPA)_3$ (DPPA – ди (фенилфосфино) ацетилен [209]). В работе [211] фосфиновые комплексы борогидрида меди (I) получены по следующей схеме:



Детальное описание методик синтеза комплексов можно найти в следующих первоисточниках: $(CuBH_4)_2(DPPA)_3$ [209]; $Cu(BH_4)L_2 \cdot C_6H_6$ (L = 5-фенил-5Н-добензофосфол); $Cu(BH_3CN)L_3$; $Cu(BH_3CN)(PPh_2R)_3$ (R = Ph, Et) ; $Cu(BH_3CN) \cdot Q$ (Q = 1,2-бис (дифенилфосфино) этан); $Cu(BH_4)(PPh_3)_3$ [210]; $(PPh_3)_2CuBH_4$; $[(p-MeOC_6H_4)_3P]_2CuBH_4$; 2,9-DMPCuBH₄ (DMP = 2,9-диметил-1,10-фенантролин), $CuBH_4 \cdot Q$; $(MePh_2)_3CuBH_4$ [211]; $(PCy_3)_2CuBH_4$; $(np_3)CuBH_4$ (np_3 = трис(2-(дифенилфосфино)этил)амин) и $(etp_3)CuBH_4$ (etp_3 = 1,1,1-трис (дифенилфосфино) этил) этан) [212].

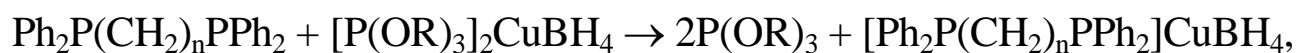
Авторы работы [202] показали, что замещение аниона в CuL_mX ($X = Cl^-, Br^-, NO_3^-$) на BH_4^- в апротонных растворителях (бензол, хло-

роформ, ТГФ, эфир) позволяет получать борогидридные комплексы меди (I) с очень разнообразными лигандами – третичными и вторичными фосфинами, третичными фосфитами, фосфонитами, амидофосфинами. Наиболее удобно использовать $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ в ТГФ, в котором ионный борогидрид хорошо растворим, а образующаяся соль MX_k – нерастворима. При 20°C реакции CuL_mX с борогидридом кальция или LiBH_4 (в эфире), либо NBu_4BH_4 (в ароматических углеводородах), быстро за несколько минут доходят до конца:



где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{NO}_3^-$; $\text{M} = \text{Li}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{NBu}_4^+$; $m = 2; 3$; $k = 1; 2$; $n = 2; 3$.

Было обнаружено [207], что полидентатные фосфиты в органических растворителях вступают в обменную реакцию с борогидридами меди(I), содержащими триалкилфосфит, с образованием при комнатной температуре соответствующих комплексов:

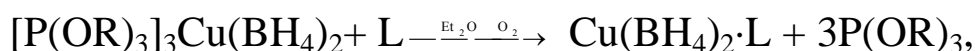


где $n = 1; 4; 6$. По этой реакции с высоким выходом получены соединения состава L_xCuBH_4 , где $\text{L} =$ бис (дифенилфосфино) метан, Dppm ($x = 1$); 1,2-бис (дифенилфосфино) этан, Dppe ($x = 1; 5$); 1,4-бис (дифенилфосфино) бутан, Dppb ($x = 1$); 1,6- бис (дифенилфосфино) гексан, Dpph ($x = 1$); $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2]_2\text{PC}_6\text{H}_5$, Triphos ($x = 1$).

При участии в реакции борогидрида кальция и хлоридного комплекса меди (I) с соответствующим фосфином образуются соединения с ферроценилфенилфосфинами – $(\text{FcPh}_2\text{P})_2\text{CuBH}_4$ и $(\text{FcPhP})_2\text{CuBH}_4$.

Описаны также способы получения с помощью NaBH_4 различных алкил (арил) производных борогидрида меди(I) [213].

Если стабилизировать борогидрид меди циклическими аминами, то могут быть синтезированы производные меди(II) [214]:



где $\text{L} =$ 1,4,8,11-тетраазоциклотетрадекан ($\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4$, Cyclam); 5,7,12,14-тетраметил-1,4,8,11-тетраазоциклотетрадекан ($\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4$, Tmc).

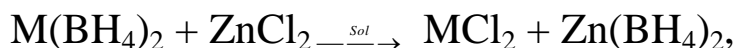
Борогидрид кальция применен для получения $(\text{PMePh}_2)_3\text{AgBH}_4$

[215] по реакции с ним метилдифенилфосфина и хлорида серебра в среде тетрагидрофурана при 20°C. После растворения AgCl в ТГФ в течение 30 мин образование продукта происходит практически мгновенно.

Получение борогидридов металлов IIБ-группы

Борогидридные комплексы цинка находят применение как селективные восстановители в тонком органическом синтезе [216, 217]. В частности, растворы борогидрида цинка в диметоксиэтаноле используются в синтезе биологически активных веществ – простагландинов [218]. Поэтому синтез исходного соединения, $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$, имеет большое препаративное значение.

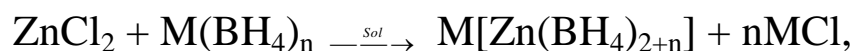
Эфираты борогидрида цинка получены по реакции с количественным выходом:



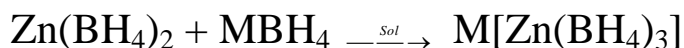
где $\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$; Sol = Et_2O или ДГ [219]. Путем испарения растворителя в вакууме при комнатной температуре выделяется маслообразный моноэфират $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$.

Исследована возможность получения борогидрида цинка при механоактивации смесей исходных твердых ZnCl_2 и MBH_4 (М – щелочной металл) [220]. При использовании борогидрида натрия и независимо от соотношения исходных веществ образуется борогидрид цинка светло-серого цвета, содержащий лишь следы натрия и хлора по данным анализа вещества после экстракции бензолом и его испарении при вакуумировании. В случае LiBH_4 или KBH_4 образуется двойной комплекс состава $\text{MZn}(\text{BH}_4)_3$.

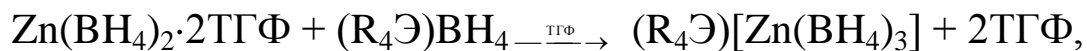
Целый ряд работ посвящен разработке и описанию способов синтеза борогидридоцинкаторов щелочных [219, 221-224], щелочноземельных [219, 225] металлов, тетраалкиламмония [219] и тетраалкилфосфония [226, 227]. В основу положена реакция:



где Sol = эфир, ТГФ, ДГ. Лишь соответствующее производное цезия получают другим способом [219]:



Последнюю реакцию используют также для получения других борогидридоцинкатов [226, 227]:



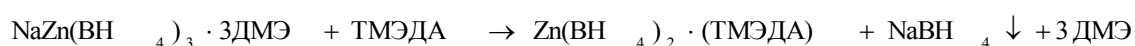
где R = Bu, Ph; Э = N, P. Можно проводить синтез в бензоле. Получены борогидридоцинкаты гольмия, неодима [228] и лантана [229]. При взаимодействии борогидридов неодима, гольмия или лантана с эфирным раствором борогидрида цинка образуются комплексы состава $\text{Ln}_2\text{Zn}_3(\text{BH}_4)_{12} \cdot (13-15)\text{Et}_2\text{O}$, которые устойчивы при хранении в инертной атмосфере при пониженной температуре.

При действии избытка борогидрида натрия на хлорид цинка в диметоксиэтаноле образуется трис(борогидридо)цинкат трис(1,2-диметоксиэтан) натрия, $[\text{Na}(\text{ДМЭ})_3] \cdot [\text{Zn}(\text{BH}_4)_3]$ [230]. Реакция идет 24 ч. После отгонки растворителя и экстракции эфиром получают продукт в виде белого кристаллического вещества с выходом до 79%.

Смешиванием гидразина с эфирным раствором борогидрида цинка впервые получен и выделен гидразинат: $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 \cdot 5\text{N}_2\text{H}_4$ [231]. Тетрааммиакат борогидрида цинка образуется по реакции гидрида натрия с солями цинка в водном аммиаке при -10°C [232, 233]. При нагревании до 60°C соединение отщепляет две молекулы аммиака. Для получения гексааминного комплекса в качестве лиганда выбран бидентатный амин – этилендиамин (en), образующий с Zn^{2+} более устойчивые по сравнению с аммиаком, гексааминные комплексы [234]. Исходными веществами для синтеза были взяты дигидрат трис (этилендиамин) цинкхлорид и борогидрид натрия. К насыщенному при 0°C водному раствору $[\text{Zn}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$ приливали насыщенный водный раствор NaBH_4 , охлажденный до -10°C . Смесь быстро перемешивали и оставляли стоять при температуре -5°C в течение 15-20 мин. Выход продукта достигает 40%.

Поиск устойчивых при хранении и термически борогидридных соединений цинка, как более удобных для использования в качестве восстановителей, привел к синтезу целого ряда комплексов, стабили-

зированных аминами и аминокэфирами. Так по реакции $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ с 3-оксо-1,5-диаминопентаном (L') в среде диэтилового эфира получены соединения $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 \cdot n\text{L}'$, ($n = 1; 2$) [235], а при участии других аминов и аминокэфиров синтезированы комплексы состава $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{L}^{2-10}$ [236, 237], $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 \cdot 2\text{L}^{2-5;7}$ [223, 224], $2\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{L}^{6;8-10}$ [237], где $\text{L}^2 = \text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_4$, $\text{L}^3 = \text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{N}_4$, $\text{L}^4 = \text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{N}_4$, $\text{L}^5 = \text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_6$, $\text{L}^6 = \text{C}_7\text{H}_{20}\text{N}_4$, $\text{L}^7 = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$, $\text{L}^8 = \text{C}_8\text{H}_{20}\text{N}_4$, $\text{L}^9 = \text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$, $\text{L}^{10} = \text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$. После окончания реакции образовавшийся осадок продукта отделяли фильтрованием, промывали эфиром и высушивали в вакууме при комнатной температуре. Все полученные компоненты термически более устойчивы, чем борогидрид цинка. Температура разложения сольватов с L^{2-5} колеблется в интервале 125-165, а с L^{6-10} – 127-197°C. В литературе имеются данные, что в присутствии тетраметилэтилендиамина (ТМЭДА) борогидрид цинка эффективнее восстанавливает различные ацилгалогениды до спиртов [217]. Поэтому несомненный интерес представляет способ синтеза комплекса $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ с ТМЭДА [238]:



По аналогичной схеме протекает реакция в тетрагидрофуране.

Также с целью стабилизации борогидрида цинка получены его сольваты с краун-эфирами [239]: $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{ДБ15К5}$, $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 \cdot 18\text{К6}$, $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 \cdot \text{ДБ18К6}$, с выходом 80, 81 и 90% соответственно. Полученные комплексы термически более устойчивы (до $\approx 130^\circ\text{C}$), чем исходный $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$.

Кроме чисто препаративных целей борогидрид цинка может быть применен для синтеза соединений, представляющих интерес для структурной химии, в частности, дициклопентадиенильных соединений переходных металлов, например, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Nd}(\text{CO})(\mu\text{-H}) \cdot \text{Zn}(\text{BH}_4)_2 \cdot 0,5\text{C}_6\text{H}_6$ [240], который может быть получен в результате восстановления NbCl_5 циклопентандиенилом натрия и порошкообразным цинком в ТГФ в атмосфере окиси углерода с последующей обработкой борогидридом натрия. Борогидрид цинка, как очевидно

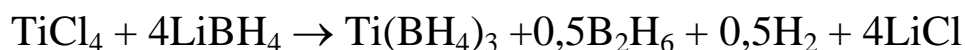
образуется в процессе реакции. Быстрая перекристаллизация биядерного комплекса из бензола дает несольватированный продукт, выделенный в виде желтых призм.

Борогидриды щелочных металлов применяются для получения борогидрида кадмия. Реакциями CdCl_2 и CdBr_2 с LiBH_4 и NaBH_4 в эфире и тетрагидрофуране синтезированы [241] сольватированные $\text{Cd}(\text{BH}_4)_2$, $\text{Li}_2\text{Cd}(\text{BH}_4)_4$, $\text{LiCd}(\text{BH}_4)_3$, $\text{NaCd}(\text{BH}_4)_3$, первый из которых с пиридином и аммиаком образует сольваты состава $\text{Cd}(\text{BH}_4)_2 \cdot 3\text{NC}_5\text{H}_5$ и $\text{Cd}(\text{NH}_3)_6(\text{BH}_4)_2$ [233]. В работе [242] описано получение $\text{KCd}(\text{BH}_4)_3$ механоактивацией при 25°C (3 ч) смеси CdCl_2 с KBH_4 . Продукт экстрагируется тетрагидрофураном.

Получение борогидридов металлов IVБ-группы

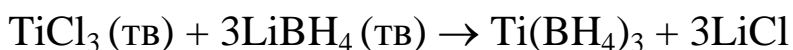
Борогидриды ряда поливалентных металлов, $\text{M}(\text{BH}_4)_n$, где $\text{M} = \text{Ti}$ (IV), Zr (IV), Hf (IV), интересны тем, что в их молекулах имеются достаточно ковалентные связи $\text{M}-\text{BH}_4$, что обуславливает сравнительно низкие температуры плавления и высокие упругости насыщенных паров уже при комнатной температуре. Эти соединения обладают летучестью, что может иметь техническую и препаративную значимость [243].

Впервые борогидрид титана (III) был получен Гоэкстра и Кацем в 1949 г. при пропускании паров TiCl_4 через слой LiBH_4 в герметичной аппаратуре. При этом происходила реакция согласно следующему уравнению [192]:



Выходы не более 10%, по-видимому, за счет пассивации поверхности борогидрида лития образующимся хлоридом и термического распада $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$. В [244] сообщается о синтезе последнего растиранием смеси веществ металлическими шариками в колбе, а в [245, 246] – механоактивацией при пониженных температурах ($<-25^\circ\text{C}$) в вибрационной вакуумной мельнице с выходом 85% с последующим нагреванием до $+15^\circ\text{C}$.

Более целесообразной оказалась реакция обмена с использованием TiCl_3 [247, 248]

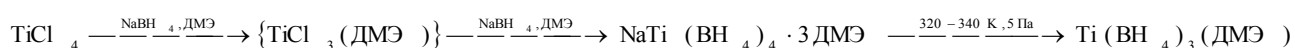


Синтез проводят при 25°C в вакуумной вибрационной шаровой мельнице с выходом целевого продукта до 75%.

Реакция TiCl_3 с NaBH_4 , также механически активируемая, приводит к образованию $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}_{3-n}$, соединений, которые представляют интерес, так как атомы хлора в них могут замещаться на другие группы и радикалы [248, 249].

Аммиакаты борогидридов переходных металлов $\text{Mn}(\text{NH}_3)_m(\text{BH}_4)_n$ можно рассматривать как потенциальные источники газообразного водорода, исходные вещества для получения нитридов, борогидридов металлов и нитридов бора в достаточно мягких условиях. Гексааммиакат борогидрида титан (III) получен действием избытка NH_3 на раствор $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3(\text{ТГФ})_2$ в ТГФ и выделен в виде синевато-белого порошка [250].

Борогидрид натрия использован для получения борогидридных комплексов титана, сольватированных тетрагидрофураном, $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3(\text{ТГФ})_2$ и диметоксиэтаном [251]:



Выход последнего 82%. А эти сольваты применяются, в свою очередь, для синтеза анионных борогидридных комплексов титана (III) по реакции с борогидридами тетрабутиламмония и тетрафенилфосфония [160]: $(\text{R}_4\text{Э})[\text{Ti}(\text{BH}_4)_4]$ ($\text{R}_4\text{Э} = \text{Bu}_4\text{N}^+, \text{Ph}_4\text{P}^+$) и $(\text{Ph}_4\text{P}) \cdot [\text{Ti}(\text{BH}_4)_4](\text{ТГФ})$.

Борогидрид лития, реагируя с различными производными хлорида титана (III), образует комплексы состава $\text{Ti}(\text{BH}_4)_2\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2$ [252], $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2 \cdot \text{TiBH}_4$ [253], $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiBH}_4$ [254, 255], $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{BH}_4)_2$ [256].

В последнее время интерес к химии циркония и гафния возрос ввиду перспектив использования их соединений в гомогенных и гетерогенных нанесенных каталитических системах для полимеризации и гидрирования олефинов [257], в процессах нанесения борогидридных

покрытий пиролизом их паров [243] или электролизом в неводных средах [244].

Впервые $M(BH_4)_4$ ($M = Zr, Hf$) были получены реакцией жидкого $Al(BH_4)_3$ с $NaMF_5$:



Однако этот способ [192] не получил распространения, так как он связан с применением взрывоопасного борогидрида алюминия и, кроме того, не используются все группы BH_4 . Большие возможности имеют методы, основанные на механоактивации реакции:



где M' – катион щелочного металла [244, 258-260].

Детальные и сравнительные исследования по синтезу $M(BH_4)_4$ проведены в работах [258-260]. Экспериментально обоснована возможность получения борогидридов титана, циркония и гафния с помощью $LiBH_4$ и $NaBH_4$. Определены оптимальные условия для осуществления двух разновидностей этого способа синтеза (табл. 9.1).

Получен новый комплекс борогидрида циркония с аминами [252]: $Zr(BH_4)_4 \cdot C_8H_{18}N_2$, вещество летучее, которое может быть использовано для нанесения боридциркониевых покрытий, путем разложения паров исходного вещества.

Описаны комплексы циркония и гафния, полученные при взаимодействии $LiBH_4$ с $(Cp)_2MCl_2$ [261]. Это $(Cp)_2M(BH_4)_2$. Синтезированы также их дейтеропроизводные. Взаимодействием $CpTi$ с избытком $M(BH_4)_4$ в бензоле при комнатной температуре получены моноциклопентандиенилборогидриды циркония и гафния: $CpM(BH_4)_3$ [262]. Борогидридное производное циркония можно получать другим способом [263]: по реакции $(Cp)ZrBr_3$ с $LiBH_4$. Борогидрид лития был также применен для получения комплексов состава [264]: $\{[Me_2PCH_2SiMe_2)_2N]Hf(BH_4)_2(\mu-H)_3Hf(BH_4)[N(SiMe_2CH_2PMe_2)_2]\}$.

Таблица 9.1

Сравнение способов синтеза борогидридов некоторых переходных металлов [259]

Реакции синтеза и условия их осуществления	Необходимые подготовительные операции	Необходимые завершающие операции	Примечание
$\text{TiX}_4 + 4\text{LiBH}_4 = \text{Ti}(\text{BH}_4)_3 +$ $+ \frac{1}{2}\text{B}_2\text{H}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2$ $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-; t = 25^\circ\text{C}$ [192, 244]	Пропускание паров TiCl_4 и TiBr_4 через порошкообразный LiBH_4	Фракционная конденсация $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ при -45°C и B_2H_6 при -196°C	Низкий выход $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$. Большие избытки LiBH_4
$\text{TiCl}_3 + 3\text{LiBH}_4 = \text{Ti}(\text{BH}_4)_3 + 3\text{LiCl}$ $t = 25^\circ\text{C}$, эфир [92]	Получение абсолютного эфира	Разделение летучих продуктов	Низкий выход $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$. Использование эфира
$\text{NaHfH}_5 + 2\text{Al}(\text{BH}_4)_3 =$ $= \text{Hf}(\text{BH}_4)_4 + \text{Al}(\text{BH}_4)\text{F}_2 + \text{NaF}$ Реакция при 25°C проходит в течение нескольких суток; выход 50% [192]	Синтез б/в ZnF_4 и HfF_4 и получение из них NaMF_5 . Синтез $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	Выделение летучих продуктов. Отделение $\text{M}(\text{BH}_4)_4$ от избытка летучего $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	Способ мало производителен, реакция протекает медленно. Работа с $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ крайне опасна. Неполностью используются группы BH_4 в $\text{Al}(\text{BH}_4)\text{F}_2$
$\text{ZrCl}_4 + 2\text{Al}(\text{BH}_4)_3 =$ $= \text{Zr}(\text{BH}_4)_4 + 2\text{Al}(\text{BH}_4)\text{Cl}_2$ [192]	Синтез $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	Выделение $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ из смеси $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ и его хлоропроизводных	Работа с $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. Сложная система разделения продуктов реакции

Окончание табл. 9.1

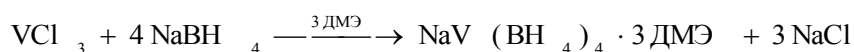
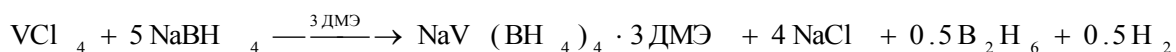
$\text{KZrF}_5 + 2\text{Al}(\text{BH}_4)_3 = \text{Zr}(\text{BH}_4)_4 + \text{KF} + 2\text{Al}(\text{BH}_4)\text{F}_2$ [244]	Синтез $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, KZrF_5 , приготовление очищенного эфира	Выделение $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ из эфира и отделение от летучих соединений алюминия	Работа с $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, эфиром; сложная система для разделения и очистки продуктов реакции
$3\text{Zr}(\text{OR})_4 + 8\text{B}_2\text{H}_6 = 3\text{Zr}(\text{BH}_4)_4 + 4\text{B}(\text{OR})_3$. R = C_4H_9 . Реакция протекает при комнатной температуре в среде ТГФ [244]	Синтез $\text{Zr}(\text{OR})_4$, B_2H_6 (наличие его источника). Приготовление абсолютного ТГФ	Разделение продуктов реакции, отделение $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ от $\text{B}(\text{OR})_3$, ТГФ, B_2H_6	Способ осложнен необходимостью синтеза $\text{Zr}(\text{OR})_4$, применением B_2H_6 . Сложная система разделения и очистки
$\text{MCl}_4 + 4\text{NaBH}_4 = \text{M}(\text{BH}_4)_4 + 4\text{NaCl}$ [258-260]	Растирание смеси в вакуумной шаровой мельнице 4-8 ч при 25-50°C.	Разделение продуктов реакции	Применение NaBH_4 более предпочтительно, чем LiBH_4 . Выходы 60-80%
$\text{ZrCl}_4 + 4\text{LiBH}_4 = \text{Zr}(\text{BH}_4)_4 + 4\text{LiCl}$. Перемешивание смеси реагентов никелевыми шариками при 25°C в течение 15 мин.	Приготовление смеси гигроскопичных ZrCl_4 и LiBH_4	Отгонка $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ из смеси нелетучих продуктов реакции и его конденсация	Эффективный метод, позволяющий получать чистый $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$, но требует применения гигроскопичного и относительно дорогого LiBH_4 . Выход до 77% [244]

Были получены с применением LiBH_4 [265] и NaBH_4 [265,267] анионные борогидридные соединения циркония, гафния и тория [265]: $\text{M}'\text{M}(\text{BH}_4)_5$. Реакции проводили в эфире, либо в ДМЭ. Взаимодействием этих комплексов [267] или LiBH_4 [265] с Bu_4NBH_4 и Ph_4PBNH_4 получены соединения состава $(\text{R}_4\text{Э})[\text{M}(\text{BH}_4)_5]$.

Борогидрид циркония может быть использован для получения новых комплексных соединений [268, 269], а именно, $\text{Zr}(\text{AlH}_4)_3\text{BH}_4$ и $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4\text{АН}_3$, сольватированных эфиром.

Получение борогидридов металлов VB-группы

Реакции борогидридов щелочных металлов с хлоридами переходных металлов (ванадия, ниобия и тантала) легли в основу синтеза борогидридных комплексов последних [270-275]. Полученный по ниже приведенным схемам [271] $\text{NaV}(\text{BH}_4)_4 \cdot 3\text{ДМЭ}$ – первый пример анионного борогидридного соединения металлов V группы:

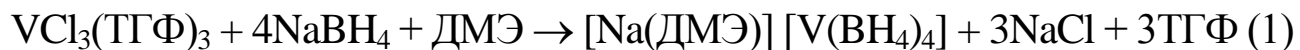


Взаимодействие NaBH_4 с VCl_4 проходит быстро и дает выход до 65%. Но этот метод имеет ряд неудобств – это очень реакционноспособный жидкий тетрахлорид ванадия, в ходе реакции происходит бурное газовыделение и разогревание. Более удобно получать целевой продукт действием NaBH_4 на суспензию VCl_3 в ДМЭ, хотя выход комплекса ниже и равен 40%. Применение KBH_4 и LiBH_4 [271] не имеет препаративного значения. По реакции $\text{NaV}(\text{BH}_4)_4 \cdot 3\text{ДМЭ}$ с борогидридами тетрабутиламмония и тетрафенилфосфония получены $(\text{R}_4\text{Э})[\text{V}(\text{BH}_4)_4]$ [271].

В тетрагидрофуране L_2NbCl_2 ($\text{L} = \text{Cr}$) реагирует с NaBH_4 с образованием бис-циклопентадиенил-борогидрид ниобия(III) [272], который послужил исходным веществом для получения циклопентадиенил гидридного комплекса ниобия: $(\text{Cr})_2\text{NbH}(\text{R}_3\text{P})$ (где $\text{R}_3 = \text{Ph}_3$ или PhMe_2). Бис-циклопентандиенил-борогидрид ниобия можно получать в эфире с применением LiBH_4 [274], а аналогичный комплекс ванадия

(III) образуется при взаимодействии NaBH_4 с $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{VCl}_2$ при -10°C [274].

В работе [275] описан синтез производных борогидрида ванадия согласно следующим уравнениям реакций:



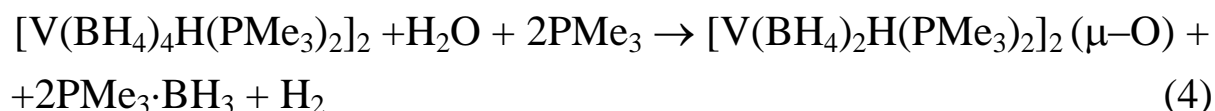
Если вместо NaBH_4 взять LiBH_4 и реакцию проводить в эфире, то образуется соответственно литиевый комплекс, $[\text{Li}(\text{Et}_2)_x][\text{V}(\text{BH}_4)_4]$. В качестве исходных соединений ванадия можно использовать VOCl_3 , $\text{VCl}_4(\text{ТГФ})_2$ или $\text{VCl}_3(\text{ТГФ})_3$:



Комплекс (2) высаливается пентаном в виде зеленых призм:



Гидролизом можно получить комплекс (4):



Борогидрид лития применен для получения полигидридного соединения ванадия (I) [276] реакцией в тетрагидрофуране с PMePh_2 и $[\text{V}_2(\mu\text{-Cl})_3(\text{ТГФ})_6]_2\text{Zn}_2\text{Cl}_6$. Состав отвечает формуле $\text{V}_2\text{Zn}_2\text{H}_4(\text{BH}_4)_2(\text{PMePh}_2)_4$. Вначале образуется зеленый раствор. После отгонки растворителя в вакууме образуются кристаллы целевого продукта, которые перекристаллизовывают смесью бензола с пентаном.

Получение борогидридов металлов VI, VII и VIII групп

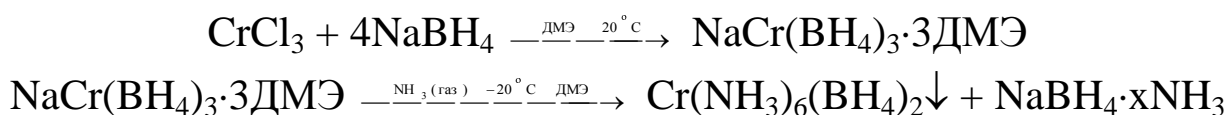
Борогидридные соединения ряда переходных металлов вызывают интерес вследствие своей реакционной способности как потенциальные катализаторы и исходные вещества в неорганическом и металлоорганическом синтезе [270]. Для получения борогидридных комплексов использованы реакции борогидридов щелочных металлов с хлоридами переходных металлов, например молибдена, вольфрама, рения, железа в диметоксиэтаноле, диглиме и других органических растворителях [270, 271, 273, 277, 278].

Пентахлориды молибдена и рения образуют менее устойчивые

борогидридные соединения, состав которых не установлен. Полученные борогидридные комплексы переходных металлов расщепляются под действием фосфорорганических или мышьякорганических соединений с образованием соответствующих фосфин- или арсинборанов и гидридных комплексов металлов, стабилизированных взятым лигандом. Описан синтез и свойства полигидридных соединений H_4WL_4 и H_4MoL_3 [270], которые представляют собой кристаллические вещества, устойчивые в инертной атмосфере.

Для получения гидридо (тетрагидроборат) тетракис (триметилфосфин) молибдена (II) $\text{MoCl}_3(\text{PMe}_3)_3$ был медленно добавлен к суспензии NaBH_4 в этаноле в присутствии PMe_3 . Образуется темно-красный раствор, из которого после 3-х часового перемешивания высажены пурпурные кристаллы. Растворитель удаляют под вакуумом, остаток экстрагируют бензолом и отфильтровывают. Полученный раствор вновь выпаривают под вакуумом, остаток растворяют в диэтиловом эфире, отфильтровывают и охлаждают в течение ночи до -20°C . В итоге кристаллы имеют состав $\text{MoH}(\text{BH}_4)(\text{PMe}_3)_4$ [278].

Синтезированы гексааммиакаты борогидридов хрома(III) и кобальта (III) из борогидрида натрия и гексааммиаката соответствующего металла в жидком аммиаке [279] и водноаммиачной среде [232, 280-284]. Действием газообразного аммиака на борогидридный комплекс хрома (II) в диметоксиэтаноле получен аммиакат борогидрида хрома (II) [250]:



Этилендиаминные комплексные соли кобальта (III) и хрома (III) с ионом BH_4^- более устойчивые соединения [232, 280-282]. Описан [232, 282, 283] метод выделения из растворов этилендиаминных комплексных борогидридов кобальта и хрома, содержащих во внешней сфере борогидридный анион и галогениды (хлор и бром). Установлено [282, 283], что соединения постоянного стехиометрического состава получают тогда, когда к охлажденному до 0°C исходному водному раствору комплексной соли металла прибавляли двухкрат-

ный избыток (6 г-экв на 1 г-ион металла) борогидрида натрия. В этих условиях трис- (этилендиаминаты) осаждаются в виде кристаллогидратов $[M(en)_3](BH_4)_nX_{3-n} \cdot mH_2O$, где $M = Co^{3+}, Cr^{3+}$; $X = Cl^-, Br^-$; $n = 1; 2$; $m = 2; 3$. Все синтезированные соли хорошо растворимы в воде и медленно в ней разлагаются при температуре выше $15^\circ C$. В растворах разбавленных щелочей они устойчивы. При $60-100^\circ C$ кристаллогидраты разлагаются. Безводные соли начинают разлагаться при температурах выше $110-120^\circ C$ вследствие окисления борогидридного иона.

Использование борогидридного аниона позволяет получать, в частности, аминные комплексы с высокими величинами атомной концентрации водорода [285].

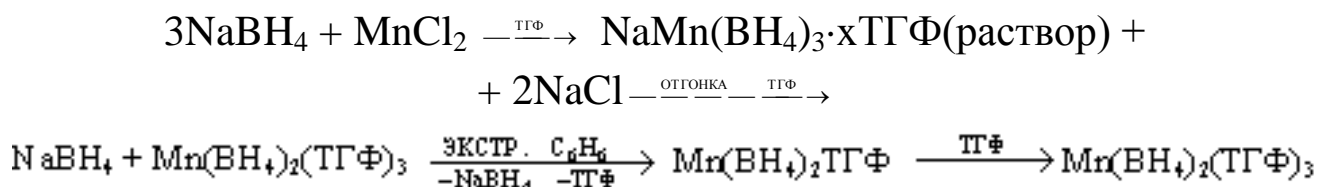
По обменной реакции между $NaBH_4$ и цис- β - $[CrL_1(NH_3)_2]Br_3 \cdot 2H_2O(I)$ в водном растворе синтезирована смешанная соль цис- β - $[CrL_1(NH_3)_2](BH_4)_2 \cdot Br \cdot 0,5H_2O$ (II), где L_1 – 1, 4, 8, 11-тетраазаундекан [286, 288]. Далее авторы исследуют возможность получения комплексов с лигандами боранаминного типа путем твердофазного темплатного синтеза на амидных комплексах хрома (III) с участием внешнесферного борогидрид-аниона. Установлено, что в области $100-180^\circ C$ происходит двухстадийное превращение вещества с образованием нового комплекса $[CrL]Br$, где L – гексадентатный двухзарядный диборантетрааминный лиганд – $BH_3^- - NH(CH_2)_2NH(CH_2)_3 - NH \cdot (CH_2)_2NH - BH_3^-$.

По реакции $CoX \cdot nH_2O$ с PPh_3 и 1 экв $NaBH_4$ в этаноле образуется $CoX(PPh_3)_3$ ($X = Cl^-, Br^-, I^-$), который при 10-кратном избытке борогидрида натрия превращается в $Co(BH_3)(PPh_3)_3$ [210], а при соотношении $Co:NaBH_4 = 1:2$ – $Co(BH_4)(PPh_3)_2$ [289]. Замещенный комплекс получают в среде толуол-этанол при взаимодействии борогидрида натрия с дихлоридом кобальта в присутствии трициклогексинфосфина [290]. Это соединение имеет состав $[CoH(BH_4)\{P(C_6H_{11})_3\}_2]$.

Восстановлением $CoBr_2 \cdot 6H_2O$ борогидридом натрия в присутствии бис (дифенил-фосфино) метана (L) в среде бензол-спирт (1:1), насыщенной CO , получается смесь желтых кристаллов $[(OC)_2(\eta^1-$

L)Co(μ -L)BH₂] и черных (основной продукт) [Co₂(CO)₄(μ -L)₂], которые разделяют вручную [291].

Борогидрид натрия использован для синтеза борогидрида марганца (II), стабилизированного тетрагидрофураном [292], диглимом [293], либо аммиаком [250]. Процесс получения борогидридных комплексов марганца можно представить следующей схемой [286]:



Гексааммиакат борогидрида марганца (II) получали [250] действием избытка газообразного аммиака на раствор Mn(BH₄)₂(ТГФ)₃ при охлаждении до -20 °С. Выход 90%.

Действие эквимольного количества ТМЭДА на борогидрид марганца в бензоле или ТГФ приводит к образованию с высоким выходом комплекса Mn(BH₄)₂(ТМЭДА) [238].

Получены комплексные соединения борогидрида марганца с органическими катионами [293] взаимодействием Mn(BH₄)₂(ТГФ)₃ с борогидридами тетрабутиламмония и тетрафенилфосфония, хлоридом тетрафенилфосфония: (R₄Э)[Mn(BH₄)₃], (Ph₄P)[Mn(BH₄)₃ ТГФ], (Ph₄P)[Mn(BH₄)₂Cl] и (Ph₄P)[Mn(BH₄)₂Cl(ТГФ)]. Реакции проводят в бензоле или ТГФ, либо в CH₂Cl₂.

При температуре тающего льда по реакции борогидрида натрия с сульфатом никеля в водном аммиаке получен борогидрид гексааммиаката никеля [233, 284, 294]. При длительном выдерживании при 0, 20 и 30°С сухое вещество медленно разлагается с выделением газа: в течение 2 суток при 0°С – 2-3%, при 20°С – на 9%. Бурное разложение начинается при 60°С.

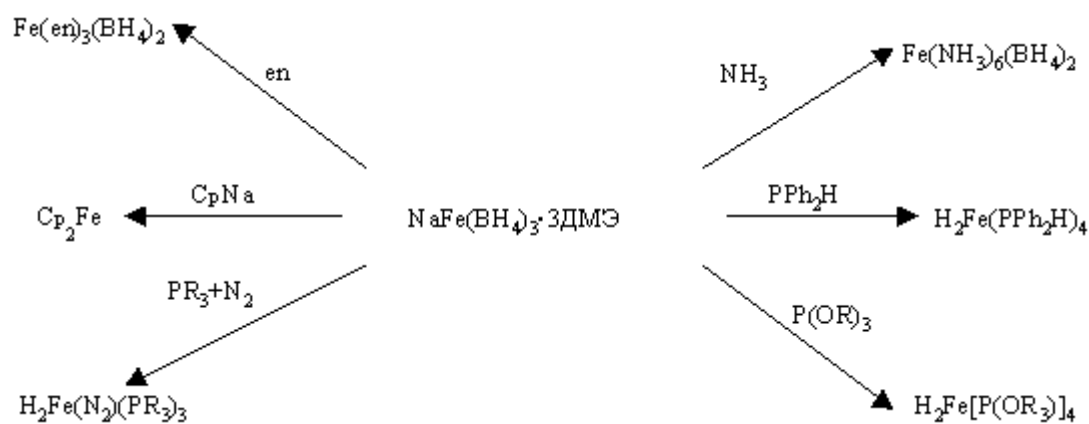
Получены и описаны борогидриды никеля с катионами NiA²⁺ (A = циклический тетраамин [295]) и NiL₂X (L = фенантролин, бипиридил; X = BH₄⁻ и др.) [296] и комплексы Ni(I) с трифенилфосфиновым лигандом [210, 297], а также трис (этилендиамин) [298].

При взаимодействии трихлорида железа с NaBH₄ в ДМЭ при

комнатной температуре образуется устойчивый в инертной среде раствор борогидрида [270]. Из него через сутки выделяется осадок, содержащий $\text{NaFe}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ДМЭ}$ (выход 96%), который стабилен в индивидуальном состоянии в течение нескольких часов. При обработке раствора борогидридного комплекса железа аммиаком выпадает осадок состава $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6](\text{BH}_4)_2$, легко окисляющийся на воздухе и постепенно разлагающийся при комнатной температуре. Аналогично при действии этилендиамина образуется $[\text{Fe}(\text{en})_3](\text{BH}_4)_2$, значительно более устойчивый в инертной атмосфере до 100°C . Получен также комплекс с фенантролином $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{BH}_4)_2$ [277]. Все соединения устойчивы как в индивидуальном состоянии (20°C , несколько часов), так и в растворах (длительное время). Авторы [270] делают вывод о существенном повышении термической стабильности борогидридных комплексов железа при проведении реакций их синтеза в диметоксиэтаноле по сравнению с диэтиловым эфиром.

Борогидридные комплексы железа сами могут быть исходными веществами для получения других гидридных соединений железа. Так [270] действие фосфорорганических оснований на раствор $\text{NaFe}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ДМЭ}$ приводит к образованию H_2FeL_4 ($\text{L} = \text{P}(\text{OEt})_3$, $\text{P}(\text{OPr})_3$, Ph_2PH). Взаимодействие с третичными фосфинами в атмосфере азота дает нитрогенильные комплексы $\text{H}_2(\text{N}_2)\text{FeL}_3$ ($\text{L} = \text{P}^i\text{Bu}_3$, PhP^iEt_2) и т.д.

Синтез тетратиооксалатных производных железа проводят [299] по реакции NaBH_4 с $[\text{Fe}(\eta^2\text{-CS}_2\text{R})(\text{CO})_2]^+ \cdot \text{L}$, где $\text{L} = \text{PPh}_3$; $\text{R} = \text{Me}$, Et , $\text{CH}_2\text{CMe}=\text{CH}_2$. В течение 2 ч при комнатной температуре в тетрагидрофуране образуются комплексы состава $(\text{RS})_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{L}_2$, $\text{Fe}(\eta^2\text{-HCS}_2\text{Me})(\text{CO})_2\text{L}_2$ и $(\text{MeS})_2\text{C}_2\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{L}_2$.



Получение борогидридов металлов платиновой группы

В литературе описаны способы синтеза комплексных борогидридных соединений металлов платиновой группы [300-302].

Если суспензию транс – $(\text{Cu}_3\text{P})_2\text{PdHCl}$ в смеси этанола и ацетона обработать борогидридом натрия при $\sim 20^\circ\text{C}$, то через 12 ч реакции выпадают в осадок белые кристаллы вещества, имеющего по данным количественного анализа состав $(\text{Cu}_3\text{P})_2\text{Pd(H)BH}_4$. При взаимодействии $(\text{Cu}_3^i\text{P})_2\text{PdHCl}$ с NaBH_4 в этаноле и ацетоне при $-5 \div 0^\circ\text{C}$ за 1 ч образуется бесцветное кристаллическое вещество $(\text{Cu}_3^i\text{P})_2\text{Pd(H)BH}_4$ [300].

Необычные комплексы платины оранжево-красного цвета получают при взаимодействии $[\text{PtLCl}]$ (L – азотсодержащие лиганды) с избытком борогидрида натрия в спирте [301].

Борогидрид натрия применяют также для получения сложных борогидридных комплексов родия и иридия с алкилзамещенными фосфинами [302]:

транс- $[\text{M}(\text{OClO}_3)(\text{CO})\text{L}_2] + \text{NaBH}_4 \rightarrow \text{транс-}[\text{MBH}_4(\text{CO})\text{L}_2] + \text{NaClO}_4$,
 где $\text{M} = \text{Rh, Ir}$; $\text{L} = \text{Ph}_3\text{P}$; $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{P}$. Вместо NaBH_4 может быть использован BH_3CN^- .

Можно получить соединения с общей формулой $\text{M}(\text{BH}_4)(\text{CO})\text{L}_2$ [303] по реакции NaBH_4 с $\text{MCl}(\text{CO})\text{L}$ ($\text{M} = \text{Rh, Ir}$) в этаноле в течение 2 ч. Восстановлением борогидридом натрия $[\text{RhHCl}_2(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me})_2]$ синтезирован комплекс $[\text{RhH}_2(\text{BH}_4)(\text{P}^t\text{Bu}_2\text{Me})_2]$; аналогичное соединение образуется в случае применения иридия [305].

Ряд комплексов рутения, стабилизированных органофосфорсодержащими или карбонильными лигандами, синтезируют с применением также борогидрида и цианборогидрида натрия [305-309]. Это такие соединения, как например: $\text{RuH}(\text{BH}_4) [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, $\text{RuH}(\text{BH}_4)(\text{CO})_2 [\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$, $(\text{Cp})\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{BH}_4$, $[\text{RuH}(\text{BH}_4)(\text{PMePh}_2)_2]$ и др.

Получение диборана и других соединений бора

Получение диборана и трииодида бора

Все известные к настоящему времени методы получения диборана можно условно разделить на четыре группы:

1. По реакции борогидрида натрия с эфирами галогенидов бора [310-315] и их производными [312] в среде органического растворителя – диэтилового эфира [311, 314, 315], диглима [312,313] и др. [316-319].

2. При взаимодействии MBH_4 с галогенами [320-325], галогеноводородными кислотами [322], галогенидами металлов как в среде органического растворителя [320], так и при его отсутствии [326, 327], а также $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ с BF_3 в ТГФ [328].

3. В процессе реакции борогидрида натрия с неорганическими кислотами – соляной [318], серной [329, 330], фосфорной [331], метилсерной [330], с органическими соединениями кислотного характера [332].

4. Электролизом борогидрида натрия в среде органического растворителя [128, 332-336].

В основном все эти методы весьма подробно изложены в монографии [5, с. 172 и др.], отметим лишь те, которые, на наш взгляд, являются наиболее простыми и удобными в лабораторной практике и в меньшей степени освещены в указанных книгах.

При взаимодействии борогидрида натрия с иодом, хлоридом олова (II), сурьмы (III) и ртути (I) в диглиме при комнатной температуре быстро образуется диборан с выходом 82-98% [320]. При ис-

пользовании брома, хлорида ртути (II), иодида ртути (II), бромида олова (II) выход всего 50-52%. Применение борогидрида лития с иодидом сурьмы (III), хлоридом олова (II) или иодом повышает его до 98%.

Методика получения B_2H_6 в аппаратурном оформлении проста. Генератор состоит из стеклянной колбы емкостью 500 см^3 с тремя от-
ростками, которые на шлифах соединены со входящей трубкой, дели-
тельной воронкой и масляным насосом с серией ловушек, охлаждае-
мых жидким азотом для удаления следов растворителя. При проведе-
нии эксперимента стехиометрическое количество окислителя
(например, $2NaBH_4 + I_2 = 2NaI + B_2H_6 + H_2$), необходимое для реак-
ции с борогидридом натрия, помещают в генератор, в который пред-
варительно налит диглим. Систему заполняют газообразным азотом и
создают при комнатной температуре такое давление, при котором
растворитель переходит в пар. Затем небольшими порциями из дели-
тельной воронки добавляют раствор восстановителя в диглиме. Реак-
ции экзотермичны и поэтому не требуют дополнительного нагрева-
ния. Некоторые из известных способов синтеза B_2H_6 приведены в
таблице 9.2.

Заслуживают внимания способы получения диборана без рас-
творителя путем механоактивации реакций борогидридов щелочных
металлов с иодом [324, 325], хлоридом олова(II) [324, 326, 331, 338]
или трихлоридом хрома [339]. Особенно высокий выход (90-95%) до-
стигается при взаимодействии MBH_4 ($M = Li^+, Na^+, K^+$) с I_2 в условиях
активации при 25°C [325]. При использовании $SnCl_2$ выход B_2H_6 со-
ставляет соответственно 47,5; 58,0; 48,7% [327]. Чистый диборан об-
разуется [323] при обработке борогидрида натрия раствором иода в
диглиме. Выход 90%. Полученный таким путем B_2H_6 использован в
реакциях гидроборирования.

Таблица 9.2

Способы получения диборана по реакциям с участием MBH_4 [343]

Уравнение реакции и условия проведения	Реакционная среда	Достигнутые выходы, %	Недостатки способа и примечания
$2\text{NaBH}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{B}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ $6\text{NaBH}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{H}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4$	Хлорбензол	50-70	Необходимость применения растворителя. В B_2H_6 могут быть примеси H_2S , PH_3 , SO_2 , паров кислот.
$2\text{NaBH}_4 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2 + 2\text{NaCl}$	Суспензия в углеводородном масле	Не сообщается	Необходимость иметь баллон со сжатым агрессивным HCl или генератор этого газа. Присутствие HCl в B_2H_6 .
$\text{FeCl}_3 + \text{LiBH}_4 \xrightarrow{-80^\circ\text{C}} \frac{1}{2}\text{B}_2\text{H}_6 + \text{FeCl}_2 + \text{LiCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2$ 20%-ный избыток FeCl_3	Диэтиловый эфир	88-90	Применение сухого эфира и необходимость охлаждения среды до -80°C . Применение дорогого LiBH_4 .
$\text{FeCl}_2 + 2\text{LiBH}_4 \xrightarrow{0^\circ\text{C}} \text{B}_2\text{H}_6 + \text{Fe} + 2\text{LiCl} + \text{H}_2$	Диэтиловый эфир	88-90	Применение сухого эфира и дорогого LiBH_4 .
$\text{CuCl}_2 + \text{LiBH}_4 \xrightarrow{-45^\circ\text{C}} \text{CuCl} + \text{LiCl} + \frac{1}{2}\text{B}_2\text{H}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2$	Диэтиловый эфир	Не указаны	Необходимость охлаждения, применение эфира и дорогого LiBH_4 .
$\text{CuCl} + \text{LiBH}_4 \xrightarrow{0^\circ\text{C}} \text{Cu} + \text{LiCl} + \frac{1}{2}\text{B}_2\text{H}_6 + \frac{1}{2}\text{H}_2$	Диэтиловый эфир	Не указаны	Необходимость охлаждения, применение эфира и дорогого LiBH_4 .
Группа реакций LiBH_4 или NaBH_4 с NiCl_2 , BiCl_3 , PbCl_2 или с хлоридами редкоземельных металлов	Диэтиловый эфир, диглим, триглим	40-60	Применение LiBH_4 , соединений дорогих редкоземельных металлов. Проведение реакций в среде сухих органических растворителей.
$3\text{LiBH}_4 + \text{LiBF}_4 \xrightarrow[\text{выше } 25^\circ\text{C}]{} 4\text{LiF} + 2\text{B}_2\text{H}_6$ Реакция обратима	Диэтиловый эфир	75	Применение эфира, дорогого LiBH_4 , снижение выходов в виду обратимости реакции. Реакция демонстрирует возможность применения фторидных ионных систем в синтезах B_2H_6 .

Для повышения выхода диборана до 96% используют реакции MBH_4 с CuCl , активируя их механическим способом [340]. Природа щелочного металла не оказывает существенного влияния. Установлено, что при 25°C в отсутствие органических растворителей процесс идет по уравнению:



Высших бороводородов (B_4H_{10} , B_5H_9 , B_5H_{11} , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$), HI , HCl , BCl_3 в газовой среде не обнаружено.

Борогидриды щелочных металлов применяют для получения B_2H_6 в реакциях с ZnCl_2 [341].

В таблице 9.3 представлены данные по максимально достигнутым выходом диборана с механоактивацией:

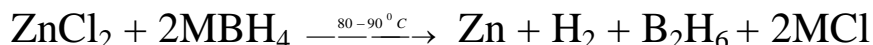


Таблица 9.3

Данные по достигнутым выходам B_2H_6 в механохимических реакциях [343]

Система	N	τ, ч	Выход B_2H_6 , %
$\text{I}_2 + \text{LiBH}_4$	2,0	0,25	99,0
$\text{I}_2 + \text{NaBH}_4$	1,5	0,30	98,0
$\text{I}_2 + \text{KBH}_4$	1,5	0,30	99,0
$\text{CuCl} + \text{LiBH}_4$	0,5	1,3	96,5
$\text{CuCl} + \text{NaBH}_4$	0,5	2,1	95,0
$\text{CuCl} + \text{KBH}_4$	0,5	2,0	95,0
$\text{CuI} + \text{LiBH}_4$	2,0	3,0	85,1
$\text{CuI} + \text{NaBH}_4$	2,0	2,7	87,0
$\text{CuI} + \text{KBH}_4$	2,0	3,0	91,1
$\text{ZnCl}_2 + \text{LiBH}_4$	2,0	3,2	78,8
$\text{ZnCl}_2 + \text{NaBH}_4$	2,0	3,2	90,8
$\text{ZnCl}_2 + \text{KBH}_4$	1,1	5,0	75,0
$\text{CdCl}_2 + \text{LiBH}_4$	3,0	5,0	93,2
$\text{CdCl}_2 + \text{NaBH}_4$	2,1	2,0	98,0
$\text{CdCl}_2 + \text{KBH}_4$	1,0	5,0	67,8

Окончание табл. 9.3

$\text{SnCl}_2 + \text{LiBH}_4$	1,1	2,0	98,0
$\text{SnCl}_2 + \text{NaBH}_4$	2,0	2,0	88,0
$\text{SnCl}_2 + \text{KBH}_4$	2,0	3,0	43,0
$\text{PbF}_2 + \text{LiBH}_4$	2,0	2,0	98,0
$\text{PbCl}_2 + \text{LiBH}_4$	1,0	2,0	95,0
$\text{PbCl}_2 + \text{NaBH}_4$	3,0	3,0	95,6
$\text{CrCl}_3 + \text{LiBH}_4$	1,0	4,0	58,5
$\text{CrCl}_3 + \text{NaBH}_4$	1,2	5,0	59,0
$\text{CrCl}_3 + \text{KBH}_4$	1,0	5,0	64,4
$\text{NaBF}_4 + \text{LiBH}_4$	1,0	1,0	86,4
$\text{KBF}_4 + \text{LiBH}_4$	4,3	1,0	89,5
$\text{NH}_4\text{BF}_4 + \text{LiBH}_4$	4,4	1,0	90,1

Выход диборана составляет максимально в случае применения LiBH_4 , NaBH_4 и KBH_4 соответственно 63,2; 85,0; 55,3%.

Синтез диборана можно проводить двумя способами. По первому способу механоактивацию проводят при 25°C в течение 1-2 ч (LiBH_4) и 3-4 ч (NaBH_4), а затем температуру повышают до 90°C и выдерживают реакционную смесь 4-5 ч. Для KBH_4 недостаточно и 5 ч. По второму способу реакционную смесь подвергают механоактивации сразу при 90°C.

При исследовании реакций MBH_4 ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$) с MBF_4 ($\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$) при механическом воздействии установлено, что диборан образуется только при использовании LiBH_4 [342], выход которого, достигающий 90%, зависит от соотношения реагентов, температуры, степени заполнения реактора мелющими шарами [343].

Хорошие результаты получаются при синтезе диборана взаимодействием борогидрида натрия или калия с фосфорной кислотой [331] (выход до 70%). Реакция протекает спокойно, диборан образуется чистым, свободным от различных примесей. Также с выходом $\text{B}_2\text{H}_6 \sim 70\%$ протекает процесс взаимодействия NaBH_4 с кристаллическим иодом без растворителя при нагревании реакционной смеси до

80-85°C (мольное отношение NaBH_4 : $\text{I}_2 = 2 \div 4$) [321]:



При этом в незначительных количествах образуется трийодид бора. Приблизительно 100%-ный выход BI_3 можно получить по реакции борогидрида натрия с органическими соединениями кислотного характера [332], например, с салициловой кислотой и β -нафтолом. Реакции проходят в интервале температур $-70 \div 90^\circ\text{C}$. При взаимодействии борогидрида натрия с расплавленным иодом при постепенном введении NaBH_4 при $\sim 200^\circ\text{C}$ образуется иодид водорода и трийодид бора [321,335] с выходом последнего 45-50% (по бору). Замена борогидрида натрия на соответствующую соль лития [321] позволяет повысить выход BI_3 до 66%.

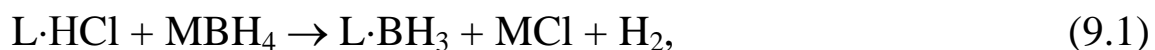
Реакция $\text{NaBH}_4(\text{KBH}_4)$ с иодом в диметилформамиде также использована для получения триодида бора [344-346]. Процесс экзотермичен, температура в реакционной смеси повышается до $60-70^\circ\text{C}$. При медленном охлаждении до комнатной температуры в растворе появляются игольчатые и пластинчатые белые кристаллы состава $\text{BI}_3 \cdot 4\text{ДМФА}$.

Описано получение особо чистого иодида бора с помощью реакций иода с MBH_4 ($\text{M} = \text{Li}^+; \text{Na}^+, \text{K}^+$). В качестве оптимальной предлагается реакция KBH_4 с I_2 в C_7H_{16} и атмосфере N_2 при 80°C с последующей сублимацией для получения бесцветных кристаллов BI_3 . Выход 25%.

Получение высших боранов с применением борогидридов описано в монографии [5].

Получение азотсодержащих производных борана

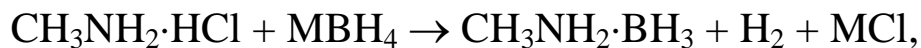
Применяются борогидриды щелочных металлов и для получения азотсодержащих производных борана [348-362]. В основу синтеза аддуктов борана с органическими основаниями Льюиса положены реакции, описываемые суммарным уравнением [363]:



где $L = (\text{CH}_3)_3\text{N}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$, $(\text{CH}_3)\text{H}_2\text{N}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{N}$, $M = \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ .

Чистый аминоборан можно получить в жидком аммиаке при взаимодействии борогидрида натрия с солями аммония NH_4X ($\text{X} = \text{Br}^-$, SO_4^{2-}) [364].

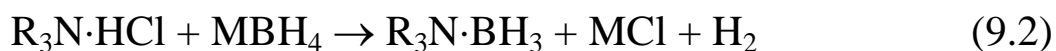
Синтез метиламиноборана описывается уравнением:



где $M = \text{Li}^+$; Na^+ ; K^+ [364]. Реакции проводили при механохимической активации, а также в среде органического растворителя (эфир, ТГФ, бензол, диоксан) при комнатной температуре. Наиболее перспективной оказалась реакция NaBH_4 с $\text{CH}_3\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ в ТГФ с выходом конечного продукта 83%.

Триметил- и диметиламинбораны получены по реакции LiBH_4 с хлоридами три- и диметиламмония в эфире [350].

В работе [359] изучены условия синтеза $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ по реакции



при механоактивации смесей кристаллических реагентов без растворителя. Такой путь выгодно отличается от известного способа получения $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ по Шефферу и др. [350] в среде абсолютизированных органических растворителей, т.к. за счет осуществления твердофазных реакций механохимическим способом аминобораны получают с достаточно высоким выходом до 87% (NaBH_4) и 83% (KBH_4).

Описан синтез этиламиноборана [365] электролизом безводного раствора борогидрида натрия в этилаmine при температуре тающего льда. Чистый продукт получают после экстракции примесей бензолом и отгонки растворителя под вакуумом.

Третичные амины обладают большей химической устойчивостью, чем первичные и вторичные. Поэтому реакции получения $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$, как правило, не осложнены побочными процессами [188].

Характерной особенностью механохимического синтеза амино-

боранов по реакции 9.1 и 9.2 – достаточная их скорость (20-40 мин), легкость выделения продуктов из реакционной смеси отгонкой в вакууме. Выход достигает 85-93% [188,351-356] (табл. 9.4).

Таблица 9.4

Данные о механохимических синтезах $L \cdot BH_3$ [362]

Уравнение реакции	Масса, г		n	τ , мин	Выход $L \cdot BH_3$	
	MBH_4	$L \cdot BH_3$			г	Масс. %
$(C_2H_5)_3N \cdot HCl + LiBH_4 =$ $(C_2H_5)_3N \cdot BH_3 + H_2 + LiCl$	1,13	3,05	2,3	5	2,51	98,4
$(C_2H_5)_3N \cdot HCl + NaBH_4 =$ $(C_2H_5)_3N \cdot BH_3 + H_2 + NaCl$	1,32	2,67	1,8	120	1,84	82,6
$(CH_3)_3N \cdot HCl + LiBH_4 =$ $(CH_3)_3N \cdot BH_3 + H_2 + LiCl$	1,39	3,04	2,0	90	2,18	94,2
$(CH_3)_3N \cdot HCl + NaBH_4 =$ $(CH_3)_3N \cdot BH_3 + H_2 + NaCl$	1,32	1,55	2,1	100	1,02	86,2
$(C_2H_5)_2HN \cdot HCl + LiBH_4 =$ $(C_2H_5)_2HN \cdot BH_3 + H_2 + LiCl$	1,54	3,84	2,0	40	3,03	99,6
$(C_2H_5)_2HN \cdot HCl + NaBH_4 =$ $(C_2H_5)_2HN \cdot BH_3 + H_2 + NaCl$	2,65	2,65	2,0	50	2,06	98,2
$(C_2H_5)_2HN \cdot HCl + KBH_4 =$ $(C_2H_5)_2HN \cdot BH_3 + H_2 + KCl$	3,01	3,01	2,0	70	2,34	96,0
$C_5H_5N \cdot HCl + LiBH_4 =$ $C_5H_5N \cdot BH_3 + H_2 + LiCl$	2,10	5,50	2,0	5	3,82	86,5
$C_5H_5N \cdot HCl + NaBH_4 =$ $C_5H_5N \cdot BH_3 + H_2 + NaCl$	3,11	4,85	2,0	120	3,21	89,5
$C_5H_5N \cdot HCl + KBH_4 =$ $C_5H_5N \cdot BH_3 + H_2 + KCl$	3,12	3,62	1,9	120	2,60	89,0
$(C_7H_7)_3N \cdot HCl + NaBH_4 =$ $(C_7H_7)_3N \cdot BH_3 + H_2 + NaCl$	0,11	1,57	0,6	240	0,49	55,3

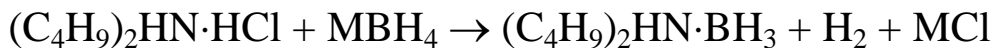
n – мольное отношение $MBH_4/L \cdot BH_3$.

Хлорид метоксиаммония с NaBH_4 дает гидроксиламиноборан [365], а хлорид гидроксиламмония, реагируя с борогидридом натрия, образует полимер $(\text{HONBH})_2$.

Если реакцию NaBH_4 с эфиром трифторида бора проводить при 0°C [366] в тетрагидрофуране в присутствии р-толуидина, то образуется продукт, содержащий соответствующий боран. После перекристаллизации из 67%-ного водного диоксана при 5°C получается чистый р-толуидинборан с выходом 58% от теоретического. Аналогично получают изопропиламиноборан, N-метилформолинборан и морфолинборан.

Борогидрид натрия применен для получения метоксиаммонийборана [357], а борогидрид лития – боранов моно- и диметилфосфония [367]. Боран трифенилфосфония получен реакцией NaBH_4 с HgCl_2 в присутствии Ph_3P в тетрагидрофуране [368].

При изучении возможности механохимического синтеза ди-п-бутиламиноборана с применением борогидридов щелочных металлов (Li^+ , Na^+ , K^+) по реакции



было установлено [360], что наибольший, почти количественный, выход дибутиламиноборана наблюдается при избытке $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{HN}\cdot\text{HCl}$ и при использовании LiBH_4 и KBH_4 .

Трибензиламиноборан был получен по аналогичной (ур. 9.1) реакции с максимальным выходом $\sim 55\%$ при использовании NaBH_4 и KBH_4 [361].

Как показывает анализ опубликованных данных по способам получения алкиламиноборанов, для интенсификации процессов синтеза, а также исключения применения органических растворителей, наиболее перспективным является механохимический способ осуществления реакций, т.е. активирование исходных кристаллических веществ в вибрационной мельнице с начальными исходными данными: объем реактора мельницы 100 см^3 , истирающая насадка – стальные шары диаметром 6мм общей массой 100 г, частота 23 Гц, ампли-

туда 6 мм, комнатная температура [362].

При механохимическом синтезе алкиламиноборанов, их извлечении из реакционной среды следует иметь в виду возможность образования аддуктов $L \cdot BH_3$ с исходными реагентами. Это характерно, например, для $(CH_3)_2HN \cdot BH_3$, образующего термически устойчивые аддукты с $NaBH_4$ и $(CH_3)_2HN \cdot HCl$ [351]. Необходимо также учитывать агрегатное состояние продуктов реакции. При комнатной температуре $(C_2H_5)_3N \cdot BH_3$, $(C_2H_5)_2HN \cdot BH_3$ и $(C_2H_5)_3N \cdot BH_3$ – жидкости, а $(CH_3)_3N \cdot BH_3$, $(CH_3)_2N \cdot BH_3$ и $(C_7H_7)_3N \cdot BH_3$ – твердые вещества. Из приведенных в таблице 9.2 данных, заимствованных нами из работы [362], следует, что реакции механохимического синтеза $L \cdot BH_3$ определяются природой как MBH_4 , так и второго реагента.

Следует также отметить, что для синтеза моноалкиламиноборанов механохимический способ не пригоден [358, 362].

Гидразин-бис-боран $N_2H_4 \cdot 2BH_3$ представляет интерес для получения нитрида бора BN . В литературе описано несколько способов синтеза первого [353, 356, 362, 365, 369-371]. Это с использованием токсичного газообразного диборана B_2H_6 , органических растворителей (диоксан, ТГФ) и с механоактивацией смеси реагирующих реагентов.

При взаимодействии гидразинового комплекса хлорида натрия с борогидридом натрия в ТГФ образуется гидразинаминоборан [353] с выходом 83%. Можно проводить реакции с применением промоторов [370, 372]. Механохимический синтез гидразин-бис-борана осуществлен по следующим уравнениям [343, 356]:

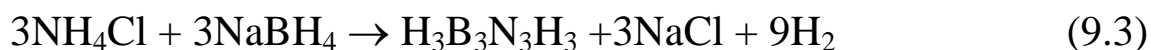


где $M = Na^+, K^+$. Условия синтеза аналогичны описанным выше для получения алкиламиноборанов.

Скорость реакций и выход $N_2H_4 \cdot 2BH_4$ увеличиваются в присутствии органических растворителей (ТГФ, диэтиловый эфир, диоксан) (до 80-87%) [362].

Исследованы условия получения боразина при взаимодействии хлорида аммония с борогидридом лития [373] и натрия в отсутствие органических растворителей [374-376]. Была разработана установка для получения и вакуумной дистиляции боразина, основные узлы которой выполнены из нержавеющей стали с использованием сифонных металлических вентилях. В течение 15-20 мин при 180-190°C образуется боразин. Максимальный выход (~24%) наблюдается при нагревании до 230 °C.

В работе [376] приводятся данные по сравнению основных способов получения боразина без применения растворителей. Сравниваются синтезы с использованием B_2H_6 и MBH_4 ($M = Na^+, Li^+$). Отмечается, что борогидрид натрия более удобен в употреблении. Изучены [362, 376] условия механохимического синтеза $H_3B_3N_3H_3$ по уравнению:



В аппаратах одновременного перемешивания и нагрева выходы боразина по реакции (9.3) [374] составили 21-38%, а в ротационной мельнице – 19-30%. На уменьшение выхода влияет накопление в реакционной среде твердофазных веществ, подавляющих реакцию, если она проводится без непрерывной механоактивации.

Описан [377] способ получения диалкоксиборанов по реакции $NaBH_4$ с алкоксипроизводными бора в среде полиэфиров.

Получение боридов металлов

Борогидриды щелочных, d-переходных металлов являются исходными веществами для получения боридов металлов [378-394].

Одним из способов получения боридов является ампульный метод синтеза из элементов [378] при длительном нагревании при 1200-1400 °C. Более эффективными являются способы с применением борогидридов металлов [245, 379-394].

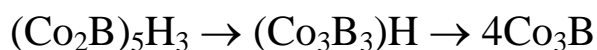
Бориды ряда металлов образуются как в водных, спиртовых средах, так и в отсутствие растворителя. Исходными восстановителями являются борогидриды щелочных металлов. Так, получены, например, Ni_3B [372], CoB [380], CrB_2 [381], Mo_5B_{18} [382]. Приме-

нение MBH_4 позволяет значительно снизить температуру реакций [383].

В результате термического разложения тетрагидрофураната лантана [277, 278] образуется наряду с металлическим лантаном борид состава LaB_6 .

В процессе пиролиза борогидрида титана (III) [245, 386] при 20°C , а борогидрида урана (IV) при 140°C [189], также образуются бориды титана и урана.

Бориды кобальта, никеля сложного состава получены в этанольной среде по реакции хлоридов металлов с избытком NaBH_4 [387]: $(\text{Co}_2\text{B})_5\text{H}_3$ и $(\text{Ni}_2\text{B})_2\text{H}_3$, которые при $\sim 180^\circ\text{C}$ превращаются в M_2B . Под действием воды свежеприготовленный борид кобальта претерпевает превращение согласно схеме:



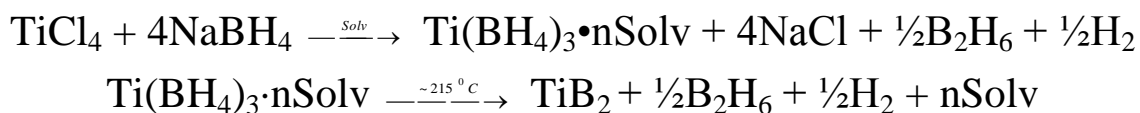
Образование фаз Ni_2B и Ni_3B наблюдали авторы работы [388] при изучении реакций восстановления Ni (II) борогидридом натрия или калия в водной среде в присутствии различных комплексообразующих реагентов (пирофосфат, моноэтаноламин, аммиак, цитрат, этилендиамин, глицин). Эти продукты образуются при термической обработке получающихся порошков, содержащих никель и бор.

Привлекательными кажутся низкотемпературные методы синтеза боридов d-переходных металлов, в основе которых – использование разложения соответствующих борогидридов как в газовой фазе, так и в сольватирующем растворителе [389-392].

Так, дибориды циркония и гафния получают из летучих борогидридов [389-391], разлагающихся по схеме:



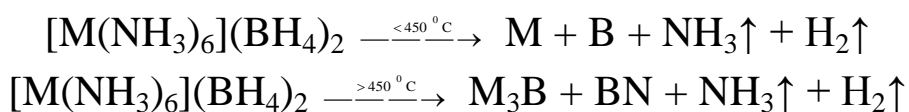
Борогидрид титана (IV) не существует. Поэтому для получения диборида титана используют комплексные производные борогидрида титана (III) с различными сольватирующими лигандами: $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{Solv}$, где Solv – диметоксиэтан, тетрагидрофуран, триглим и т.д. [389,392]:



Однако описанный процесс длителен и многостадийен, в результате чего TiB_2 оказывается загрязнен кислородом.

Термолизом $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ в интервале температур 300-400°C в вакууме ($1,33 \cdot 10^{-1}$ Па) получены $\text{ZrB}_{2,76-3,74}$ и пленка диборида циркония [393]. Отжигом в вакууме при 1000°C продукта реакции TiCl_4 с NaBH_4 в диглиме получен TiB_2 [393].

Также при термическом разложении борогидридных комплексов $[\text{M}(\text{NH}_3)_6](\text{BH}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) образуются соответствующие бориды [394]. Авторы обнаружили образование боридов кобальта и никеля M_3B при быстром прогреве аммиакатов металлов с BH_4^- -ионом во внешней сфере при температуре выше 450°C в вакууме. При $t < 450^\circ\text{C}$ бориды не образуются. Приведены без учета стехиометрии следующие две схемы:

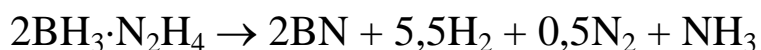


Снижение температуры синтеза боридов в данном способе по сравнению с ампульным методом авторы объясняют высокой химической активностью в момент образования бора и металла, что облегчает экзотермическую реакцию образования боридов кобальта и никеля, которая сопровождается самовозгоранием смеси M и B [394].

Как очевидно, одним из продуктов реакций при повышенных температурах оказывается нитрид бора, выход которого не указан.

Получение других соединений бора

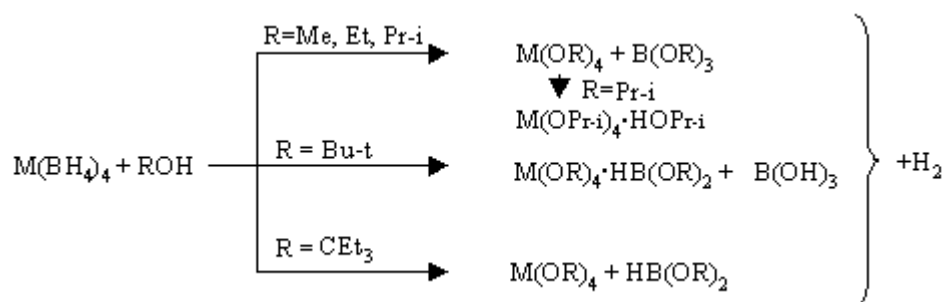
Нитрид бора образуется при разложении паров боразола [371], термолизе гидразината борогидрида цинка [231]: при 230-250°C $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2 \cdot 5\text{N}_2\text{H}_4$ распадается с образованием гидразин-бис-борана, который дает при указанных выше температурах BN :



Новый способ синтеза B_4H_{10} и B_5H_9 предложен в работе [395],

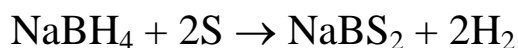
который основан на реакции отщепления гидрид-иона из смеси BH_4^- – B_3H_8^- при обработке иодидом металла или иодом и взаимодействии B_3H_8^- с AlCl_3 в среде $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$, CH_2Cl_2 , PhCl , MeNO_3 , 1-нитропропана.

Борогидриды циркония и гафния применены для получения алкоксидных производных металла и бора [396] по реакциям $\text{M}(\text{BH}_4)_4$ с алифатическими спиртами (метанолом, этанолом, пропанолом-2, 2-метилпропанолом-2, 3-этилпентанолом-3) в несольватирующем растворителе пентане. Синтезированы не описанные ранее двойные алкоксиды циркония (гафния) и бора $\text{M}(\text{OBu-t})_4\text{HB}(\text{OBu-t})_2$ и диалкоксиборан $\text{HB}(\text{OCEt}_3)_2$:



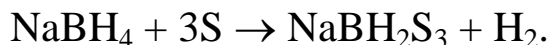
Комплексы $\text{M}(\text{OBu-t})_4 \cdot \text{HB}(\text{OBu-t})_2$ обладают заметным давлением пара уже при комнатной температуре и возгоняются без разложения при 40°C – 0,05 мм. рт. ст., а при $100\text{--}120^\circ\text{C}$ – при нормальном давлении. Выше температуры плавления ($\sim 130^\circ\text{C}$) происходит разложение с образованием диоксида циркония (гафния). Поэтому эти соединения представляют интерес как исходные вещества для получения металлооксидных покрытий методом химического осаждения из паровой фазы.

Борогидрид натрия может применяться для получения боросульфидных соединений. Синтез боросульфида натрия [397, 398] удобно осуществлять нагреванием смеси состава, отвечающего стехиометрии уравнения:



Бурное течение реакции смягчается медленным нагреванием шихты в печи и выключением последней по достижении температуры около 200°C [398]. Выход боросульфида составляет 83.5% [397]. Если реакцию борогидрида натрия с серой проводить в тетрагидрофуране

или диглиме [399], то при 25°C образуется борогидросульфид натрия:

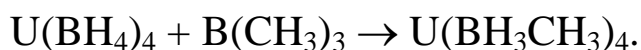


Реакцией смеси ТГФ·ВН₃ – NaBH₄ (2:1) с H₂S получен Na[H₃B-μ₂-S(B₂H₅)](I) с выделением водорода, H₂ [400].(I) реагирует с избытком сероводорода с образованием Na₂ [(BH₂)₆S₄](II). Реакции протекают через образование (I) и промежуточных продуктов [S – BH₂-μ₂-S(B₂H₅)]²⁻ или [(H₃B)₂S – BH₂ – S(BH₃)₂]³⁻ соответственно с отщеплением BH₄⁻ и циклизацией. При взаимодействии селена с NaBH₄ (1:1) в триглиме получено аналогичное (II) соединение Na₂[(BH₂)₆Se₄] (III). Первичным оказался продукт Na₂[H₃B – Se – Se – BH₃] (IV). Обработка (IV) при 100-110°C сопровождается образованием (III) и полимеров. (II) и (III) реагируют с CsBr с получением кристаллических веществ, имеющих соответственно следующие составы: Cs₂[(BH₂)₆S₆]·CsBr и Cs₂[(BH₂)₆Se₄]·CsBr.

Борогидриды металлов могут служить исходными веществами для получения перспективных соединений – дикарболидов [401].

Так, при взаимодействии борогидридов редкоземельных элементов Ln(BH₄)₃ с (CH₃)₃NHB₉C₂H₁₂ и CsB₉C₂H₁₂ в тетрагидрофуране при 25°C образуются сольватированные ТГФ комплексы [401], состав которых зависит от молярных отношений (n) реагирующих компонентов. При n = 1:1 и 1:2 образуется La(BH₄)(B₉C₂H₁₂)₂·4ТГФ, если n = 2:1 (Ln = La, Nd, Er), то – [Ln(BH₄)₂]₂B₉C₂H₁₁·mТГФ (m = 3,5; 7; 10). Описаны [401] свойства, кристаллическая структура комплексов.

Для синтеза новых борсодержащих соединений применен также борогидрид урана [402]:



Получение летучих гидридов элементов IV и V групп

Применение борогидрида натрия в качестве восстановителя соединений элементов IV и V групп является перспективным для получения их летучих гидридов [5, 403] с высоким выходом и малым содержанием примесей. Смешение исходных веществ без растворителя

приводит к образованию незначительного количества гидрида. С использованием растворителей количество образующихся целевых продуктов заметно повышается. Максимальный выход гидридов наблюдается, как правило, в водных средах.

Впервые герман был получен с выходом до 75% восстановлением диоксида германия борогидридом натрия в водном растворе бромоводородной кислоты [404]. Показано, что при тщательном улавливании газообразных продуктов реакции (конденсации при -196°C) выход повышается до 94-100% [405]. При взаимодействии щелочного раствора диоксида германия с водным раствором борогидрида натрия в уксусной кислоте выход германа не превышает 68% [406].

В основе другого способа получения моногермана использована реакция тетрахлорида германия с борогидридом натрия в водной среде и в тетрагидрофуране [407] с выходом соответственно 79 и 43,7%. По данным работы [408] можно достичь оптимального выхода $\sim 96\%$, если реакцию проводить в 0,05М растворе соляной кислоты при избытке твердого борогидрида натрия, или в метаноле с добавкой серной кислоты ($\text{GeCl}_4:\text{H}_2\text{SO}_4 = 14,5$). В диглиме, содержащем взвесь NaBH_4 , образование германа происходит на 60-70% лишь в присутствии 5-10%-ной соляной или серной кислоты.

В более поздних работах [409, 410] также исследовалось взаимодействие тетрахлорида германия с борогидридом натрия в водной среде. Показано, что при комнатной температуре, pH 0,5-8 и мольном отношении $\text{NaBH}_4:\text{GeCl}_4 \geq 6$ выход GeH_4 достигает 87-90% от взятого тетрахлорида. В ряде работ без объяснения причин отмечается, что при замене борогидрида натрия на борогидрид калия выход германа понижается [409, 411].

Имеется ряд сообщений, посвященных получению станнана путем взаимодействия дихлорида олова с борогидридами натрия или калия [410-413]. В работе [411] в качестве восстановителя был использован KBH_4 и выход SnH_4 составил всего лишь 3%. Станнан с большим выходом (84%) был получен по реакции SnCl_2 с борогидридом натрия в 0,6М соляной кислоте [412]. В [413] была исследована

реакция между тетрахлоридом олова и NaBH_4 в водной среде. Хотя выход станнана достигает при оптимальных условиях лишь 33%, однако гидрид получается достаточно чистым. Термическим разложением SnH_4 получено олово с суммарным содержанием примесей не более $5 \cdot 10^{-3}\%$. При определении зависимости выхода SnH_4 от мольного соотношения реагирующих компонентов (α) установлено, что при $\alpha \geq 10$ выход продукта достигает постоянного значения (33%). Исследовано влияние температуры, изменение которой в интервале от -20 до $+20^\circ\text{C}$ не оказывало влияние. Оптимальное значение pH раствора 1-9. Авторы высказали предположение, что невысокий выход гидрида олова обусловлен частичным гидролизом его тетрахлорида [413]. При использовании более устойчивого к гидролизу соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ получено 47% станнана от теоретически возможного (в пересчете на тетрахлорид олова).

Лучшим реагентом для получения арсина оказался борогидрид лития. Реакции с его участием проходят с образованием $\geq 90\%$ гидрида мышьяка [414]. Процесс проводят в эфирных растворах с использованием в качестве исходных веществ галогенидов мышьяка.

В работе [415] исследовали возможность получения арсина по реакции между трихлоридом мышьяка и борогидридом натрия в водной среде. Арсин с выходом, равным 53%, может быть получен при мольном отношении восстановителя и хлорида, не меньше 8, при pH 7-10 и комнатной температуре. При взаимодействии AsCl_3 с NaBH_4 в диметилформамиде выход AsH_3 с увеличением количества добавляемой воды возрастает до 70% [416]. Максимально удастся получить 85% арсина.

Растворение борогидрида натрия в хлориде мышьяка(III) приводит к выделению водорода с незначительным содержанием арсина [416, 417]. При проведении реакции в различных растворителях выход последнего составляет: в водной среде 95, в диглиме 52, в метилформамиде 20, в диметилформамиде 5 и в изопропанолe 1%.

Для получения гидрида мышьяка (III) иногда предпочитают

пользоваться реакцией щелочного раствора арсенита и борогидрида натрия [411, 415, 418]. При одновременной подаче свежеприготовленных растворов реагирующих веществ в раствор соляной кислоты образуется ~60-80% арсина от теоретического количества:



Было установлено [418], что выход арсина существенно зависит от pH среды. В растворах с pH 3-5, он достигает 60-70%, в более кислой среде возрастает до 80%. Количество образующегося AsH_3 также увеличивается в присутствии избытка восстановителя. Полагают [416], что 100%-ный выход арсина не достигается вследствие побочной реакции $\text{As}(\text{OH})_3$ с AsH_3 .

Эффективно протекают реакции взаимодействия хлоридов сурьмы (III) и (V) с борогидридом лития в неводных растворителях с выходом стибина до 95% [403]. В водных средах реакции проходят с меньшим выходом, но эти способы получения гидроксида сурьмы с использованием борогидридов натрия и калия более просты и удобны [411, 416, 418, 419]. Так, если к подкисленному соляной кислотой водному раствору, содержащему $[\text{SbCl}_4]^-$, медленно при охлаждении до 0°C добавлять щелочной раствор борогидрида натрия или калия (повышения инертности борогидрид-иона), то получается стибин с выходом 25% [419]. Если к разбавленной (1:8) серной кислоте одновременно приливать щелочные растворы борогидрида натрия (калия) и антимонита натрия или калийаммонийтартрата, то выход гидроксида сурьмы (III) составит 51% [411, 415].

При взаимодействии трихлорида сурьмы с борогидридом натрия в среде диметилформамида с небольшим количеством воды получается стибин с 70%-ным выходом [416]. При восстановлении SbCl_3 в насыщенном растворе хлоридов щелочных металлов SbH_3 выделяется до 90%.

В работе [420] исследовано влияние природы растворителя на выход летучих гидридов элементов IV и V групп (табл. 9.5).

Таблица 9.5

Влияние природы растворителя на выход гидридов элементов IV и V групп при 25°C с использованием борогидрида натрия [420]

Растворитель	Выход гидрида, %			
	GeH ₄	SnH ₄	AsH ₃	SbH ₃
Вода	98	33	96	12
Насыщенный водный раствор NH ₄ Cl	60	85	74	82
или NaCl	63	36	85	82
Пропанол	5	20	1	52
Диметилформамид	23	50	5	37
Метилэтилкетон	30	27	40	50
Метилизопропилкетон	—	30	52	70

Отклонение выхода станнана и стибина в водной среде от теоретического объясняется наличием в продуктах гидролиза хлоридов олова (IV) и сурьмы (III), их оксихлоридов. Проведение синтеза в насыщенных водных растворах хлоридов аммония или натрия [416, 420] способствует образованию инертных к гидролизу комплексных анионов [SnCl₆]²⁻ и [SnCl₄]⁻ и сопровождается значительным увеличением выхода гидридов.

Борогидриды металлов как источники водорода

Борогидриды щелочных и щелочноземельных металлов являются удобными источниками для получения газообразного водорода. Под действием разбавленной минеральной кислоты, лучше соляной, образуется чистый водород, практически свободный от примесей [1, 415-418, 421-424].

Образование водорода при гидролизе в воде борогидрида натрия часто используется в полевых условиях [422], при электрохимическом окислении в 40%-ной щелочи – в топливном элементе [425]. Разложение NaBH₄ может быть применено для вспенивания различ-

ных типов синтетических материалов на основе полиэфиров, поливинилового спирта и др. при получении пенопластов [426]. Пористые теплоизолирующие покрытия получают из 40%-ного водного раствора силиката натрия, полимера и 0,2-0,5% борогидрида натрия [427]. Такая смесь, нанесенная на паропроводы, затвердевает при 100-120°C за несколько минут. Покрытие отличается достаточной прочностью.

Так как гидролиз борогидрид-иона в воде при комнатной температуре протекает медленно, то для ускорения выделения водорода применяют различные катализаторы. Можно, например, использовать таблетки из смеси борогидрида натрия с твердыми реагентами кислотного характера [422] (щавелевая, янтарная, лимонная и другие кислоты), кислыми солями (гидросульфат, гидрофосфат) и легкогидролизуемыми солями. Такие таблетки вполне устойчивы на воздухе и при нагревании. При взаимодействии с водой выделение водорода заканчивается за несколько минут. Недостатком катализаторов такого рода является относительно большое количество добавок, что вызывает снижение выхода водорода с единицы суммарной массы вводимой таблетки.

Эффективными катализаторами гидролиза борогидрид-иона, но лишенными указанного недостатка, являются соли кобальта, добавляемые в количестве до 5% [422], или платина и палладий, нанесенные также в количестве 5% на уголь. Эти катализаторы с успехом применяются для получения дейтерия в процессе дейтеролиза борогидрида натрия в тяжелой воде [428]. Наиболее активными катализаторами гидролиза иона BH_4^- оказались соли родия (III) и рутения (III) [429]. Время полупревращения реакции разложения водой борогидрида натрия в присутствии RhCl_3 и RuCl_3 при комнатной температуре составляет 0,3 мин.

Хорошими аккумуляторами водорода являются сильнощелочные (0,1-2М NaOH) растворы борогидрида натрия, в которых ион BH_4^- весьма инертен [430]. Разложение BH_4^- в таких растворах можно осуществить, применяя в качестве катализаторов порошки железа

[431], кобальта [432], никеля [433], родия [434], платины [435, 436], палладия [437], получаемые взаимодействием в водной среде растворимых солей соответствующих металлов с борогидридом натрия, а также торговый металлический порошок рутения [438].

Предварительные наблюдения показали, что каталитическая активность порошка железа в значительной степени зависит от способа его получения. Наиболее активные осадки получаются при восстановлении сульфата железа(II) водным раствором борогидрида натрия в атмосфере водорода при перемешивании в течение 25-30 с [431]. При приложении после этого ко дну колбы достаточно сильного магнита маточный раствор удаляется без потерь железа. Приготовленный таким образом железный катализатор содержит примерно 1 масс. % бора. Каталитическое разложение борогидрид-иона на железе уменьшается с увеличением щелочности раствора выше 0,1М NaOH при концентрациях NaBH_4 порядка 0,05-0,12М. При более высоких значениях концентрации борогидрида зависимость скорости гидролиза от концентрации гидроксида практически не наблюдается.

Порошок кобальта, содержащий 3,5 масс. % бора, получают при смешивании водных растворов хлорида кобальта (II) и борогидрида натрия [432]. Образовавшийся осадок после промывания водой, этанолом и высушивания при комнатной температуре сохраняет свою первоначальную активность в течение нескольких суток. Каталитическую активность проявляет и латунная пластина, на которую химическим способом нанесен кобальт также с помощью борогидрида натрия. Отмечено, что активность пластины остается неизменной в интервале щелочности 0,1-1,0М NaOH.

Порошки никеля и латунная пластина, покрытая никелем, полученные с помощью борогидрида натрия, в процессе каталитического гидролиза NaBH_4 постепенно дезактивируются (рис. 9.1). Авторы [433] полагают, что степень дезактивации определяется не продолжительностью контакта с борогидрид-ионом, а его количеством, разложившимся на поверхности катализатора. Отмечается, что каталитическая активность никеля в сильной степени зависит от содержания в

нем бора, с увеличением которого активность возрастает (рис. 9.2).

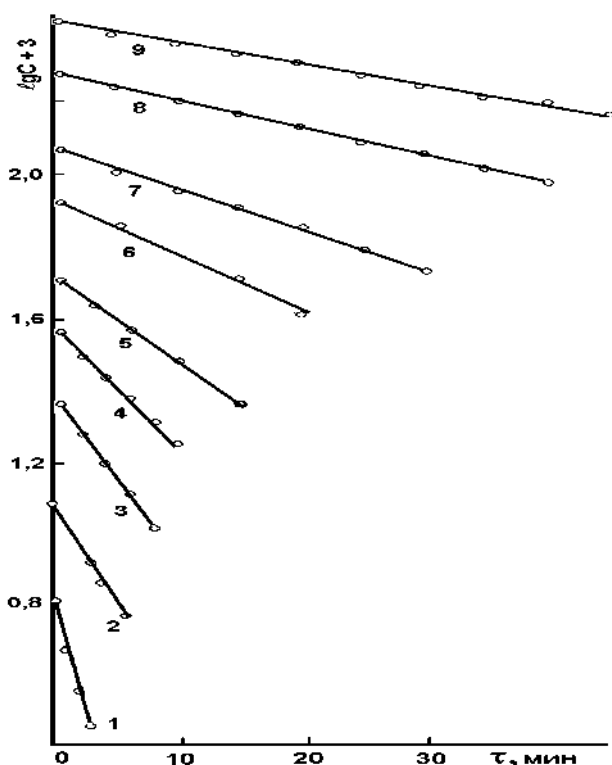


Рис. 9.1. Разложение NH_4^+ на железе. $[\text{NH}_4^+]_0$ (М): 1 – 0,0063; 2 – 0,0123; 3 – 0,0230; 4 – 0,0360; 5 – 0,0500; 6 – 0,0825; 7 – 0,1180; 8 – 0,1910; 9 – 0,2675. $t = 50^\circ\text{C}$, щелочность среды – 0,1М NaOH, количество Fe катализатора – 30 мг, объем пробы – 100 мл.

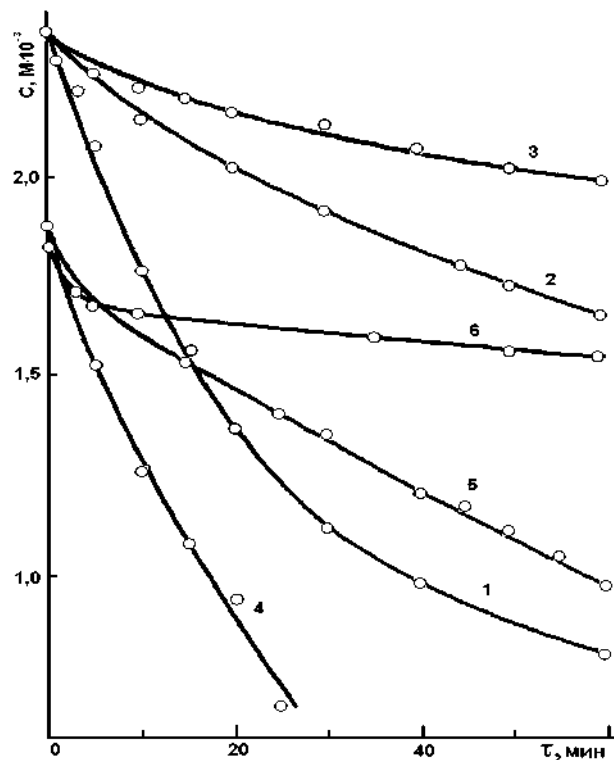


Рис. 9.2. Кинетика разложения NH_4^+ на никелевом катализаторе различного химического состава. 1-3 – на никелированной пластинке, 4-6 – на порошке Ni; содержание бора масс. %: 1 – 6; 2 – 2; 3 – 0; 4 – 9; 5 – 3,8; 6 – 0. $t^\circ\text{C}$: 1-3 – 60; 4-6 – 40.

Образующийся при смешивании водных растворов трихлорида родия с борогидридом натрия осадок металлического родия после промывания водой и высушивания при комнатной температуре сохраняет свою каталитическую активность более года. Отмечается [434], что скорость гидролиза борогидрид-иона на родии не зависит от щелочности среды в интервале 0,1-1,0М (рис. 9.3).

Порошок металлической платины, полученный по реакции борогидрида натрия с платинахлористоводородной кислотой, также не «стареет» в течение нескольких месяцев [435]. Зависимость скорости выделения водорода от концентрации борогидрида и гидроксида

представлена на рис. 9.4 и 9.5. Можно в качестве катализатора гидролиза ВН_4^- применять также платиновую спираль, на которую предварительно химически осаждают платину из раствора борогидрида [436].

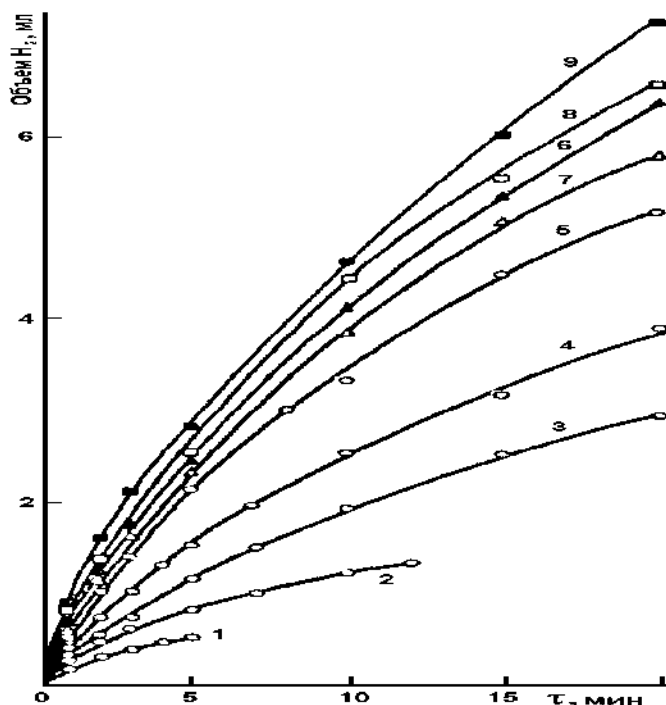


Рис. 9.3. Кинетические кривые разложения ВН_4^- на родие. Температура 60°C , щелочность раствора – 1N NaOH , объем раствора – 100 мл , количество катализатора – 5 мг (650 см^2). Начальная концентрация $[\text{ВН}_4^-]_0$: 1 – $0,00525$; 2 – $0,01050$; 3 – $0,0225$; 4 – $0,0345$; 5 – $0,0530$; 6 – $0,0765$; 7 – $0,0960$; 8 – $0,1210$; 9 – $0,1533\text{ М}$.

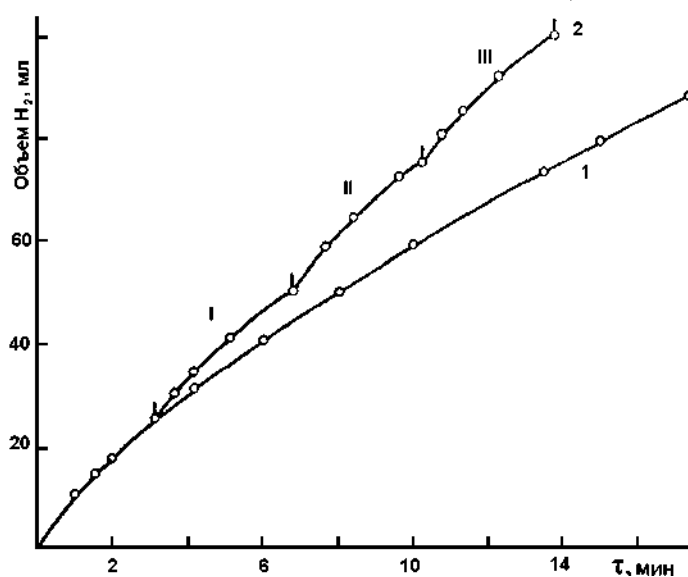


Рис. 9.4. Кинетика разложения ВН_4^- ($0,06\text{ М}$) на «состаренной» платине. (1) непрерывное разложение. (2) после выделения каждые 25 см^3 водорода платина в течение $20\text{-}30\text{ мин}$ выдерживалась на воздухе или в $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ при потенциале выде-

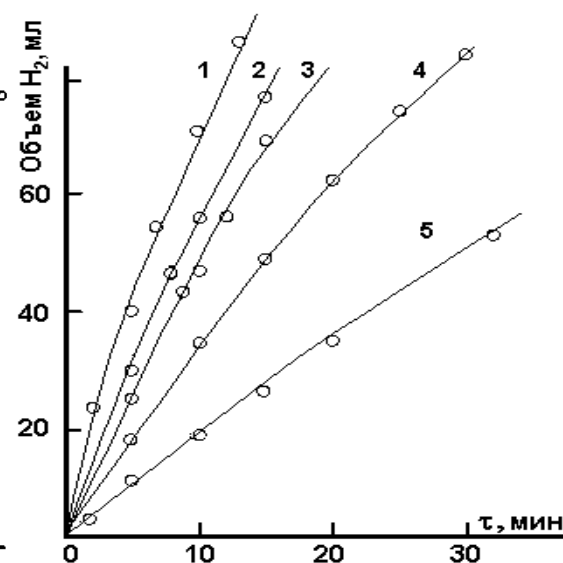


Рис. 9.5. Кинетика разложения ВН_4^- на платине в растворах различной щелочности. Начальная концентрация $[\text{ВН}_4^-]_0 = 0,0372\text{ М}$, $t = 30^\circ\text{C}$. $[\text{NaOH}]$, М : 1 – $0,1$; 2 – $0,5$; 3 – $1,0$; 4 – $2,0$; 5 – $4,0$.

ления O_2 .

Металлический палладиевый порошок, получаемый в водной среде восстановлением хлорида палладия (II) борогидридом натрия, характеризуется различной активностью в зависимости от условий восстановления, от наличия в нем бора. Чистый порошок палладия, не содержащий бора, получают из растворов $PdCl_2$ при $pH \geq 10$ восстановлением палладия (II) борогидрид-ионом [437]. Было установлено, что при непосредственном введении в раствор борогидрида порошка палладия последний плохо диспергируется, наблюдаются сильный местный разогрев раствора и воспламенение выделяющегося водорода. Предлагается [437] следующий метод подготовки проб для получения H_2 . Взвешенную полиэтиленовую лодочку, в которой содержится определенное количество порошка палладия, и содержимое колбы перемешивают в течение 60 мин с помощью магнитной мешалки при температуре опыта. В другую колбу помещают раствор борогидрида натрия (в 1M NaOH), термостатируют и после достижения необходимой температуры вливают в суспензию порошка палладия; систему герметизируют и начинают отсчет количества выделяющегося водорода.

Зависимость скорости выделения водорода, образующегося в процессе каталитического гидролиза борогидрид- иона на палладии (рис. 9.6), является типичной для опытов при температуре в интервале 20-70°C. Скорость разложения BH_4^- возрастает с увеличением температуры и количества катализатора и не зависит от концентрации гидроксида (0,5-4,0M NaOH).

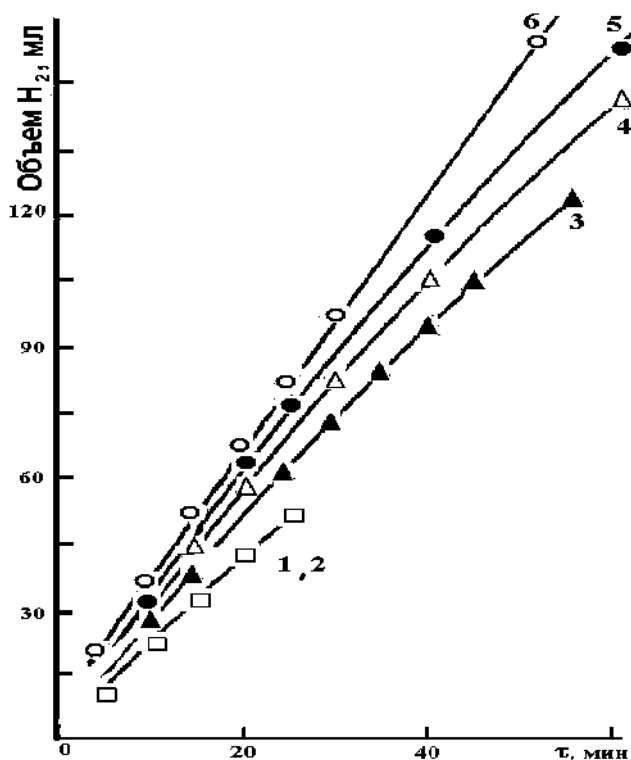


Рис. 9.6. Кинетика разложения BH_4^- на палладие при 40°C . Начальная концентрация BH_4^- (М): 1 – 0,00087; 2 – 0,0113; 3 – 0,0344; 4 – 0,0506; 5 – 0,1159; 6 – 0,4015. Щелочность среды – 1 N NaOH, объем раствора – 100 cm^3 , количество Pd – 50 мг (17000 cm^2).

Попытки применить рутениевый катализатор, полученный при помощи борогидрида натрия из перрутената, для каталитического разложения NaBH_4 не были успешны [438]. Поэтому авторы рекомендуют использовать продажный металлический порошок рутения. Скорость выделения водорода при гидролизе борогидрид-иона на Ru в значительной степени зависит от щелочности среды (рис. 9.7). Температурный коэффициент реакции в интервале $30\text{--}70^\circ\text{C}$ равен 1.42. С увеличением концентрации восстановителя и количества катализатора скорость гидролиза возрастает.

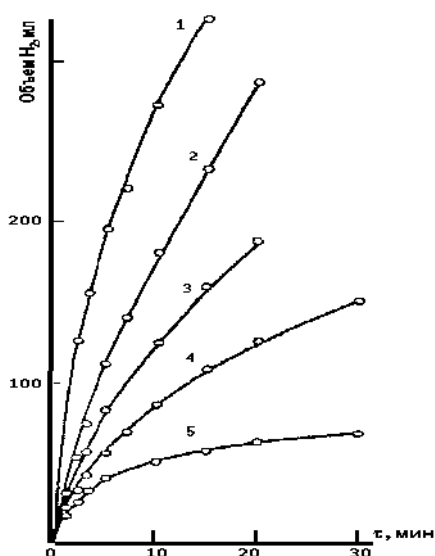


Рис. 9.7 Кинетические кривые разложения BH_4^- на рутение в растворах различной щелочности. Начальная концентрация BH_4^- – 0,05 М, $t^\circ = 60^\circ$, количество Ru на 100 мл раствора – 100 мг (300 cm^2). [NaOH] N: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0; 5 – 4,0.

Получение катализаторов различных процессов

При восстановлении борогидридом натрия соединений металлов VIII группы периодической системы [429, 431- 451] образуются мелкодисперсные осадки, которые являются активными катализаторами гидролиза BH_4^- -аниона, жидкофазного низкотемпературного гидрирования [440-443, 448, 449, 452], а также восстановления органических соединений [451]. Они обладают более высокой активностью, чем металлические катализаторы в виде черней или катализаторы Адамса. Метод их приготовления не требует особо строгого соблюдения температурных условий и соотношения концентраций реагирующих компонентов.

Для каталитического гидрирования приходится использовать баллоны с водородом под давлением, что представляет значительную опасность, поэтому реакции проводят в специально предназначенном для этого помещении. Известны случаи воспламенения растворителя, если работы проводились не в атмосфере инертного газа. Эти затруднения устраняются, если для гидрирования использовать простейшую аппаратуру и методику, предложенную в работах [441, 442, 448, 449].

Для каталитического гидрирования применяется высокоактивный катализатор, который готовится из солей платиновых металлов или никеля и борогидрида натрия *in situ*. Платиновые, палладиевые и родиевые катализаторы образуются в виде металлов, если и содержащих бор, то следовые примеси [453, 454]. Эти катализаторы в 4-8 раз более активны, чем катализатор Адамса (PtO_2), поэтому имеется возможность не применять сложный способ гидрирования под давлением. Никелевый катализатор представляет собой смесь металлического никеля и бора. Состав их колеблется от $3\text{Ni}\cdot\text{B}$ до $2\text{Ni}\cdot\text{B}$ [439, 440, 445-449, 452, 454-458]. Они более активны, чем никель Ренея [459].

Аппарат для гидрирования состоит из двух колб Эрленмейера с магнитными мешалками. В одной колбе получают H_2 по реакции борогидрида натрия с кислотой. Водород поступает в другую колбу, в

которой предварительно в атмосфере инертного газа получают катализатор. В качестве исходных веществ применяют хлорид, сульфат или ацетат никеля, хлориды платиновых металлов, либо платинахлористоводородную кислоту. Восстанавливаемое вещество вводится при помощи шприца через резиновую пробку. В большинстве случаев гидрирование проводят в водно-спиртовых растворах.

Можно также получить катализатор по методике, предложенной в работе [452]. 10%-ный водный раствор борогидрида натрия добавляют при перемешивании в течение 20 мин к 5%-ному водному раствору хлорида никеля. Температура в реакционной смеси повышается до $\sim 40^{\circ}\text{C}$, а pH достигает значения 10. Когда весь никель выпадает в осадок, раствор над осадком становится прозрачным и бесцветным. Промытый водой без доступа воздуха катализатор хранят в 100%-ном этаноле. Он не пирофорен, диамагнитен в отличие от никеля Ренея.

Полученные описанными выше способами катализаторы применяются для гидрирования 1-октена, циклогексана, бензена, 4-винилциклогексана и др. [441-443, 448, 449], фурфурола, бензонитрила, сафрола [452].

В табл. 9.6 – 9.9 и на рис. 9.8 и 9.9 приведены некоторые результаты исследования каталитического гидрирования органических веществ.

Таблица 9.6

Гидрирование 1-октена [443]

Исходная соль	Катализатор*	Время гидрирования, мин	
		на 50%	на 100%
RuCl_3	RuCl_3	70	170
RhCl_3	Rh	7	20
PdCl_2	Pd	16	90
OsO_4	OsO_2	45	110
IrCl_4	IrCl_3 , Ir	32	80
H_2PtCl_4	Pt	9	17
PtO_2	Pt	14	27

*Примечания: 1. Катализаторы готовятся из солей и борогидрида натрия in situ. 2. Концентрация солей 0.2мМ, 1-октена 40 мМ.

Таблица 9.7

Гидрирование олефинов на платине [443]

Олефин	Время полного гидрирования, мин	Олефин	Время полного гидрирования, мин
1-Октен	10	4-Винил-циклогексен	12,5
2-Октен	14	3-Гексен	14
2,4,4-Триметил-1-пентен	18	Циклооктен	88
Циклогексен	15	Бензен	60*

* Гидрируется лишь на 16%.

Таблица 9.8

Скорость гидрирования олефинов при 25°C в этаноле [449]

Олефин	Время (мин) гидрирования на 50%	
	никель Ренея	«борид» никеля
Сафрол	6	6
1-Октен	8	6
Циклопентен	12	8
Циклогексен	21	12
Циклооктен	32	12

Примечание. Концентрация олефина 40 мМ, катализаторов – 5,0 мМ.

Таблица 9.9

Изомеризация 1-пентена в ходе его гидрирования при атмосферном давлении [449]

Процент гидрирования	Концентрация, мМ			
	1-пентен	цис-2-пентен	транс-2-пентен	н-пентен
	Никель Ренея			
0	40	0	0	0
25	24,8	4,0	1,6	9,2
50	10,4	8,0	1,2	20,4
75	0	7,2	2,4	30,4
100	0	0	0	40

Окончание табл. 9.9

	«Борид» никеля			
0	40	0	0	0
25	28,7	1,2	0,4	9,7
50	16,6	2,0	0,8	20,6
75	4,4	3,3	1,7	30,6
100	0	0	0	0

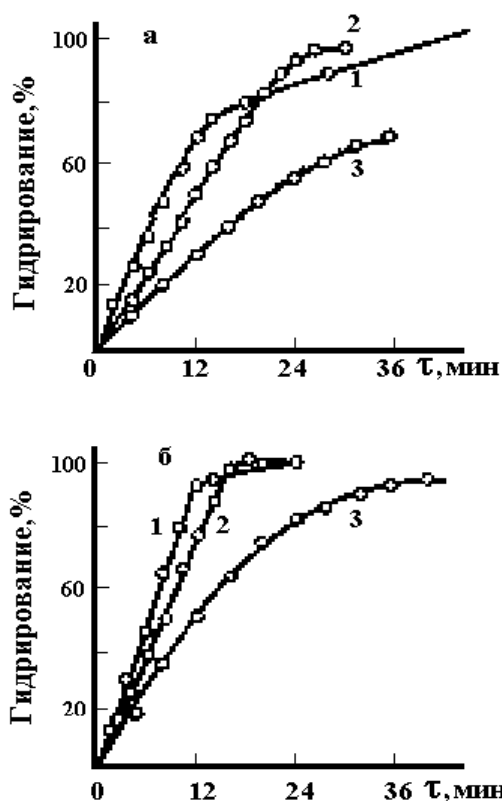


Рис. 9.8. Скорость гидрирования при атмосферном давлении и 25°C 40 мМ 1-октена (1), циклопентена (2) и циклогексена (3) на никеле Ренея (а) и «бориде» никеля (б).

Как видно «боридные» катализаторы действительно активнее никеля Ренея.

«Борогидридные» катализаторы также способны катализировать процессы изомеризации, например фурфуролдиоксима [452], на 80% при 100°C в течение 1 ч.

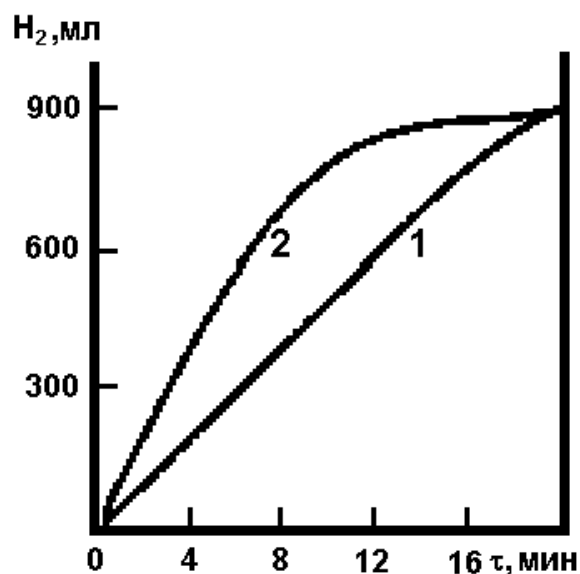
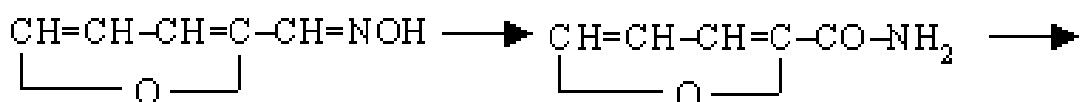


Рис. 9.9. Скорость гидрирования сафрола при 0°C и атмосферном давлении на никеле Ренея (1) и «бориде» никеля (2).



При комнатной температуре выход изомера достигает 90% к концу недели. Результаты изучения изомеризации 1-пентена в ходе процесса его гидрирования при 25°C в этаноле приведены в табл. 9.9.

При взаимодействии солей никеля с борогидридом натрия в присутствии солей хрома, молибдена, вольфрама, ванадия и др. образуются сложные катализаторы [452], активность которых в ряде случаев также оказывается выше активности никеля Реня. Исследования показали, что аналогичные результаты получаются при замене никеля на кобальт [460]. Активность кобальтового катализатора растет в присутствии активаторов – солей хрома (III), молибдена (VI) и вольфрама (VI).

Никелевый катализатор получают в водной или водно-спиртовой среде с помощью NaBH_4 [461], а затем его подвергают термообработке в инертной атмосфере при 250-600°C в течение 4-6 ч. При гидрировании на таком образце катализатора скорость поглощения водорода достигает, например, 1-пентена – 36 мл/мин, 1-гексана – 30 мл/мин.

Металлические катализаторы, полученные восстановлением борогидридом натрия в водных растворах суспензий оксидов железа, кобальта, никеля, платиновых металлов, а также их растворимых солей, использованы в реакциях изотопного обмена водорода [462] на примере бензола, этилбензола, гексана и циклогексана. Максимальный процент дейтерирования достигает соответственно значений 50,0; 37,5; 25,6; 45,5.

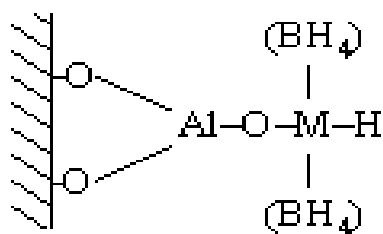
Каталитическими свойствами в реакциях гидрирования обладает также оксид рения (III), получаемый по реакции перренат-иона с борогидридом натрия в уксуснокислой среде в атмосфере азота [463]. Однако в дальнейших исследованиях других ученых было показано, что фактически образуется не оксид рения (III), а диоксид рения [464], или как полагают авторы работы [465], диоксид в смеси с ме-

таллическим рением. Поэтому вопрос о точном составе продукта реакции борогидрида натрия с перренатом еще нельзя считать окончательно решенным. Но несомненно одно: вещество проявляет каталитические свойства и с успехом может быть использовано для гидрирования органических соединений.

При взаимодействии хлорида никеля и трис- (пиридин) родийхлорида с борогидридом натрия в диметилформаиде (ДМФА) [466, 467] или в диметилацетаиде (ДМА) [468] образуются комплексы $\text{Ni}(0)\text{--ДМА--BH}_4^-$; $\text{Ni}(0)\text{--ДМФА--BH}_4^-$ (состав точно не определен) и $\text{Ru}_2(\text{ДМФА})\text{RhCl}_2\text{BH}_4$. Реакции проводят при комнатной температуре в атмосфере инертного газа. Эти вещества проявляют каталитическую активность и могут применяться в гомогенных реакциях гидрирования [466-468] и изомеризации [467] непредельных соединений.

Борогидриды титана, ванадия или бориды металлов, применены как катализаторы конверсии смазочного мазута [469] при 225-500°C и давлении 35-350 атм.

В последние годы стали применять катализаторы, полученные нанесением их на поверхность какого-либо носителя. Так, каталитическую активность проявляют никельсодержащие цеолиты после восстановления борогидридом натрия [470], поверхностные соединения, полученные нанесением борогидридом циркония на оксиды [471] или борогидридом титана [472] либо борогидридом урана [343] (табл. 9.10). В качестве носителей использовались SiO_2 и Al_2O_3 , на поверхности которых образуются активные центры типа



Эти катализаторы применяются для полимеризации олефинов. Их активность зависит от температуры их последующего прогрева в вакууме (рис. 9.10 [472]), (табл. 9.10) [343, 472].

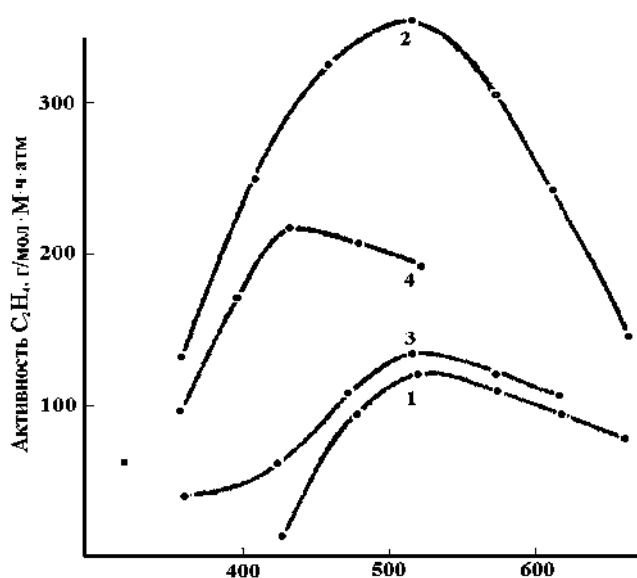


Рис. 9.10. Активность $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4/\text{SiO}_2$ (1), $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2), $\text{U}(\text{BH}_4)_4/\text{SiO}_2$ (3), $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4) в зависимости от температуры нагревания в вакууме (SiO_2 и Al_2O_3 были дегидроксилированы при 675 К для (3) при 973 К).

Таблица 9.10

Полимеризация этилена в присутствии катализаторов [343]

N п/п	Катализатор*	Содержание металла, моль/г	Активность	
			г·Кат. ч	Ммоль·М·ч·атм
1	$\text{Ti}(\text{BH}_4)_3/\text{SiO}_2$	0,34	80	45
2	$\text{Ti}(\text{BH}_4)_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,24	300	230
3	$\text{Zr}(\text{BH}_4)_4/\text{SiO}_2$	0,38	630	300
4	$\text{Zr}(\text{BH}_4)_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,28	1200	800
5	$\text{Hf}(\text{BH}_4)_4/\text{SiO}_2$	0,38	200	95
6	$\text{Hf}(\text{BH}_4)_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	0,28	430	280
7	$\text{U}(\text{BH}_4)_4/\text{SiO}_2$	0,25	180	130

(*) – SiO_2 и Al_2O_3 дегидроксилированы: 1, 2 – при 723 К; 3–7 при 973 К.

Катализаторы приготовлены активацией нагреванием в вакууме в течение 30 мин при 423 К для 1, 2; при 523 К для 3-5; при 493 К для 7. Условия полимеризации: 353 К, давление этилена 5,5 атмосферы.

Интересный катализатор был получен и описан в работе [473]. Каолиновые кольца диаметром 10 мм помещали в раствор, содержащий тетрахловопалладат (II)-ион, а затем после отделения от раствора заливали щелочным раствором NaBH_4 . Борогидрид натрия восстанавливает $\text{Pd}(\text{II})$, адсорбированный на поверхности колец, до $\text{Pd}(0)$. Активность катализатора характеризовали количеством окисленного за 1 ч водорода (табл. 9.11).

Таблица 9.11

Зависимость активности палладиевого катализатора от различных факторов [473]

C_{Pd} в 1М HCl, г/л	Время насыщения колец, ч	[NaBH ₄], мМ	[NaOH], М	Время вос- становле- ния, мин	C_{Pd} в ка- тализа- торе, %	Объем окис- ленного Н ₂ , л/час
3,6	12	5	1,0	40	0,109	84
3,6	12	5	1,0	33	0,179	120
7,2	6	10	0,5	30	0,274	273
7,2	12	10	1,0	55	0,425	280
14,4	6	20	0,5	35	0,649	275
14,4	12	20	1,0	53	0,673	270
14,4	6	20	1,0	62	0,866	280

Примечание. Активность катализаторов, полученных формиатным методом, составляет 250-290 л/час при содержании Pd ~0,8-1,1%.

Исследовано восстановление никеля (II) [468], нанесенного на метилсилоксан водным раствором борогидрида натрия, а также в среде диглима. Применение данного восстановителя обусловлено тем, что можно быстро и количественно при комнатной температуре получать на поверхности сорбента металлический никель (содержащий бор), проявляющий каталитическую активность в реакциях гидрирования непредельных углеводородов. Это объясняется высокой дисперсностью катализатора, а также возможностью участия в катализе реакционноспособных связей В – Н. Одновременно борсодержащий металл обладает значительной каталитической активностью в отношении гидролиза BH_4^- - и $B_3H_8^-$ -анионов, в результате которого выделяется чистый газообразный водород. В щелочных растворах (0,1-1,0М NaOH) борогидрид-ион устойчив в течение 2-3 месяцев, а триборогидрид-ион – в течение, по крайней мере, года. В присутствии синтезированного катализатора борогидриды гидролизуются на 50% за 10-30 мин.

Получение активных зольей, взвесей, порошков элементов и их соединений

Исследование восстановления комплексов серебра, гидросульфита, селенита, ванадата, молибдата, вольфрамата, перрената, тетраоксидов осмия и рутения и др. [473, 475-480], изучение природы продуктов реакций показало, что в зависимости от условий проведения процессов возможно образование соединений не только с различной степенью окисления элементов, но также одних и тех же соединений, обладающих различными свойствами, главным образом, различной степенью дисперсности и химической активностью. Это открывает возможность применения NaBH_4 (KBH_4) для получения зольей диоксидов рения, осмия и рутения, проявляющих каталитические свойства, зольей металлов – серебра, олова, меди, платины, палладия, родия, золя серы, селена, теллура и пр.

Если исходные вещества (анионы-окислители и борогидрид) с заметной скоростью реагируют друг с другом лишь в растворах с $\text{pH} < 12$, то, как правило, образуются золи оксидов металлов. Оптимальный интервал pH золеобразования 8-10. Если окислитель может восстанавливаться в более щелочной среде, то наиболее устойчивые золи металлов или их оксидов образуются в растворах с $\text{pH} \geq 14$ (платина, палладий, родий, золото, серебро, диоксиды осмия, рутения, рения).

Наиболее устойчивые золи благородных металлов образуются при взаимодействии NaBH_4 с солями платины, палладия и родия в неводной среде, в частности, в диметилформамиде [487].

Получение активных зольей и взвесей элементов и их оксидов

Для приготовления зольей металлов довольно широкое распространение получил метод конденсации с помощью химических реакций окисления-восстановления. Наиболее удобными для работы [475, 476] являются борогидриды натрия и калия. В качестве защитного коллоида применялась желатина с $\text{pH} \sim 9$, концентрация которой в растворе создавалась равной 5%. Опыты проводили при 40°C .

При восстановлении простых ионов металлов образуются золи, обладающие высокой степенью дисперсности и однородности [475]. В случае восстановления комплексных ионов, например $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PdCl}_6]^{4-}$, с ростом устойчивости соединения наблюдается понижение степени однородности золя, а также изменение морфологии коллоидных частиц.

Синтезированные по борогидридному методу золи обладают большой химической активностью. Так, золь таллия очень быстро окисляется кислородом, даже еще находясь в реакторе. Предложено использовать этот факт для определения кислорода. Также довольно энергично окисляются золи «боридов» железа, кобальта, никеля, коллоидные медь, иридий. Коллоидное серебро интенсивно растворяется в присутствии тиосульфата натрия, что связано с высокой дисперсностью серебра. Защитное действие желатины в реакции восстановления нитрата серебра борогидрид-ионом зависит от природы желатины [476]. Независимость дисперсности от изменения ряда факторов (температура, концентрация восстановителя, наличия зародышной фазы) является значительным преимуществом данного метода синтеза золя.

При проведении реакции [418] борогидрида натрия с арсенит-анионом в водной среде в присутствии желатины образование золей элементарного мышьяка происходит в широком интервале pH. В щелочной среде ($\text{pH} \geq 9$) образуются высокодисперсные, а в кислых растворах ($\text{pH} \leq 5$) грубодисперсные золи. Повышение температуры процесса и отсутствие защитного коллоида усиливают появление последних.

В кислой среде ($\text{pH} \leq 4.5$) восстановление гидросульфит-иона борогидридом натрия идет до элементарной серы [477]. Кинетическая кривая золеобразования характеризуется индукционным периодом, величина которого при увеличении концентрации HSO_3^- уменьшается, а с ростом pH увеличивается. Золи серы высокодисперсны и довольно однородны, обладают высокой химической активностью, например, разрушаются в течение 1,5-2,0 ч вследствие окисления

коллоидной серы растворенным в воде кислородом до сульфата.

Можно получить золь селена по реакции борогидрида натрия с селенит- ионом в растворах с рН 5,0-11,4 [478]. В растворах с рН ≤ 5 образуется также селеноводород, а золь селена укрупняется и разрушается. При рН $\geq 11,4$ реакция практически не идет.

При проведении реакции теллурита калия с борогидрид- ионом в боратных буферных растворах с рН 8-11 при комнатной температуре получают золи теллура различной природы в зависимости от кислотности среды, концентрации восстановителя и времени протекания процесса [479]. В качестве исходного вещества можно использовать теллурат калия [480]. В процессе реакции TeO_2 с KBH_4 в растворах с рН > 7 также образуется золь теллура [481, 482].

Спектрофотометрическое изучение золеобразования элементарного теллура проводили при комнатной температуре в боратных буферных растворах в интервале рН 9-12. Результаты представлены на рис. 9.11-9.16. Анализ спектров позволяет сделать следующие выводы [473].

При недостатке восстановителя образуются желтые высокодисперсные золи (рис. 9.11 и 9.12, 280-300 нм, плечо), которые с течением времени укрупняются в отсутствие желатины, приобретают розоватый оттенок (появление поглощения 470-480 нм, плечо). При избытке борогидрида калия (рис. 9.13, кр. 5, 6) сразу образуются золи сиреневого цвета, имеющие широкие полосы поглощения в области 270-330 нм, а также – 417-550 нм, что свидетельствует об образовании более укрупненных золь. В присутствии желатины золи образуются коричневые ($\lambda_{\text{max}} = 280\text{-}290\text{ нм}$) природа их во времени не меняется (рис. 9.13, кр. 1-4, 7-9). Не зависит она также от рН (в интервале 9-11) и концентрации восстановителя. Увеличение значений оптической плотности во времени лишь свидетельствует о продолжении реакции Te (IV) с BH_4^- . При более высоких значениях рН (11-12) реакция золеобразования замедляется. Образующаяся вначале желтая золь (280-290 нм, плечо, рис. 9.14, 9.15) с течением времени переходит в сиреневую (появление поглощения при $\lambda_{\text{max}} = 500\text{-}550\text{ нм}$).

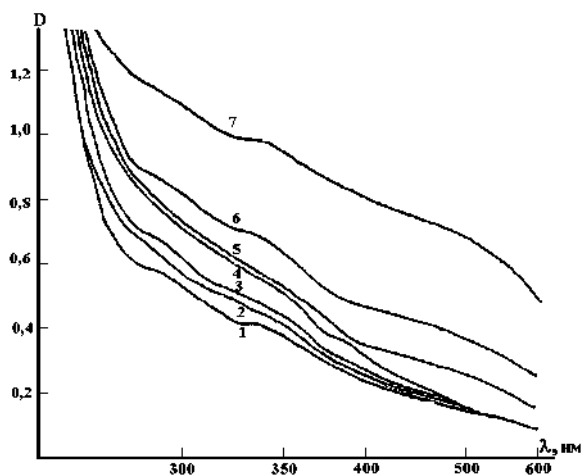


Рис. 9.11. Электронные спектры поглощения золей теллура. $C_{\text{Te(IV)}} = 9 \cdot 10^{-3}$ М. $C_{\text{КВН}_4} = 7,8 \cdot 10^{-4}$ М. $C_{\text{жел.}} = 0$. рН 10,48. Время реакции, мин: 1 – 1,5; 2 – 6,0; 3 – 12,0; 4 – 22,0; 5 – 32; 6 – 49; 7 – 59.

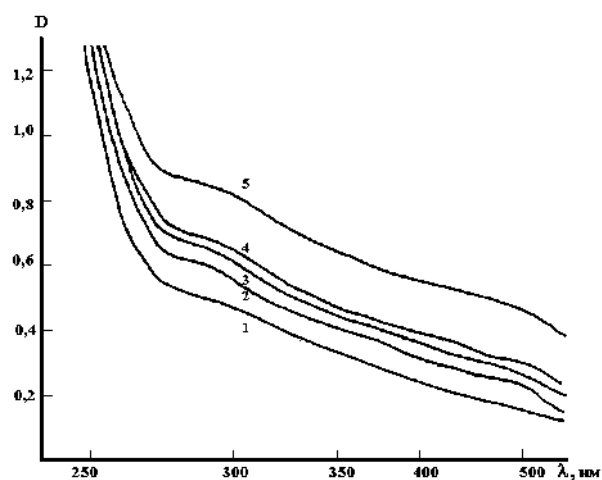


Рис. 9.12. Электронные спектры поглощения золей теллура. $C_{\text{Te}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М. $C_{\text{КВН}_4} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ М. $C_{\text{жел.}} = 0$. рН 10,45. Время реакции, мин: 1 – 0,6; 2 – 5; 3 – 11; 4 – 15; 5 – 40.

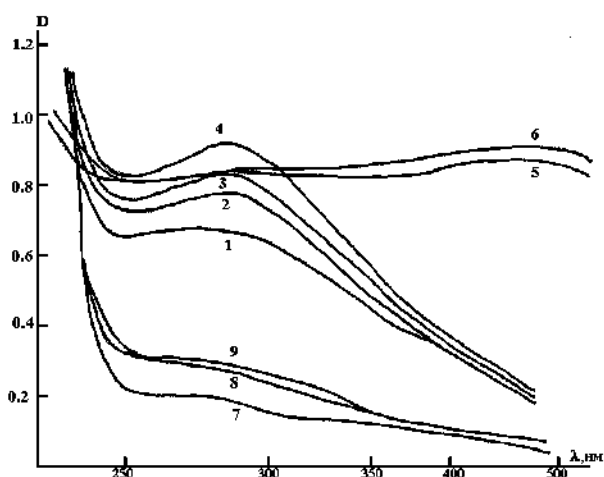


Рис. 9.13. Электронные спектры поглощения золей Те в растворах с рН 10,45 (1-4); 10,55 (5, 6); 9,05 (7-9). $C_{\text{Te(IV)}} \cdot 10^4$, М: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – 2,0; 7, 8, 9 – 3,0. $C_{\text{КВН}_4} \cdot 10^3$, М: 1, 2, 3, 4, 5, 6 – 7,0; 7, 8, 9 – 0,56. $C_{\text{жел}} = 0,1\%$ (1-4, 7-9); 0 (5, 6).

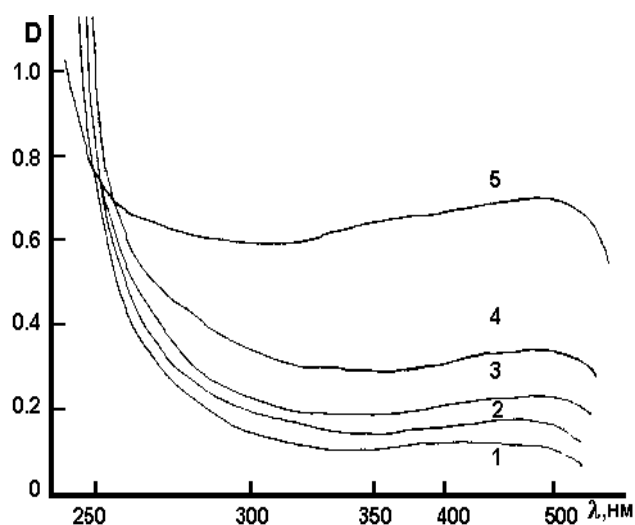


Рис. 9.14. Электронные спектры поглощения золей теллура. рН 12,05. $C_{\text{Te}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М. $C_{\text{КВН}_4} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ М. $C_{\text{жел}} = 0\%$. Время, ч: 1 – 2 мин; 2 – 3,5; 3 – 3,7; 4 – 4,0; 5 – 4,1; 6 – 24.

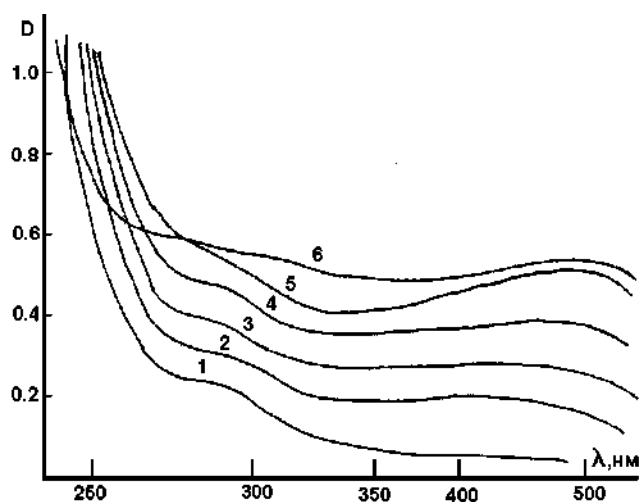


Рис. 9.15. Электронные спектры поглощения золей теллура. рН 12,05. $C_{\text{Te}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М. $C_{\text{КВН}_4} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ М. $C_{\text{жел}} = 0,1\%$. Время, ч: 1 – 2 мин; 2 – 3,5; 3 – 3,7; 4 – 4,0; 5 – 4,1; 6 – 24.

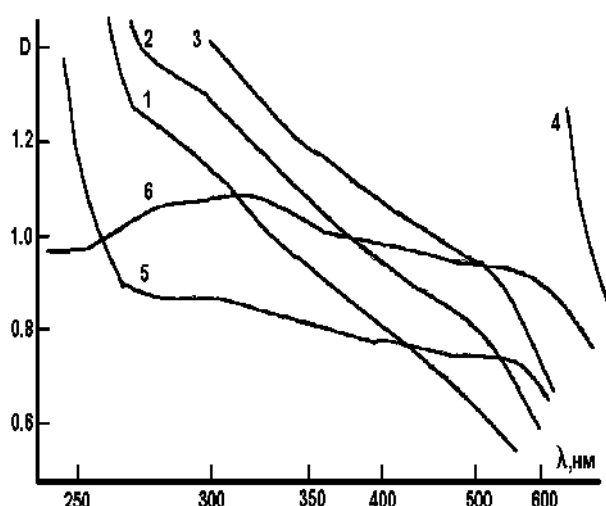


Рис. 9.16. Электронные спектры поглощения золей теллура. рН 9,92. $C_{\text{Te}} = 5 \cdot 10^{-3}$ М (1-5). $C_{\text{Te}} = 2,0 \cdot 10^{-4}$ М (6) $C_{\text{жел}} = 0,1\%$. Время, ч: 1 – 2 мин; 2 – 3,5; 3 – 3,7; 4 – 4,0; 5 – 4,1; 6 – 24. $C_{\text{КВН}_4} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ М (1-5); $7 \cdot 10^{-3}$ М (6). 5 – №4, разбавлен в 2 раза.

При $\text{pH} < 10$ независимо от концентрации КВН_4 сразу образуется сиреневая золь, которая не меняет свою природу во времени (рис. 9.16). Влияние температуры на процесс золеобразования теллура не изучалось, так как золи при нагревании быстро разрушаются.

Весьма активные золи или взвеси диоксида рения получают при взаимодействии перрената натрия с борогидридом натрия в растворах с pH 6,5-9,5 при 20°C [483]. При pH боратного буферного раствора 6,55, когда процесс образования диоксида рения происходит быстро, образуются мелкаячеистые агрегаты, имеющие неоднородный точечный характер. При pH 9,3 реакция идет во времени, и по данным электронографии получают четкие цепочечные агрегаты. Благодаря сравнительно высокой степени дисперсности, взвеси диоксида рения, устойчивые в водных растворах в течение нескольких часов, проявляют значительную восстановительную активность (таблице 9.12) [484]. Предлагается следующая методика получения активного диоксида рения.

Таблица 9.12

Результаты исследования восстановительных свойств диоксида рения

[484]

Окисли- тель	Кислот- ность	Продукты вос- становления	Примечание
Cl ₂ ,	pH~7	Cl ⁻	Реакция идет быстро
ClO ⁻	3N H ₂ SO ₄	Cl ⁻	Реакция идет быстро
Br ₂ , BrO ⁻	pH~7	Br ⁻	Реакция идет быстро
I ₂ , IO ⁻	pH~7	I ⁻	Реакция идет быстро
H ₂ O ₂	Аммиач- ная среда	H ₂ O	Реакция идет быстро
KMnO ₄	pH~7	Mn (IV)	Реакция идет быстро
	3N H ₂ SO ₄	Mn (II)	Реакция идет быстро
	1N NaOH	Mn (VI, IV)	Реакция идет быстро
K ₂ Cr ₂ O ₇	3N H ₂ SO ₄	Cr (III)	Реакция идет во времени
K ₂ CrO ₄	1N NaOH	Cr(OH) ₃	Реакция идет быстро
Na ₂ S ₂ O ₃	pH~7	SO ₃ ²⁻	Реакция идет при нагревании
HNO ₃	(конц.)	NO	Реакция идет быстро
KIO ₄	pH~7	I ⁻	Реакция идет быстро
	3N H ₂ SO ₄	I ⁻	Реакция идет быстро
KIO ₃	3N H ₂ SO ₄	I ⁻	Реакция идет быстро
KBrO ₃	3N H ₂ SO ₄	Br ⁻	Реакция идет быстро
KClO ₃	3N H ₂ SO ₄	Cl ⁻	Реакция идет при 100 °С
	pH~7	—	Реакция не идет
	1N NaOH	—	Реакция не идет
KH ₂ SbO ₄	3N H ₂ SO ₄	Sb (III)	Реакция идет при 100°С
KNO ₂	pH~7	—	Реакция не идет
KClO ₄	pH~7	—	Реакция не идет
KNO ₂	3N H ₂ SO ₄	NO	Реакция идет быстро
CrCl ₃	pH~7	Cr (III)	Окислитель кристаллический. Быстро

Окончание табл. 9.12

FeCl ₃	pH~7	Fe (II)	Реакция идет медленно
Ce(IV)	pH~7	Ce (III)	Реакция идет при 100°C
	3N H ₂ SO ₄	Ce (III)	Реакция идет при 100°C
(NH ₄) ₂ MoO ₄	pH~7	–	Реакция не идет
(NH ₄) ₂ MoO ₄	3N H ₂ SO ₄	Молибденовая синь	Реакция идет быстро
Na ₂ WO ₄	pH~7	–	Реакция не идет
	3N H ₂ SO ₄	W (V)	Реакция идет быстро
NaVO ₃	pH~7	–	Реакция не идет
	3N H ₂ SO ₄	V (III)	Реакция идет быстро
VOSO ₄	pH~3	V (III)	Реакция ускоряется при нагревании
H ₂ SeO ₃	pH~1	Se	Реакция идет быстро
	3N H ₂ SO ₄	Se	Реакция идет быстро
	1N NaOH	Se	Реакция идет быстро
CuSO ₄	pH~7	Cu	Реакция ускоряется при нагревании
Hg(NO ₃) ₂	pH~7	Hg (I)	Реакция идет при 100°C
	3N H ₂ SO ₄	Hg (I)	Реакция идет быстро
K ₃ Fe(CN) ₆	pH~7	K ₄ Fe(CN) ₆	Реакция идет быстро

К раствору перрената натрия в боратном буферном растворе с pH 9,3-9,5 добавляют твердый борогидрид натрия. Полученную смесь перемешивают при 20°C в течение 20 мин. Для разложения непрореагировавшего восстановителя приливают по каплям разбавленную соляную кислоту. Свежеприготовленную взвесь используют в катализе или для проведения тех или иных окислительно-восстановительных реакций. Некоторые из полученных результатов представлены в табл. 12. Очевидно, ReO₂ может быть использован в ряде случаев как селективный восстановитель. При изучении реакций платины (IV), палладия (II) и родия (III) с борогидридом натрия в диметилформамиде найдены условия получения высокодисперсных золей платиновых

металлов [485, 486]. При концентрации реагирующих веществ, меньшей 0,01М, образуются золи, устойчивые, по крайней мере, в течение 8 мес. [487]. Наиболее оптимальным условием золеобразования в водной среде является, как правило, интервал рН 6-11 (теллур, диоксид рения), если анионы-окислители и комплексные гидриды бора — щелочных металлов MBH_4 или триборогидриды с заметной скоростью реагируют в растворах с $\text{pH} \leq 12$.

В том случае, когда окислители способны восстанавливаться также в сильнощелочной среде, то устойчивые золи металлов и их оксидов образуются в растворах с $\text{pH} \geq 14$ (платина, палладий, родий, золото, серебро, диоксиды осмия и рутения). Наиболее стабильными (до 8-10 месяцев) являются дисперсные системы благородных металлов, образующиеся при взаимодействии BH_4^- с их солями или кислотами в неводной среде, в частности, в диметилформамиде. Синтезированные системы проявляют высокую восстановительную активность по отношению к ряду как неорганических веществ, так и органических.

Получение активных порошков элементов и их соединений

Весьма высокую каталитическую и восстановительную активность проявляют порошки железа, кобальта и никеля, содержащие бор. Они применяются в ряде окислительно-восстановительных реакций, используемых в химическом анализе, а также для концентрирования платиновых металлов [488, 489].

Было найдено, что малые количества нитрат- иона легко восстанавливаются до аммиака действием «боридов» [490], получаемых по методике, предложенной в работе [491]. «Борид» никеля использован как восстановитель железа (III) в целях его количественного определения [492].

Каталитические свойства проявляют «бориды» в реакции иридия (III) с борогидридом натрия: восстановление иридия до металла происходит из щелочных растворов с рН 8-10 в течение 20-30 минут при 60-70°C. Без катализатора реакция проходит в течение несколь-

ких часов при 100°C [493].

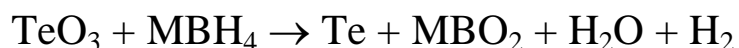
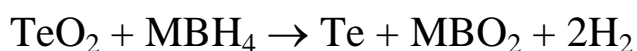
К числу важных проблем современной химии относится получение порошков чистых тугоплавких металлов и их боридов. Для указанных целей могут быть использованы борогидриды щелочных металлов.

Разработаны условия и предложены методы получения порошков хрома [494, 495], молибдена и вольфрама [494, 496] при нагревании их оксидов с борогидридами в отсутствие растворителя. Показано, что температура начала реакции зависит от природы щелочного металла и увеличивается в ряду Li – Cs от 250 до 430°C.

Нагревание до 550°C смесей солей кислородсодержащих кислот или оксидов металлов подгруппы хрома с борогидридами щелочных металлов при мольном отношении реагентов 1.5 приводит к получению металла с количественным выходом [497]. В металлических порошках содержание примесей не превышает нескольких десятых долей процента.

Продуктом восстановления хлорида вольфрама (VI) при нагревании с борогидридом калия до 800°C является β -W [497].

Процесс восстановления Te (VI, IV) борогидридом калия можно положить в основу нового способа получения элементного теллура [473, 481, 482]. Преимущества предложенного метода следующие: реакции Te (VI, IV) с KBH_4 можно проводить в широком диапазоне pH. В кислых растворах ($\text{pH} < 1$) реакция проходит практически мгновенно на холоду. В растворах с pH 1-7 Te (IV) образует белый осадок диоксида, TeO_2 . Но, тем не менее, борогидрид, реагируя с последним, а также с TeO_3 (взвесь в H_2O), восстанавливает Te (VI, IV) до Te на холоду в течение 30-40 секунд практически нацело. И, наконец, в щелочной среде (pH 7-10) при 2-3-кратном избытке восстановителя элементный теллур образуется за 30-40 минут. Осадок Te получается удобным для фильтрования и промывания. Взаимодействие TeO_3 и TeO_2 (взвеси в воде) с BH_4^- происходит по следующим уравнениям (с учетом гидролиза BH_4^-):



Таким образом, для получения теллура из его оксидов весовое соотношение реагирующих веществ должно быть равным 1:1. В таблице 9.13 представлены результаты изучения восстановления Te (VI, IV) борогидридом калия в различных условиях среды. Как очевидно, в кислых растворах выход продукта реакции ниже, что можно объяснить частичным образованием теллурида водорода (~2-3%).

Таблица 9.13

Получение элементарного теллура [473]

Исходное вещество	Среда	pH	Содержание Te, г		Выход Te, % от исходного
			в веществе	в осадке	
K ₂ TeO ₃	HCl (H ₂ SO ₄)	0,5	0,1000	0,0971	97,10
	NaOH (Na ₂ B ₄ O ₇)	9,5	0,1500	0,1472	98,13
K ₂ TeO ₄	HCl (H ₂ SO ₄)	1,0 – 1,5	0,1000	0,0973	97,30
	NaOH (Na ₂ B ₄ O ₇)	8,7 – 9,1	0,1500	0,1470	98,00
TeO ₂	HCl (H ₂ SO ₄)	3,0 – 4,0	0,5000	0,4974	99,48
	H ₂ O	5,0	0,7000	0,6877	98,24
	H ₃ BO ₃	5,5	0,9000	0,8991	99,90
TeO ₃	HCl	3,0	0,5000	0,4980	99,60
	H ₂ SO ₄	4,0	0,6000	0,5899	98,32
	H ₂ O	5,0	0,7000	0,6893	98,47
	H ₃ BO ₃	5,5	1,0000	0,9934	99,34

Определенный практический интерес представляют методы получения в водных растворах порошков оксидов и гидроксидов переходных металлов, которые либо проявляют каталитическую активность в реакциях гидрирования (диоксиды рения, осмия, рутения),

либо могут служить исходными веществами (гидроксиды ванадия (IV), молибдена (V), вольфрама (IV), оксид ванадия (III)) для синтеза различных соединений, или играть роль коллектора (MnO_2) золей платиновых металлов при их концентрировании [473, 498].

В работе [464] предложен способ получения гидрата диоксида рения состава $\text{ReO}_2 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Реакцию перрената натрия с борогидридом натрия проводят в солянокислой среде (0,1-1,0 М), осторожно добавляя к раствору NaReO_4 при комнатной температуре 3-4-кратный избыток твердого восстановителя. После прекращения реакции осадок диоксида рения отфильтровывают на стеклянном фильтре средней пористости, промывают 4-5 раз дистиллированной водой и 2-3 раза эфиром и высушивают до постоянной массы в эксикаторе над безводным хлоридом кальция или перхлоратом магния.

Описан простой и удобный способ получения дигидрата диоксида осмия восстановлением тетраоксида осмия борогидридом натрия при комнатной температуре [499]. К раствору OsO_4 (рН 3-10) прибавляют 1,5-2-кратный избыток NaBH_4 (твердый или его раствор в 0,01 М NaOH). Диоксид образуется быстро в форме, удобной для фильтрования, и достаточно чистый. После отделения от маточника его промывают 4-5 раз водой, 2-3 раза этанолом и сушат в вакуум-эксикаторе.

Разработан новый способ получения дигидрата диоксида рутения [500]. В растворах с рН 1-12 реакция борогидрида натрия с соединениями рутениями проходит практически мгновенно. Осадок легко фильтруется и промывается.

Предложен метод синтеза гидроксида молибдена (V) состава $\text{MoO}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по реакции борогидрида натрия с триоксидом молибдена или молибдатом аммония (натрия). Процесс проводят при комнатной температуре в растворах с рН 4-7 при 1,5-2-кратном избытке восстановителя [501]. Для ускорения коагуляции рекомендуется нагреть раствор с осадком до 60-70°C. Сухой гидроксид сохраняется в эксикаторе практически без изменения в течение по крайней мере 8 месяцев.

Гидроксид вольфрама (IV) $\text{WO}(\text{OH})_2$ получают восстановлением вольфрамат-иона борогидридом натрия в растворах с pH 8-10 [502], или триоксида вольфрама борогидридом калия при pH 4-7 [503, 504] с выходом 98-100%.

Диоксид вольфрама получают также [473] по несколько видоизмененной методике. Раствор вольфрамата предварительно защелачивают до pH ~ 10 (по универсальной индикаторной бумаге), добавляют NaBH_4 и осторожно подкисляют 2N H_2SO_4 до pH 4-5. Образующийся при этом WO_2 быстро коагулирует, легко фильтруется и промывается.

Принимая во внимание высокие окислительные потенциалы WO_3 , MoO_3 , а также тот факт, что в растворах с pH 4-7 BH_4^- гидролизует, образуя очень активные гидридогидроксопроизводные, можно было предположить возможность проведения гетерогенных реакций высших оксидов молибдена и вольфрама с BH_4^- [473].

Определенную навеску WO_3 и MoO_3 смачивали водой и добавляли восстановитель при постоянном перемешивании. Как и следовало ожидать, реакции W (VI) и Mo (VI) с BH_4^- проходили быстро (30-40 секунд). Образующийся WO_2 и $\text{MoO}(\text{OH})_3$ легко отделялись от маточного раствора.

Если реакцию оксида ванадия (V) с NaBH_4 проводить в отсутствие растворителя, то при 400°C за 5-10 минут количественно образуется оксид ванадия (III) с выходом 97-98% [505]. Меньший, чем 100%, выход авторы объясняют частичной потерей оксида при обработке его горячей водой для растворения примесей. Часть нерастворимого осадка переходит в сильно дисперсное состояние и проходит через фильтр при отделении от раствора.

Некоторые из полученных результатов представлены в таблице 9.14.

Таблица 9.14

Получение оксидов металлов [473] с помощью Na(K)BH₄

Исходное вещество	Среда	pH	Продукт восстанов- ления	Вещества, ммол		Выход, % от исходного
				Взято	Найдено	
NaReO ₄	HCl (H ₂ SO ₄)	3-4	ReO ₂ ·1,5H ₂ O	0,183	0,180	96,36
NH ₄ ReO ₄	HCl (H ₂ SO ₄)	4	ReO ₂ ·1,5H ₂ O	0,366	0,362	98,91
NaReO ₄	H ₃ BO ₃	5	ReO ₂ ·1,5H ₂ O	0,732	0,727	99,32
	H ₃ BO ₃	6	ReO ₂ ·1,5H ₂ O	1,464	1,447	98,84
Na ₂ WO ₄	HCl (H ₂ SO ₄)	4	WO ₂ ·x H ₂ O	0,170	0,172	101,2
	HCl (H ₂ SO ₄)	5	WO ₂ ·x H ₂ O	0,340	0,341	100,3
	H ₃ BO ₃	5,5	WO ₂ ·x H ₂ O	1,360	1,339	98,45
WO ₃	H ₂ O	5	WO ₂ ·2H ₂ O	0,215	0,213	99,07
	H ₂ O	5	WO ₂ ·2H ₂ O	1,720	1,702	98,95
(NH ₄) ₂ MoO ₄	HCl (H ₂ SO ₄)	4	MoO(OH) ₃ ·2 H ₂ O	0,980	0,971	99,08
	H ₃ BO ₃ (H ₂ O)	5-6,5	MoO(OH) ₃ ·2 H ₂ O	0,490	0,474	96,73
MoO ₃	H ₂ O	5-7	MoO(OH) ₃ ·2 H ₂ O	1,389	1,377	99,14
	H ₂ O	5-7	MoO(OH) ₃ ·2 H ₂ O	2,778	2,756	99,21
RuO ₄	HCl (H ₂ SO ₄)	4-5	RuO ₂ ·2H ₂ O	0,600	0,588	98,00
	H ₃ BO ₃	5,5	RuO ₂ ·2H ₂ O	2,500	2,483	99,32
	Na ₂ B ₄ O ₇ (HCl)	8,5	RuO ₂ ·2H ₂ O	5,470	5,463	99,87
OsO ₄	HCl	2	OsO ₂ ·2H ₂ O	0,540	0,535	99,07
	H ₂ SO ₄	4	OsO ₂ ·2H ₂ O	0,135	0,133	98,52
	H ₂ O	6,7	OsO ₂ ·2H ₂ O	0,135	0,137	101,5
	Na ₂ B ₄ O ₇ (NaOH)	9,8	OsO ₂ ·2H ₂ O	0,135	0,131	97,04

Регенерация (концентрирование) благородных металлов из растворов

Легкость восстановления благородных металлов в водных растворах борогидридом натрия [506, 507], практическая необратимость реакций, высокая скорость их протекания и несложное аппаратное оформление обусловили возможность использования MBH_4 для извлечения платиновых металлов, серебра и золота из отработанных лабораторных и производственных растворов.

Предложена, в частности, методика регенерации платины, палладия, золота [508] и серебра [508, 509] из водных растворов. Осаждение металлов проводят следующим образом. Борогидрид натрия в количестве 2 молей на 1 г-ат металла, растворенный в 0,1 М щелочи, добавляют к раствору с заранее установленным значением pH 9-10. После нагревания до 50-70°C и последующего охлаждения осадок отфильтровывают. Отмечается, что осаждение из электролитов, содержащих различные комплексообразующие реагенты, не всегда происходит мгновенно, иногда, особенно в случае отработанных электролитов золочения, сильно загрязненных органическими соединениями и катионами различных металлов, полнота осаждения достигается трудно, требуется дополнительное нагревание электролита и выдерживание во времени. Было замечено, что при стоянии раствора над палладием и платиной, осажденных из растворов чистых солей, происходит частичное растворение металла и образование золя. Одновременно с осаждением благородных металлов наблюдается выделение ряда неблагородных – железа, олова и др. В этом случае после осаждения рекомендуется обработка осадка соляной кислотой. В большинстве случаев осаждение благородных металлов борогидридом натрия происходит быстро и количественно и может быть рекомендовано для регенерации золота из гексацианоферратных и цитратных растворов, серебра – из тиосульфатных, роданидных, гексацианоферратных, а палладия – из аммиачных растворов с хлоридом аммония.

Для достижения большей полноты выделения платиновых металлов в осадок восстановление платины, палладия и родия предложено проводить борогидридом натрия в присутствии перманганата калия, который, реагируя с ВН_4^- , дает диоксид марганца, играющего роль коллектора золь благородных металлов [489, 498]. Оптимальными условиями являются следующие: рН 4-10, температура 60-70°C, время реакции 20-30 мин, массовое соотношение металла, перманганата и борогидрида 1:0,3:0,5. В фильтрате при этом остается не более 0,001 г металла в 1 л раствора. Предложенным методом можно концентрировать платиновые металлы из растворов, содержащих хлорид аммония, ЭДТА, ацетаты натрия и цинка, гидроксиламин, диметилглиоксим, этанол (таблицы 9.15-9.18) [473].

Таблица 9.15

Выделение платиновых металлов из модельных технологических растворов с рН 4-10 с помощью борогидрида натрия.

Объем раствора 100 мл, n = 5

Состав раствора*	Массовое соотношение М:KMnO ₄ :NaBH ₄	Найдено в фильтрате металла, мг/л			
		Pt	Pd	Rh	ΣМ
Хлорид аммония-2%	1:1:1	0,4±0,2	0,4±0,1	<0,15	0,8
Хлорид аммония-5%	1:1:1	0,5±0,2	0,4±0,1	0,3±0,15	1,2
ЭДТА-0,7%	1:0,8:1	<0,2	0,2±0,1	0,2±0,15	0,4
Ацетат натрия-5%	1:0,3:1	<0,2	0,5±0,1	<0,15	0,5
Ацетат цинка-5%	1:0,3:1	0,2±0,2	0,3±0,1	0,2±0,15	0,7
Гидроксиламин-0,1%	1:1:1	0,6±0,2	<0,1	0,2±0,15	0,8
Диметилглиоксим-1%	1:1:1	0,5±0,2	<0,1	0,4±0,15	0,9

* Взято (мг): Pt – 10; Pd – 5; Rh – 1 (1-6); Pt – 50; Rh – 50 (7).

Таблица 9.16

Выделение платиновых металлов из нитритных технологических растворов с помощью борогидрида натрия

Объем раствора, мл	Массовое соотношение М:KMnO ₄ :NaBH ₄	Найдено в фильтрате, мг/л			
		Pt	Pd	Rh	ΣМ
50	1:7,5:1,1	25±10	<0,1	<0,15	25
50	1:7,5:1,2	140±30	<0,1	2±0,4	142
50	1:7,5:0,9	43±15	<0,1	3±0,4	46
50	1:7,5:1,4	35±13	<0,1	3±0,4	38
100	1:4,2:1,0	<0,2	<0,1	0,8±0,2	0,8
100	1:3:2	<0,2	<0,1	1,2±0,2	1,2
100	1:3:2,1	<0,2	<0,1	1,7±0,2	1,7

Примечание. Содержание в растворе, г/л: платины – 1,7; палладия – 0,05; родия – 0,04.

Таблица 9.17

Выделение платиновых металлов из кислых хлоридных промышленных растворов, не содержащих нитритных комплексов, с помощью борогидрида натрия

Содержание металлов, г/л	Объем, л	Массовое соотношение М:KMnO ₄ :NaBH ₄	Найдено в фильтрате металла*, мг/л		
			Pd	Rh	ΣМ
Pt – 1,05; Pd – 1,3; Rh – 0,03	0,05	1:4:1,5	<0,1	<0,15	Не обнаружено
То же	0,1	1:4:1,3	<0,1	<0,15	То же
Pt – 0,34; Pd и Rh – следы	0,5	1:0,8:0,5	<0,1	<0,15	То же
То же	0,5	1:0,6:0,4	<0,1	<0,15	То же
Pt – 1,0; Pd – 3,11; Rh – 0,18	0,1	1:1:2	<0,1	<0,15	То же
То же	1,0	1:1:1,7	<0,1	<0,15	То же
То же	1,0	1:0,6:1,7	0,7	0,3	1

* платина не обнаружена.

Таблица 9.18

Выделение платиновых металлов из производственных растворов
сложного состава. Объем 100 мл

Растворы*	Массовое соотношение M:KMnO ₄ :Fe:NaBH ₄	Найдено металлов					
		в фильтрате, мг/л					В исходном растворе, г/л
		Pt	Pd	Rh	Ir	ΣM	
Раствор I	1:10:1:2	<0,2	0,4	0,4	<0,3	0,8	ΣM – 3,4
Проба 6318	1:10:0,8:2	<0,2	<0,1	<0,2	<0,3	Не обнаружено	Не известно
Раствор III	1:0:0:2	<0,2	<0,1	<0,2	<0,3	Не обнаружено	Pd~100; Fe~50
Раствор IV	1:10:1:3	<0,2	<0,1	<0,2	<0,2	Не обнаружено	ΣM – 1,4
Раствор V	1:10:1:2	1	0,2	<0,2	<0,3	1,2	ΣM – 8,8
Чистые растворы							
Платиновые	1:0,2:0:0,5	<0,2	<0,1	<0,2	<0,3	Не обнаружено	1
Палладиевые	1:0,2:0:0,3	<0,2	<0,1	<0,2	<0,3	Не обнаружено	0,1
Родиевые	1:0,4:0:0,5	<0,2	<0,1	<0,2	<0,3	Не обнаружено	0,14
Иридиевые	1:0,2:0,5:0,5	<0,2	<0,1	<0,2	<0,3	Не обнаружено	0,66

* В таблице приведены технические названия растворов.

Разработаны методики регенерации отработанных осмиевых и рутениевых растворов, основанные на восстановлении соединений осмия и рутения до диоксидов борогидридом натрия в водных или щелочных растворах в интервале pH 2-12 [473, 510].

Предложен новый способ извлечения иридия из чистых и производственных растворов [488, 493, 505, 511], сущность которого заключается в восстановлении соединений иридия (IV) и иридия (III) борогидридом натрия в растворах с pH 8-10 в присутствии солей железа, кобальта или никеля. При 60-70°C за 20-30 мин иридий практически на 100% восстанавливается до металлического состояния. Для получения чистого Ir осадок промывают 0.1 М HCl с целью удаления катализатора процесса – бороида никеля, кобальта или железа.

Проведено изучение [512, 513] количественных закономерностей и особенностей реакций в водной среде различных соединений серебра (I) в зависимости от различных факторов (pH, природы соединений, лигандов, окислительно-восстановительных потенциалов систем, присутствие неблагородных металлов и др.) с целью нахождения оптимальных условий выделения серебра из растворов и повышения селективности процесса. На основании полученных данных следует считать, что наиболее целесообразным является извлечение Ag с применением следующего способа смешения реагирующих веществ: в щелочной раствор (0,5-1,0 М NaOH), содержащий 2-3-кратный избыток NaBH₄ (по отношению к серебру), добавляют растворы солей серебра, или водных взвесей, либо комплексных соединений в присутствии неблагородных металлов. В этом случае можно восстановить Ag (I) до элементного состояния селективно при содержании в растворе кобальта (II), никеля (II), кадмия (II), железа (III) или (II). В фильтрате при этом остается не более чем $2 \cdot 10^{-4}$ г серебра (I) в 1 л. Температура процесса 20±2°C, массовое отношение Ag:NaBH₄ = 1:0,20 при 100-кратном избытке неблагородных металлов (табл. 9.19, 9.20).

Таблица 9.19

Результаты извлечения серебра (I) восстановлением BH_4^- -ионом
в его щелочных (0,5-1,0М NaOH) растворах при $20 \pm 2^\circ\text{C}$
(Ag:NaBH₄ = 1:0,20 (по массе)) [512, 513]

Объект	K _n или ПР	E ₀ , В	Взято Ag, г	Найдено Ag		τ, мин
				В фильтра- те, г/л	Металла, г	
AgNO ₃	—	+0,79	0,1000	Не обнаружено	0,1002	10-15
AgNO ₃	—	+0,79	10,0000	$2 \cdot 10^{-4}$	10,0031	10-15
Ag(NH ₃) ₂ ⁺	$6,8 \cdot 10^{-8}$	+0,37	20,0000	$5 \cdot 10^{-4}$	20,0011	15-20
Ag(CNS) ₄ ³⁻	$1,6 \cdot 10^{-11}$	+0,12	12,0000	$1 \cdot 10^{-4}$	11,9935	20-25
Ag(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	$1 \cdot 10^{-13}$	+0,01	1,8342	Не обнаружено	1,8329	20-25
AgH ₂ Y ⁻	$4,7 \cdot 10^{-8}$	+0,09	10,2375	Не обнаружено	10,2237	10-15
Ag(en) ₂ ⁺	$1 \cdot 10^{-5}$ (K ₁)	—	8,1367	Не обнаружено	8,1340	10-15
Ag(CN) ₂ ⁻	$1 \cdot 10^{-21}$	-0,31	0,5400	0,5398	Не обнаружено	≥600
AgCH ₃ COO	$4 \cdot 10^{-3}$	+0,64	0,5400	Не обнаружено	0,5399	10-15
Ag ₂ SO ₄	$1,6 \cdot 10^{-5}$	+0,65	0,4335	Не обнаружено	0,4321	15-20
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	+0,22	20,0037	Не обнаружено	20,0013	30-40
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	+0,071	20,0040	Не обнаружено	20,0038	30-40
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	-0,15	20,0015	Не обнаружено	20,0011	40-50
Ag ₂ O (AgOH)	$1,6 \cdot 10^{-8}$	+0,34	6,3872	Не обнаружено	6,3833	30-40
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	-0,017	0,1000	Не обнаружено	0,9993	40-50
AgCNS	$6,4 \cdot 10^{-13}$	+0,09	12,0000	Не обнаружено	11,9935	30-40

Окончание табл. 9.19

Ag ₂ CO ₃	6,2·10 ⁻¹²	+0,47	0,8347	Не обнаружено	0,8338	30-40
Ag ₃ PO ₄	1,8·10 ⁻¹⁸		1,3546	Не обнаружено	1,3548	30-40
Ag ₂ S	6·10 ⁻⁵⁰	-0,69	5,0000	–	Не обнаружено	≥600
I	–	–	–	Не обнаружено	1,9348	15-20
II	–	–	–	1·10 ⁻⁴	138,6	40-50

Примечание. K_н – константа нестойкости; ПР – произведение растворимости; C_{Ag} – содержание серебра в растворе; I – отработанный производственный фиксажный раствор; II – производственные сливные растворы, содержащие смесь хлорида, иодида, роданина, ацетата серебра.

Таблица 9.20

Восстановление серебра (I) ВН₄⁻-ионом в присутствии
неблагородных металлов (НМ) в водной среде с рН 7-10 при 20±2°С
(введено Ag – 0.1000 г; НМ – 100-кратный избыток;
Ag:NaBH₄ = 1:0,20 (по массе)) [512, 513]

Ионы НМ	K _н	E ₀ , В	Найдено Ag, г	
			в фильтрате	в осадке
[Co(NH ₃) ₆] ²⁺	1,25·10 ⁻⁵	-0,42	1·10 ⁻⁴	0,1003
[Ni(NH ₃) ₆] ²⁺	1,8·10 ⁻⁹	-0,49	Не обнаружено	0,1001
[Cd(NH ₃) ₄] ²⁺	7,5·10 ⁻⁸	-0,61	Не обнаружено	0,0999
[FeH ₂ Y] ⁺ *	8·10 ⁻²⁶	-0,117	Не обнаружено	0,0999
[CoH ₂ Y]	4,9·10 ⁻¹⁷		2·10 ⁻⁴	0,0998
[NiH ₂ Y]	2,4·10 ⁻¹⁹		1·10 ⁻⁴	0,1002
[Fe(CN) ₆] ³⁻ **	1·10 ⁻⁴⁴	+0,356	1·10 ⁻⁴	0,1001
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	1·10 ⁻³⁷	-1,5	Не обнаружено	0,0999

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

**[Fe(CN)₆]³⁻ восстанавливается до [Fe(CN)₆]⁴⁻.

Некоторые из полученных результатов, представленных в табл. 9.19 и 9.20, свидетельствуют о возможности практически полного извлечения серебра из растворов (или водных взвесей) его комплексов путем восстановления Ag (I) ионами BH_4^- .

Восстановление хрома (VI) борогидридом натрия в водной среде происходит до хрома (III) [514]. При прибавлении K_2CrO_4 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ к раствору NaBH_4 с $\text{pH} \sim 9$ образуется осадок Cr(OH)_3 , который легко отделяется от раствора. Можно извлекать хром в присутствии NaBr из фотоотходов кинопромышленности. Если к исходному раствору соли хрома (III) и (VI) при $\text{pH} \sim 7$ добавить водный раствор динитрата никеля [515] в качестве катализатора, а затем водный раствор NaBH_4 , то уже при комнатной температуре образуется порошок элементного хрома. Время извлечения хрома по сравнению с известными способами сокращается в 90-120 раз до 0,8-2,0 минут, а степень извлечения возрастает с 89 до 100% (табл. 9.21). Осадок хрома промывают 0.1 М CH_3COOH до отрицательной реакции на ион Ni^{2+} .

Таблица 9.21

Извлечение из водных растворов ($\text{pH} \sim 7$) хрома (III) и (VI)
при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в присутствии $\text{Ni(NO}_3)_2$ [515]

Состав раствора	Взято Cr, г/л	Время, мин	Степень извлечения, %
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,0020	1,8	99,98
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0,0200	2	99,97
K_2CrO_4	0,0020	2	100,00
K_2CrO_4	0,0200	1,5	99,95
CrCl_3	0,0800	1,8	99,96
$\text{Cr(NO}_3)_3$	0,0200	0,8	99,97
$\text{Cr(NO}_3)_3$	0,1000	1	99,99
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	1,0000	1	99,98
CrBr_3	5,0000	2	99,99

Массовое отношение $\text{Cr:NaBH}_4\text{:Ni(NO}_3)_2 = 1:1,4:0,5$.

Извлечение теллура из отработанных растворов основано на реакции Te (IV) или Te (VI) с борогидридом калия в растворах с $\text{pH } 5-7$

и температуре 18-22°C [481, 516]. Согласно экспериментальным данным [516, 517] в слабокислых и нейтральных растворах теллур (IV) находится в виде TeO_2 , который и восстанавливается KBH_4 [516] до элементного состояния. Процесс восстановления проходит быстро, образующийся порошок теллура хорошо коагулирует, легко фильтруется. Выход 99-100 масс. %.

Получение металлических покрытий

Целесообразность использования различных борсодержащих соединений, таких, как борогидриды щелочных металлов, алкилборанов, боразанов и др., для получения металлических покрытий не вызывает сомнений, так как эти вещества обладают большой восстановительной способностью. Покрытия, образующиеся при использовании борогидридных соединений, содержат в своем составе бор, а это обстоятельство открыло перспективы для получения сплавов с новыми свойствами. Покрытия металл-бор отличаются повышенной твердостью (особенно после термообработки, когда на поверхности образуются бориды металлов), большой износо- и коррозионной стойкостью, высокой температурой плавления. В отличие от гипофосфитного способа борогидридный метод позволяет получать покрытия и при относительно невысоких температурах ($\sim 40^\circ\text{C}$). Это дает возможность применять борсодержащие соединения для нанесения покрытий на неметаллические материалы.

Реакции борогидрида натрия с водными растворами солей меди изучены рядом авторов [518-522]. Отмечается сложность процессов, происходящих при восстановлении меди (II) борогидрид-ионом как в объеме раствора [512], так и при образовании покрытий [523]. Зависимость скорости меднения от концентрации Cu (II) проходит через максимум, после которого скорость уменьшается. В ряде случаев образующиеся покрытия имеют светло-коричневый оттенок, который после промывания водой переходит в характерный для меди цвет. При этом с поверхности металла выделяется газ. Все это указывает на

образование при восстановлении меди (II) промежуточного соединения, которое было идентифицировано как гидрид меди [518, 524]. Возможен и другой механизм этой каталитической реакции, сущность которого заключается в сопряжении отдельных электрохимических реакций – окисления борогидрид-иона и восстановления Cu (II) на поверхности меди. Анодное окисление борогидрид-иона, по мнению авторов [525], протекает в несколько стадий, в которых участвуют гидроксопроизводные иона BH_4^- . Описан ряд других растворов меднения, в состав которых входит борогидрид натрия. Наилучшие результаты получены при использовании комплексоната меди с добавкой 5% гексацианоферрата калия. Показано [506], что борогидрид натрия может быть использован для химического меднения пластин слоем небольшой толщины.

Было установлено [527], что лигандом, пригодным для образования с серебром (I) комплекса, из которого при помощи борогидрида натрия можно получать серебряные покрытия, является цианид-ион. Серебряные покрытия с заметной скоростью образуются лишь при 90-95°C из растворов, содержащих дицианоаргентат(I) натрия, борогидрид, гидроксид, свободный цианид. Серебряные покрытия, полученные из оптимальных растворов, близки по внешнему виду к матовым электрохимическим покрытиям [527, 528]. Бор в покрытиях отсутствует, содержание углерода составляет 0,015-0,017%. Наводороженность незначительная, но количество иных, не идентифицированных газов, выделяющихся из покрытий при 300°C, довольно велико.

Была проверена возможность совместного восстановления цианида серебра с цианидами меди, никеля, палладия [527]. Оказалось, что даже незначительная их примесь при 95°C вызывала моментальное разложение раствора в объеме. Цианиды кобальта, железа, золота, перренат калия на стабильность раствора серебрения влияния не оказывали, но уменьшали скорость восстановления серебра. Посторонние металлы при этом в покрытие практически не включались.

Для получения золотых покрытий предложено [529] использо-

вать борогидрид калия в 0,2М КОН и цианидный комплекс золота (III) при 70-80°C.

Условия получения железных покрытий с применением борогидрида натрия в качестве восстановителя исследованы в работах [530-533]. Установлено, что за исключением тартрата, другие лиганды, применяемые обычно при химических способах нанесения покрытий (цитрат, оксалат, молочная и янтарная кислоты, ЭДТА, пиррофосфат, мочевины, глицин), не дают с железом достаточно стабильных комплексов. Изучены условия химического железнения с применением таллия (I) в качестве стабилизатора [534, 535]. Установлено, что из раствора, содержащего железо (II), таллий (I), тартрат в качестве лиганда, борогидрид натрия и гидроксид в интервале pH 11,0-13,6, при 40°C осаждаются покрытия железо-таллий-бор, содержащие 20-60 масс. % таллия и 2,1-5,4 масс. % бора.

В монографии Горбуновой с сотрудниками обстоятельно рассмотрены вопросы образования, строения и свойства кобальтовых покрытий, получаемых восстановлением, в частности, борогидридом натрия [536]. Приведены данные о промышленном использовании процессов получения покрытий кобальт-бор. Детально обсужден механизм восстановления металла и образования осадков Co-B. Описаны методы получения с помощью борогидрида натрия многокомпонентных сплавов, например кобальт-никель-бор.

Покрытия никель-бор особенно успешно могут быть получены при использовании борогидрида натрия, если вводить в раствор никелирования добавки (стабилизаторы) [384, 537-553] для предупреждения выпадения осадка в объеме раствора.

Процесс нанесения покрытий Ni-B с применением в качестве восстановителей борогидрида натрия и диэтилборазина нашел за рубежом промышленное применение под названием «Нибодур-процесс». Стабилизаторы зашифрованы названиями В и ТА, природа их неизвестна. Согласно указаниям Ланга [538-540], они вводятся в ванны для осаждения вместе с восстановителем.

Установлено [543-546], что в качестве добавок-стабилизаторов

можно использовать неорганические соединения, содержащие серу, степень окисления которой не превышает 4+. Это сульфид, сульфит, тиосульфат, метабисульфит. Применяя указанные добавки, можно избежать выпадения металла в объеме раствора и повысить его выход по борогидриду.

Для получения покрытий никель-бор был также применен борогидрид тетраметиламмония [547]. В качестве стабилизатора использован тиосульфат натрия.

Механизм восстанавливающего действия борогидрида натрия при образовании осадков никель-бор рассмотрен в ряде работ [537-540, 542, 543, 545, 546, 548] и обсуждается в монографии [549].

Результаты проведенных исследований [384] свидетельствуют о том, что вводимые стабилизирующие добавки влияют на содержание бора в пленках, которое меняется от 19 до 26,5 ат. %, и на морфологию пленок никель-бор. Термообработка Ni-B-пленок на воздухе [554] приводит к образованию оксидов Ni_2O_3 и B_2O_3 и обогащению поверхности соединениями бора. Окисление прогретых пленок, содержащих 6 ат. % бора, протекает только на поверхности, в то время как с содержанием В до 30 ат. % – в глубине, что связано, по мнению авторов [554], с образованием в основном фазы боридов.

Как отмечалось выше, включение новых компонентов в металлические покрытия позволяет менять их свойства. Поэтому поиски возможностей осаждения новых сплавов представляют как теоретический, так и практический интерес. Применение борсодержащих восстановителей позволяет получать сплавы, состоящие из трех и даже четырех компонентов [537, 541, 545, 550, 555-558].

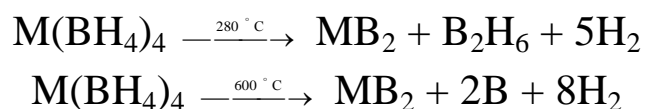
Для одновременного осаждения двух или более металлов на поверхность изделия с помощью борогидридного восстановителя необходимо сближение окислительно-восстановительного потенциала ионов металла. Это достигается введением подходящих комплексообразующих реагентов. Таким образом, получено покрытие Ni-Cu-B из вводно-щелочного раствора, содержащего никель (II), медь (II), борогидрид натрия, глицин и этилендиамин [558], или два других лиганда – цитрат и аммиак [550].

В работе [559] покрытия медь-никель-бор осаждали на стеклянные и пластмассовые пластинки из щелочного раствора, содержащего соли никеля (II), меди (II), лиганды – смесь тартрата с этилендиаминном и тартрата с аммиаком, восстановитель – борогидрид натрия, стабилизатор – $K_2S_2O_5$.

Исследованы [555, 560] условия получения и некоторые физико-механические свойства покрытий никель-молибден-бор, никель-вольфрам-бор, никель-железо-бор и никель-рений-бор. Возможность осаждения молибдена, вольфрама, рения, железа с никелем изучали в сильнощелочных (1M NaOH) растворах. Комплексообразующие реагенты – этилендиамин или тартрат калия-натрия, стабилизатор – тиопероксосульфат калия. Содержание молибдена в сплаве при оптимальных условиях достигает 7 масс. %, оно зависит от продолжительности процесса и не зависит от концентрации лиганда, гидроксида натрия и рабочей температуры. Количество осажденного вольфрама определяется условиями проведения эксперимента и колеблется от 2 до 9 масс. %. Содержание рения в соответствующем сплаве достигает 20 масс. % и почти не зависит от условий опыта. Железо выделяется в осадок при различных в количестве 20-60 масс. %. Содержание бора во всех исследованных сплавах колеблется в пределах 3-7 масс. %. Изученные сплавы полублестящие, немагнитные, малопористые, после термообработки приобретают высокую твердость. Сплав никель-бор обладает магнитными свойствами.

Проведена оптимизация процесса получения магнито жестких Co-Fe-B покрытий на аэросиле [557]. Достигнут трехкратный рост коэрцитивной силы образцов. Установлено, что отжиг металлизированных аэросилов до 200-350°C дополнительно увеличивает магнитную жесткость покрытий.

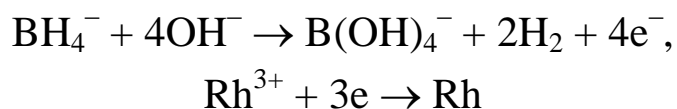
Нанесение слоев боридов и титаноалюминиевых сплавов на металлы электролизом борогидридов титана (III), циркония (IV) и гафния (IV) в присутствии $Al(BH_4)_3$ в среде органических растворителей описано в работе [244], а термическим разложением паров $M(BH_4)_4$ ($M = Zr, Hf$) в [390].



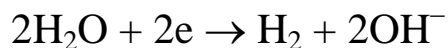
Процесс химического рутенирования из растворов нитрозосоли рутения (III) изучался авторами работ [561-563]. Высказано предположение, что рутений восстанавливается продуктами гидролиза борогидридного иона, причем вначале происходит восстановление NO-группы нитрозорутениевого соединения до аммиака. Отмечен незначительный вклад газообразного водорода в процесс восстановления Ru (III).

Химическое родирование с применением борогидрида натрия также проводится в сильнощелочной среде в присутствии лигандов – этилендиамина и диметилглиоксима [564-568]. Введением в растворы родирования ионов никеля получены немагнитные покрытия родий-никель-бор [565, 566], блестящие, малопористые, износ- и коррозионностойкие.

Моделированием каталитического процесса восстановления из растворов химического родирования методом снятия поляризационных кривых установлено [567], что в интервале от $-0,68$ до $-0,86$ В идут одновременно анодное окисление BH_4^- и катодное восстановление родия(III):



В более отрицательной области указанного интервала выделяется водород:



Скорость каталитического процесса заметно превышает скорость осаждения покрытий, обеспечиваемую сопряжением независимых электрохимических реакций. Это может быть связано с химическими реакциями, протекающими на поверхности покрытия.

Для получения покрытий палладий-бор [569, 570] пригоден лишь $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$, образующийся при использовании цианид-иона качестве лиганда. При совместном восстановлении борогидридом

$[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ с $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ или $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$ получают покрытия палладий-никель-бор или палладий-медь-бор, но скорость их образования весьма низка.

Разработан простой и удобный для применения борогидридный раствор химического платинирования [571]. Осаждение из растворов, содержащих борогидрид натрия, проводят на медных, стеклянных и ситалловых пластинках, поверхность которых подготавливают обычными методами. Несмотря на то, что при приготовлении раствора в него в виде гексахлороплатината натрия вводилась соль платины (IV), степень окисления металла в готовом растворе платинирования под действием борогидрид-иона снижалась до 2+. Качественные платиновые покрытия можно получать из щелочного раствора, содержащего этилендиамин. В результате изучения многих добавок, которые обычно применяются в качестве стабилизаторов, лучшим оказался роданин (4-оксо-2-тиоксотиазолидин). Отмечается также, что растворы платинирования устойчивы при длительном хранении. В частности, установлено, что после трех месяцев хранения и последующего корректирования по борогидриду скорость осаждения платины и стабильность раствора были такие же, как и в свежеприготовленном растворе.

Борогидриды натрия и калия в химическом анализе

Анализ литературных источников показывает, что борогидрид натрия (калия) с успехом можно применять как в качественном [473, 574], так и в количественном анализе неорганических [473, 549, 575, 576] и органических веществ [4, 577-594].

Отмечается, что MBH_4 в ряде случаев используются как восстановительные реагенты с последующим определением восстановленного иона или вещества известными методами. В других случаях раствор борогидрида натрия или калия играет роль титранта для прямого титриметрического определения. И, наконец, известны реакции с участием NaBH_4 , которые могут быть использованы как индикаторные для кинетического определения малых количеств элемента.

Борогидриды натрия и калия в анализе органических соединений

Комплексные гидриды бора часто применяются для анализа органических соединений [4]. Так, большая избирательность в действии борогидрида натрия позволяет определять альдегидные группы в присутствии кетонных [579], так как различия в скоростях восстановления в этих случаях бывают обычно большими [1]. С помощью NaBH_4 можно анализировать лишь такие карбонильные соединения, константа скорости реакции восстановления которых больше, чем $4.2 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Кетоны быстро восстанавливаются в тех случаях, когда они имеют в α -положении к карбонильной группе какой-либо электроноакцепторный заместитель [1].

Анализы на карбонильную группу проводят с избытком борогидрида натрия, который определяется иодатным способом путем обратного титрования [1, 579] либо газовойolumетрическим методом [580-583].

Определение сахаров с помощью борогидрида натрия, основанное на восстановлении альдегидной или кетонной группы сахара до гидроксидной, впервые провели Линдберг и др. [580]. Восстановление они проводили в водных растворах с pH 9-10, добавляя в реакционную смесь борную кислоту в течение 2 ч. Скелл и Крист [581], используя растворы с pH 7, добились прохождения процесса за 20-30 мин при комнатной температуре или за 1 мин при температуре кипения. Терентьев и др. [582, 583] на основании разработанной ими методики определения карбонильных групп в альдегидах, кетонах и кетоэфирах проанализировали 11 сахаров: 2 кетозы, 5 альдоз, 3 дисахарида и 1 трисахарид. Восстановление проходит при комнатной температуре и избытке реагента (в 8-10 раз) в растворах с pH 6,5-7. Пентозы восстанавливаются за 30 минут, гексозы – за 1 ч, сахарозы и рафиноза в данных условиях не восстанавливаются. Точность определения $\pm 2-3\%$.

Предложен метод определения сахарозы и глюкозы при совместном присутствии борогидридно-поляриметрическим методом

[584], который основан на том, что сахароза не реагирует с борогидридом калия. Глюкоза при взаимодействии с KBH_4 образует сорбит, оптическое вращение которого практически близко к нулю. Таким образом, оптическое вращение смеси до восстановления равно сумме вращений сахарозы и глюкозы, а после реакции создается лишь сахарозой. Относительная ошибка определения составляет 2-4%.

Борогидрид натрия также применяется для определения карбонильных групп в лигнине [585, 586].

Продукты восстановления флавонов [587] и халконов [588] борогидридами щелочных металлов образуют с концентрированными кислотами окрашенные соединения, которые можно определять спектрофотометрически. Можно количественно определять перекиси [1], восстанавливаемые борогидридом натрия. Четвертичная соль козимиазы (дифосфопиридиннуклеотид) восстанавливается с помощью NaBH_4 до дигидрокозимиазы, которая определяется фотометрически [589].

Соединения, содержащие 2,4-динитрофениламиногруппу, при взаимодействии с борогидридом натрия дают интенсивное красное окрашивание. Это используется для колориметрического определения таких соединений. Метод нашел применение в химии пептидов и белков для анализа аминокислот [590]. Антрацены при окислении хромовой кислотой в уксуснокислой среде с последующим восстановлением борогидридом калия в диметилформамиде при нагревании дают красно-фиолетовое окрашивание [591]. Можно определять органические дисульфиды восстановлением смесью борогидрида натрия с хлоридом алюминия до меркаптана. Последний титруют раствором нитрата серебра [592]. В работе [593] сообщалось об использовании NaBH_4 при микроопределении бора и хрома в высокогалогенированных органических соединениях.

Борогидрид натрия может быть применен в качестве титранта для прямого определения, например, альдегидов [589]. Исследуемый альдегид растворяют в водном изопропанолe и титруют непосредственно стандартным раствором восстановителя в ДМФА. Конечная

точка титрования определяется фотометрически по исчезновению полосы карбонильной группы в ультрафиолете.

Предложено [571] применять растворы борогидрида натрия (калия) в диметилформамиде, диметилсульфоксиде и бутаноле в качестве основных титрантов, например, для определения пикриновой кислоты, нитродифениламинов, нитрофенола и акриловых кислот.

Борогидриды натрия и калия в анализе неорганических соединений

Расширяются области использования борогидридов щелочных металлов, главным образом борогидридов натрия и калия, в неорганическом анализе [575, 576].

Борогидриды натрия и калия в качественном анализе

С целью выяснения возможности применения NaBH_4 для обнаружения элементов определена чувствительность реакций с различными ионами (табл. 9.22) [573, 574].

Таблица 9.22

Чувствительность реакций борогидрида натрия с ионами металлов
[573, 574]

Ион металла	Предел обнаружения, мкг/мл	Ион металла	Предел обнаружения, мкг/мл
Pb (II)	1	Ag(I)	5
Sb (III)	84	Au(III)	10
Bi (III)	2	Rh(III)	10
Fe (III)	1	Pd(II)	10
Sn (II)	100	Pt(IV)	20
Cd (II)	10	V (V)	250
Co (II)	1	Mo (VI)	200
Ni (II)	1	Re (VII)	100
Cu (II)	10	Os (VIII)	50
Hg (II)	1	As(III)	50
Hg (I)	10	W (VI)	20

Реакции проводили в растворах с рН 1-3. Как следует из таблицы 9.22, ряд реакций оказывается достаточно чувствительным. При действии борогидрида натрия на растворы, содержащие комплексообразующие реагенты, можно осуществлять селективное восстановление ионов, например меди в присутствии кадмия в растворе аммиака [595], кадмия в присутствии цинка в уксуснокислой среде [596], свинца в присутствии бария в среде, близкой к нейтральной (рН 5,6) [597] и т.д. (таблица 9.23).

Это позволяет применять борогидрид натрия в ходе качественного анализа для открытия, например, хрома в смеси комплексонатов в присутствии всех катионов трех первых групп, разделения галогенидов серебра [595], отделения никеля от марганца, цинка и кобальта при аммиачном методе разделения катионов III группы на подгруппы, обнаружения катионов группы соляной кислоты [574] и т.д.

Таблица 9.23

Реакции борогидрида натрия с комплексными ионами [473]

Центральный атом	Комплексообразующий реагент	Металлы, остающиеся в растворе	Осаждающиеся металлы
Co, Cu, Ni, Cd, Ag, Au, Pt – металлы	Аммиак	Ni, Cd, Ir	Co, Cu, Ag, Au, Pt – металлы
Co, Cu, Ni, Cd, Hg, Sn, Ti, Fe, Mo (VI), W (VI), Ag, Au, Pt – металлы	ЭДТА	Co, Ni, Cd, Sn, Ti	Cu, Hg, Mo, W, Ag, Au, Pt – металлы
Fe, Re (VII), Ag, Au, Pt – металлы	Диметилглиоксим	Fe, Ir	Re, Ag, Au, Pt – металлы
Fe, Re (VII), Ag, Au, Pt – металлы	Роданид	Fe, Re, Ir	Ag, Au, Pt – металлы
Cu, Cd, Fe	Цианид	Cd, Fe	Cu
Co, Cu, Ni, Fe, Pb	Ацетат	Fe, Pb	Co, Cu, Ni
Sn, Te, Ag, Au, Pt, As, Sb, Se – металлы	Гидроксид	Sn, As, Sb, Se, Fe, Ir	Ag, Au, Pt – металлы
Cu, Fe, Mo(VI), W(VI), Pb	Цитрат	Fe, Mo	Cu, W, Pb
Cu, Fe, Pb	Тартрат	Fe	Cu, Pb

Ir, Rh	Хлорид	Ir	Rh
--------	--------	----	----

Борогидрид натрия может выступать в качестве группового реагента (см. табл. 9.22), а также использован для концентрирования платиновых металлов. Осаждение ведут в присутствии коллектора диоксида марганца, который способствует лучшей коагуляции образующихся золь металлов [498].

Борогидриды натрия и калия в количественном анализе

Восстановительные свойства борогидрида натрия используют для разделения и количественного, как правило, гравиметрического, определения элементов. Так, для определения свинца в присутствии бария [597] первый восстанавливают борогидридом натрия до металла в растворах с рН ~5,6. В этих условиях барий не осаждается и образуется чистый металлический свинец, который определяют гравиметрически. Барий осаждают в виде сульфата.

Для разделения кадмия и ртути [597] их предварительно восстанавливают борогидридом в растворах с рН 9-11, а затем осадок обрабатывают разбавленной серной кислотой для растворения кадмия, который определяют в фильтрате пирофосфатным методом. Оставшуюся металлическую ртуть растворяют в 6 М горячей азотной кислоте и анализ заканчивают титриметрическим методом. Предложенным способом выделяется из раствора $99,92 \pm 0,3\%$ Hg и определяется кадмий с точностью $\pm 0,30\%$.

При действии борогидрида натрия на растворы солей цинка и кадмия в присутствии аммиака можно количественно отделить кадмий от цинка [596]. Авторы работы [597] предлагают осаждение кадмия проводить при рН 2 с последующей обработкой осадка при комнатной температуре 3М щелочью для растворения соосажденного цинка. После растворения металлического кадмия в 1 М серной кислоте и повторного его восстановления выделяется $99,9 \pm 0,5\%$ Cd.

Для разделения свинца и цинка предложено осаждение борогидридом натрия проводить в растворе с рН 5,6. После часового перемешивания приливают концентрированный раствор аммиака для связы-

вания цинка в комплекс и лишь после этого отфильтровывают осадок свинца [597]. Выход составляет $99,82 \pm 0,09\%$. Таким же образом можно разделить медь и цинк, что было использовано для определения этих элементов в серебряном припое [598] состава: $\sim 25\%$ серебра, $\sim 40\%$ меди и $\sim 35\%$ цинка. Навеску сплава растворяют при кипячении в азотной кислоте (1:2). Раствор обрабатывают аммиаком (1:5), затем вводят борогидрид натрия в 0,5 М гидроксиде натрия. Выпавшие медь и серебро отфильтровывают и в фильтрате определяют цинк. Осадок после промывания водой растворяют в концентрированной азотной кислоте. Серебро отделяют в виде хлорида, медь определяют комплексонометрическим титрованием.

Для разделения родия и иридия предложено проводить восстановление Rh (III) борогидридом натрия в присутствии ацетоксима [599] с предварительным переводом хлоридов элементов в перхлораты. При комнатной температуре иридий остается в растворе. Определение родия проводят гравиметрическим методом после высушивания осадка и прокаливания его в токе водорода. Показано, что разделение родия и иридия можно проводить также в соляно- и сернокислых средах. В присутствии ЭДТА и гидроксиламина осаждение родия не полное, наблюдается частичное соосаждение иридия.

Предлагается [600] метод отделения родия (III) от иридия (IV) и (III), основанный на восстановлении родия борогидридом натрия в 1-4 М растворах соляной и серной кислот в отсутствие каких-либо комплексообразующих реагентов. В указанных условиях иридий (IV) восстанавливается лишь до иридия (III) и не осаждается. Разделение можно проводить в присутствии хлоридов щелочных металлов (до 10 М), дитиомочевина и др.

Разработана методика гравиметрического определения платины и палладия в присутствии практически любых количеств железа, кобальта, никеля, кадмия, олова, постороннее влияние которых устраняется введением в реакционную смесь ЭДТА. Независимо от форм существования платины (IV) и палладия (II) в соляно-, серно- и азотнокислых растворах борогидрид натрия восстанавливает их практи-

чески нацело до чистых металлов. Методика апробирована на производственных сплавах Pt-Fe и Pd-Fe [473, 576]. Результаты удовлетворительные.

Для стандартизации чистых растворов платиновых металлов, меди, серебра и золота предложены гравиметрические методы с применением борогидрида натрия.

Если NaBH_4 добавлять к раствору хлорида, нитрата, сульфата, аммиаката меди (II), то образуется осадок черного цвета, содержащий в основном металлическую медь и следы, по-видимому, гидрида меди (I) [601]. Наибольшая точность определения достигается при восстановлении меди из аммиачной среды, так как в этом случае выделяется практически чистый металл.

В интервале pH 2-11 из хлорида, роданида, нитрата, оксида серебра под действием борогидрида натрия выделяется чистое серебро [601]. Точность определения составляет 0,07-0,13%.

Аналогично проводят анализ растворов, содержащих золото, с точностью $\pm 0,3\%$. Реакцию с борогидридом можно проводить как в кислых, так и щелочных растворах [601, 602]. Отмечается, что процесс восстановления Au (III) проходит быстрее, чем осаждение его щавелевой кислотой, на которое требуется 4 ч.

Для стандартизации чистых растворов платины (IV) и палладия (II) металлы восстанавливают до свободного состояния борогидридом натрия и определение заканчивают также гравиметрически [602]. Осадок платины с раствором рекомендуется нагреть до кипения для лучшей коагуляции. Значительно легче осаждается платина при добавлении борогидрида, растворенного не в щелочи, а в охлажденной до 0°C воде. Палладий при комнатной температуре реагирует с NaBH_4 , быстро образуя коагулирующий осадок. Однако результаты оказались завышенными, так как при высушивании происходит окисление высокодисперсного металлического палладия. Поэтому необходимо осадок доводить до постоянной массы в токе водорода при $1000-1100^\circ\text{C}$.

Описаны условия количественного восстановления Ir (III) и (IV)

до металла борогидридом натрия и разработан гравиметрический метод определения в растворах его чистых солей, а также в присутствии больших количеств железа, кобальта и никеля [493].

Известно [491], что так называемые «бориды» железа, кобальта и никеля ($2M \cdot B$), полученные взаимодействием солей соответствующих металлов с $NaBH_4$, обладают восстановительной активностью [603]. Иридий в их присутствии практически нацело выделяется в осадок в виде металла.

Для гравиметрического определения иридия применяли реакцию $NaBH_4$ с Ir (III) и Ir (IV) в присутствии Fe (III). Железо, реагируя с BH_4^- , образует «борид», который фактически является ответственным за восстановление Ir (III) до металла. «Борид» легко удаляется из осадка разбавленной соляной кислотой. Иридий при этом не растворяется, так как HCl реагирует с $2Fe \cdot B$ с образованием атомарного водорода [593], препятствующего окислению порошкообразного иридия. Осаждение занимает 20-30 минут и проводится из слабощелочных растворов (pH 8-10) при 60-70°C при соотношении Ir:Fe: $NaBH_4$ = 1:0,3:0,5 (по массе) (таблица 9.24).

Таблица 9.24

Результаты гравиметрического определения иридия [493]

Взято Ir, мг	Найдено в фильтрате, мг Ir	Найдено Ir в осадке, мг	Δ	δ , %
10,00	Не обнаружено	10,0; 9,9; 10,0; 9,9; 10,0; 10,0 Среднее: 10,0	0,05	0,50
40,00	Не обнаружено	40,2; 40,3; 40,1; 39,8; 39,7; 40,4 Среднее: 40,1	0,20	0,49
200,0	Не обнаружено	201,3; 201,8; 200,9; 199,8; 199,8; 199,8 Среднее: 200,5	0,78	0,39

Для определения иридия в присутствии железа, кобальта и ни-

келя осаждение можно проводить либо как описано выше, либо восстанавливать иридий в присутствии 2-3-кратного (по отношению к Fe, Co, Ni) избытка ЭДТА, который связывает посторонние металлы в прочные комплексы и удерживает их в растворе. В этом случае необходимо в отдельном реакционном сосуде получить «борид» железа и ввести его в анализируемый раствор. Можно определять иридий в присутствии 100-кратных количеств железа, кобальта и никеля с $S_r = (0,1-0,4) \cdot 10^{-2}$ при содержании в растворе 10,0-200,0 мг Ir (IV) или Ir (III).

Восстановительная активность «боридов» металлов семейства железа использована для определения нитрат-иона [490]. Предварительно получают «борид» никеля по реакции хлорида никеля с борогидридом натрия в водной среде. В анализируемый щелочной (0,5M NaOH) раствор вводят «борид» и смесь кипятят в аппарате для получения и отгонки аммиака. Анализ растворов, содержащих нитрат-ион в количестве 0,1-100 мг (в пересчете на азотную кислоту) проводят с ошибкой не более 4,5%. При анализе растворов, содержащих окислители, например хроматы, процесс восстановления нитрат-ионов до аммиака с помощью «борида» никеля проводят в присутствии добавок борогидрида натрия [604]. Поглощение NH_3 проводят раствором борной кислоты. После окончания отгонки аммиак титруют соляной кислотой в присутствии смешанного индикатора, состоящего из 1 масс. части метилового красного и 5 масс. частей бромкрезолового зеленого. При концентрации нитрат-иона, меньшей чем 1 мг/25 мл, окончание определения целесообразно проводить фотоколориметрически, применяя в качестве поглощающей жидкости 0,001M раствор соляной кислоты, а в качестве реагента – реактив Несслера.

Борогидрид натрия как восстановитель был использован для определения Fe (III) [605]. Сущность метода заключается в том, что Fe (III) в слабокислой среде восстанавливается до Fe (II), который затем титруют перманганатом калия в присутствии серной кислоты. Если в растворе есть хлорид-ионы, то перед титрованием приливают смесь Рейнгардта. Авторы рекомендуют использовать 0,5 M раствор

борогидрида натрия в 0,5 М щелочи. Необходимым условием проведения анализа является исходный рН 1-1,5 перед осаждением железа, а также введение в систему аммонийной соли, препятствующей образованию гидроксида железа (II). Показано, что борогидридный метод, по сравнению с методом Циммермана-Рейнгардта, дает лучшие и более воспроизводимые результаты.

В работе [606] проведено изучение применимости борогидридного метода для определения железа в буром и магнитном железняке, а также в объектах аналогичного состава. Предложена следующая методика. После перевода образца в раствор известными методами создают рН~1, вводят хлорид аммония и небольшими порциями при постоянном перемешивании борогидрид натрия. Восстановленное железо титруют 0,1N раствором перманганата калия. Относительная ошибка не превышает $\pm 0,42\%$.

Показана возможность определения железа и титана при их совместном присутствии без предварительного разделения путем потенциометрического титрования перманганатом после восстановления борогидридом натрия [504]. Методика, апробированная на чистых солях, была применена для анализа титансодержащих руд с погрешностью, не превышающей $\pm 0,7\%$ при определении железа и $\pm 0,13\%$ – титана. Совершенно аналогично, утверждают авторы, происходит восстановление титана в присутствии кобальта и никеля. Анализ таких бинарных систем упрощен, так как после растворения в серной кислоте осадков, содержащих восстановленные металлы, перманганатом титруется лишь титан. Подобно титану Cr (III) в присутствии железа восстанавливается и увлекается в осадок, который легко растворим в разбавленных кислотах. Анализ растворенной смеси не представляет затруднений. Из одной пробы определяют железо титрованием перманганатом калия, а из другой – хром персульфатно-серебряным методом.

Борогидридный способ определения железа [605, 606], имеющий ряд преимуществ перед известными методами, а именно лучшую точность и воспроизводимость, возможность повторного титрования

одной и той же пробы и т.д., тем не менее, несколько ограничен, так как требует строгого соблюдения определенных условий работы: кислотности среды в интервале рН 1-1,5, введения избытка аммонийных солей. Этих недостатков не имеет предложенный в работе [492] метод, основанный на использовании в качестве восстановителя железа (III) до железа (II) «борида» никеля, получаемого по реакции борогидрида натрия с солями никеля.

Описан [607] способ полярографического определения олова в кипящей 1 М щелочи борогидридом натрия. Определению не мешают хлориды щелочных металлов, мышьяк, висмут, медь, свинец и цинк.

Предварительные исследования показали [606], что борогидрид натрия можно применять в качестве восстановителя для количественного определения вольфрама, молибдена и ванадия. На основе этих данных разработана методика анализа различных солей и кислот W (VI), Mo (VI), V (V) [608]. Определение проводят двумя способами. Навески соответствующих веществ растворяют в 1М NaOH, приливают щелочной раствор восстановителя, а затем осторожно подкисляют серной кислотой до прекращения выделения водорода. При этом образуются ванадий (III), молибден (III) и вольфрам (IV), которые титруют перманганатом с потенциометрической индикацией точки эквивалентности с платиновым индикаторным электродом. По второму способу навески препаратов растворяют в воде и восстановление борогидридом натрия проводят в течение 10-15 минут при постоянном перемешивании без предварительного подкисления. После прекращения выделения водорода образовавшийся молибден (V), ванадий (IV) и вольфрам (IV) титруют также перманганатом.

Так как платина обладает адсорбционной способностью по отношению к водороду, что приводит при избытке последнего к замедленному установлению потенциала системы при потенциометрической индикации эквивалентной точки, предложено использовать [609] золотой электрод, а качестве титранта восстановленных металлов – раствор церия (IV). Данный метод был применен для определения молибдена (VI) в соответствующих электролитах.

В последние годы появилась серия работ по применению борогидрида натрия для восстановления малых количеств свинца, селена, мышьяка, ртути, висмута, сурьмы, германия и др. с последующим их атомно-абсорбционным определением [610-628]. Сущность методов заключается в том, что элементы под действием NaBH_4 выделяют в виде летучих гидридов или атомных паров, а затем определяют по их эмиссионным спектрам в микроволновой плазме или в холодном паре [618].

Применение борогидрида натрия для атомно-абсорбционного определения (ААО) ртути обеспечивает лучшую чувствительность (по сравнению с дихлоридом олова в 10 раз) [610]. Пробы и эталоны подкисляют соляной, азотной, серной или хлорной кислотой (до концентрации 1-4 М) и к раствору прибавляют борогидрид натрия. Газ-носитель азот увлекает пары образовавшейся металлической ртути в абсорбционную трубку, в которой измеряют пик поглощения. Определению ртути мешают селен, олово, медь, висмут, серебро. Золото и платиновые металлы подавляют абсорбцию. Коэффициент вариации при определении ртути 5%. Метод использован для анализа красок, сплавов, нержавеющей стали, биологических объектов.

Предложен восстановительный реагент (железо (III) – борогидрид натрия) для определения ртути в природных водах [611]. Предел обнаружения 0,1 нг/мл.

Применение борогидрида натрия для ААО ртути исключает влияние больших количеств хлорида натрия (до 5%) и сульфата магния (до 10%) [612]. Но никель подавляет абсорбцию даже при использовании NaBH_4 , если содержание ртути меньше 0,01%. Не влияют на точность анализа иодиды калия и железа (III) при концентрации ртути больше 0,005%.

Описан быстрый и чувствительный вариант определения свинца [613] атомно-абсорбционной спектрофотометрией с предварительным выделением летучего гидрида с помощью борогидрида натрия, с введением таких окислителей, как бихромат, персульфат, перекись водорода, перманганат: чувствительность метода значительно увели-

чивается – до 15-20 нг с ошибкой 2-7%.

Предложен метод определения до $9 \cdot 10^{-8}\%$ висмута, основанный на реакции висмута (III) с борогидридом натрия в солянокислой среде. Гидрид вводят в пламя смеси аргон-водород и измеряют абсорбцию. Коэффициент вариации составляет 4,2% [614].

Для определения мышьяка в фосфорной кислоте с помощью борогидрида натрия предложено [615] вводить в реактор пробу, содержащую 1г/л мышьяка (в виде раствора его оксида в щелочи), затем подкислять раствор соляной кислотой и перед добавлением NaBH_4 прилить 10%-ый иодид калия для восстановления As (V) до As (III). Иодид калия играет также маскирующую роль при анализе проб, содержащих большие количества ионов хрома (III), железа (III), кобальта (II) и др. [616], так как исключает эффект подавления поглощения света атомами мышьяка. Для стабилизации раствора борогидрида натрия при определении мышьяка атомно-абсорбционным методом рекомендовано применять его в виде 2%-ого щелочного раствора [611].

Описан [619] прием ограничения влияния 1000-кратных количеств никеля, 100-кратных – платины и палладия и 20% меди при отделении мышьяка в виде гидрида в пламени водород-аргон. Он основан на введении в реакционную систему комплексообразующих агентов – тиосемикарбазида и 1,10-фенантролина.

Исследованию метода ААО сурьмы, основанного на восстановлении сурьмы (III) до стибина с помощью NaBH_4 , посвящен ряд работ [620-622]. Влияние посторонних ионов, например марганца, хрома и железа, можно полностью исключить, если использовать [620] предварительное восстановление окислителей сульфатом гидразина. Предел обнаружения 0.02 мкг сурьмы при анализе стандартных образцов и воды.

Разработан бездисперсионный метод атомно-флуоресцентной спектроскопии для определения нонаграммовых количеств сурьмы [619], который применен для анализа свинца и сточных вод.

Предложен полуавтоматический метод определения общей

сурьмы в горных породах [622]. Образцы разлагают смесью фтороводородной и серной кислот, автоматически генерируют гидрид сурьмы с использованием борогидрида натрия (в специально разработанном автоматическом анализаторе) и регистрируют абсорбцию сурьмы при 217,6 нм в токе аргона. Определению не мешают алюминий, железо, кальций, магний, титан, мышьяк, теллур. Предел обнаружения 0,04 мкг/г, при определении 0,16-4,5 мкг/г сурьмы $S_r = 6,5\%$.

Изучены условия спектрофотометрического определения сурьмы (III) и (V) с хромпиразолом I (ХП I) – 4-диметиламинофенил-4'-метилбензиламинофенилкарбинолом после выделения (отгонки) ее в виде гидрида [628]. В качестве восстановителя использован борогидрид калия в 0.1 М растворе КОН. Условия образования гидрида и его поглощения изучены в работе [629] при разработке спектрофотометрического определения сурьмы. Способ основан на взаимодействии стибина с щелочными водно-органическими растворами солей тетразолия. При этом образуются окрашенные формазаны. Наибольшей чувствительностью характеризуется взаимодействие SbH_3 с 2-(n-иодфенил)-3-(n-нитрофенил)-5-фенил-2Н-тетразолием ($\lambda_{max} = 620$ нм, $\epsilon = 1,18 \cdot 10^5$). Разработаны методики прямого определения сурьмы в образцах керамики на основе диоксида олова и в красном стекле (табл. 9.25).

Таблица 9.25

Результаты определения сурьмы в реальных объектах ($P = 0,95$) [629]

Объект анализа	n	Введено, ΔX , масс. %	Найдено, масс. %		
			$\bar{X} \pm \delta$	S_r	$\Delta \bar{X} \pm \delta$
Керамика из SnO_2					
Образец 1	5	0,50	0,50±0,03	0,047	—
	4		1,00±0,05	0,029	0,50±0,05
Образец 2	5	0,021	1,01±0,04	0,030	—
Стекло красное	6		0,023±0,002	0,066	—
	3		0,045±0,003	0,022	0,021±0,003

Авторы [623] не сумели устранить влияние мышьяка, поэтому

разработанную методику определения сурьмы рекомендуют для объектов с низким соотношением As:Sb. Предложенная методика применена для анализа объектов с содержанием мышьяка $\approx 0,001\%$. Результаты (табл. 9.25) характеризуются удовлетворительной воспроизводимостью и правильностью (доказано методом стандартных добавок).

В основу другого фотометрического метода положена [628] реакция между ХП I с иодидным анионным комплексом сурьмы (III). Вначале идет комплексообразование Sb (III) с иодидом, затем следует ассоциация иодидного комплекса сурьмы с красителем. Чувствительность реакции охарактеризована эффективным молярным коэффициентом поглощения $\varepsilon_{670} = (5,3 \pm 0,1) \cdot 10^4$. Определению сурьмы не мешают 200-кратные по массе количества мышьяка (III) и (V), 1500-кратные количества олова (II) и (IV). Разработанные методики использованы для анализа свинцово-цинкового концентрата латуни, бронзы с S_r не более 0,08.

Описан модифицированный способ определения малых количеств мышьяка и селена в воде, основанный на восстановлении элементов до гидридов с помощью NaBH_4 с последующим их сжиганием в водородном пламени. Предел обнаружения $8 \cdot 10^{-9}$ г As и $1,2 \cdot 10^{-8}$ г Se [623].

Подобраны оптимальные условия и проведено сравнительное изучение восстановления соединений мышьяка, сурьмы и селена до соответствующих гидридов с использованием цинка и борогидрида натрия. Оба восстановителя обеспечивают сравнимые по точности и чувствительности результаты атомно-абсорбционного анализа [624].

Предложен способ определения германия [610], а также мышьяка (III) и (V), сурьмы (III) и (V) при совместном присутствии в воде [626].

Для дифференциального определения теллура (IV) и (VI) использован предвосстановитель трихлорид титана, а в качестве восстановителя борогидрид натрия [627].

Предложено применять щелочные растворы (0,1-1,0М NaOH) борогидрида натрия в качестве титранта для прямого потенциометри-

ческого определения осмия (VIII) [630]. Скачок потенциала в конечной точке наблюдается довольно резкий (рис. 9.17), что позволяет с удовлетворительной точностью и воспроизводимостью определять до 0,025 мг тетраоксида осмия в 25 мл раствора с ошибкой, не превышающей 3,7%. Метод более чувствительный (в ~70 раз), чем известные, и позволяет проводить анализ в широком интервале щелочности среды и в присутствии посторонних веществ (таблица 9.26) [473].

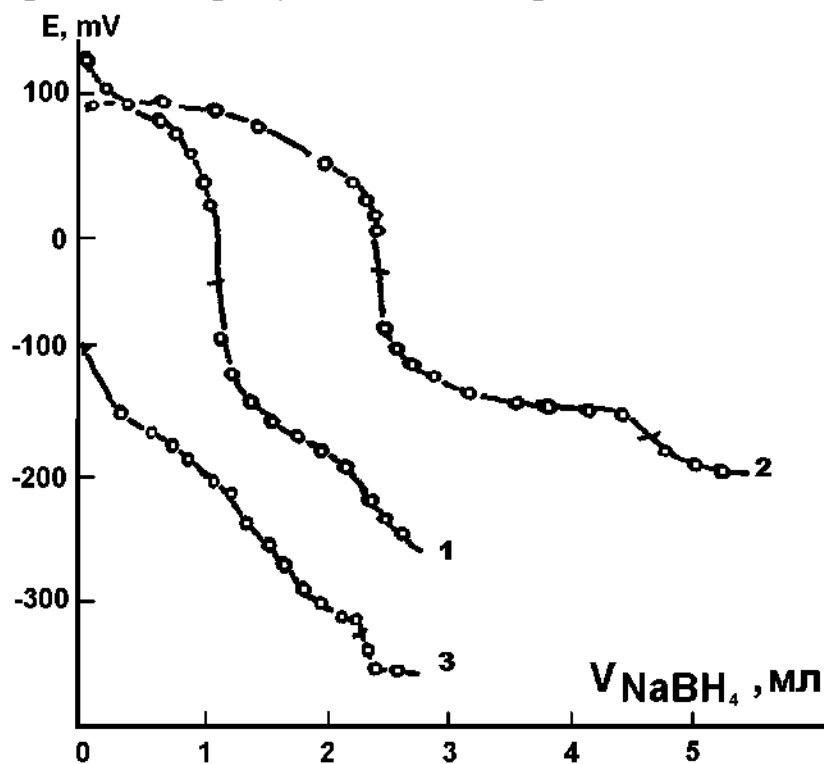


Рис. 9.17. Потенциометрические кривые титрования щелочных (0,5M NaOH) растворов Os (VIII) (1, 2), Os (VII) (3) и Os (VI) (4) борогидридом натрия. $[Os]_0$, мкМ: 1 — 37; 2 — 64; 3 — 6,4; 4 — 64.

Разработана методика анализа раствора тетраоксида осмия фотометрическим титрованием в присутствии гипохлорита [631]. В качестве титранта использованы щелочные растворы борогидрида натрия и тиосульфата. Фотометрическое титрование проводят при $\lambda_{эфф} = 450$ нм; полученные результаты совпадают с данными потенциометрического метода. При совместном титровании тиосульфатом щелочного раствора осмия и активного хлора вначале титруется гипохлорит, а затем осмий (VIII). Определить концентрацию осмия методом потенциометрического титрования в присутствии окислителя, как считают авторы, невозможно. Присутствие в осмиевом растворе других металлов платиновой группы мешают определению осмия.

Таблица 9.26

Определение осмия (VIII) потенциометрическим титрованием борогидридом натрия в присутствии посторонних веществ. $n = 6$.

$P = 0,95$. Объем 20 мл [473, 630]

Взято OsO_4 , мг	Ион	Отношение $C_{\text{ион}}:C_{\text{Os}}$	Найдено OsO_4 , мг	S_r , %
17,53	NO_3^-	400	17,53	1,53
17,53	SO_4^{2-}	25	17,75	0,85
12,90	Cl^-	200	12,85	0,93
12,90	ReO_4^-	5	12,68	0,79
12,24	VO_3^-	5	12,26	0,65
12,24	WO_4^{2-}	1	12,32	0,57
12,24	MoO_4^{2-}	0.1	12,26	0,57
12,24	TeO_4^{2-}	10	12,21	0,33
10,97	SeO_4^{2-}	10	10,97	0,82
7,83	RuO_4^{2-}	1	7,81	1,15
57,20	ClO^-	0.01	57,34	0,76

Однако в работах [632, 633] показана возможность потенциометрического определения осмия в присутствии гипохлорита, который предварительно вводят в анализируемый раствор для окисления осмия (с более низкой, чем $8+$, степенью окисления) до тетраоксида. В полученном растворе удалить избыток окислителя и определить Os (VIII) можно двухстадийным титрованием (рис. 9.18).

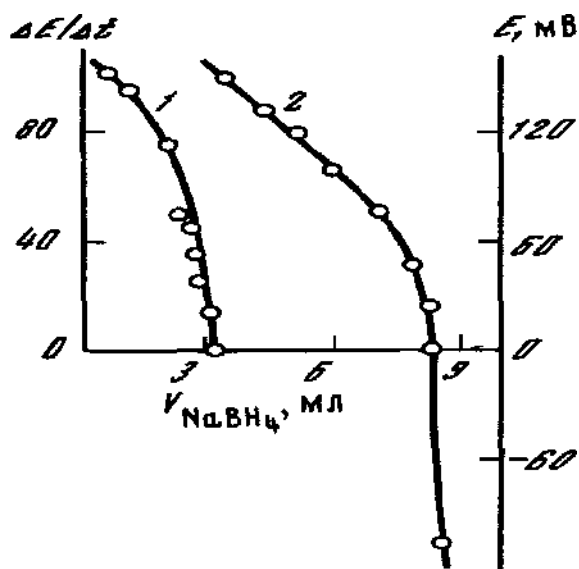


Рис. 9.18. Двухстадийное потенциометрическое титрование 57,2 мг тетраоксида осмия ($9,79 \cdot 10^{-3} \text{M}$) раствором борогидрида натрия в присутствии $9,3 \cdot 10^{-3} \text{M}$ гипохлорита в 1M NaOH. 1 – титрование гипохлорита; 2 – титрование тетраоксида осмия.

На первой стадии титруют борогидридом гипохлорит. Так как в щелочной среде потенциал гипохлорита устанавливается крайне медленно (в течение ~ 24 часа), титрование следует проводить, фиксируя изменение потенциала (ΔE) за единицу времени, например за 1 мин после приливания очередной порции титранта. Когда ΔE становится равным нулю, титрование гипохлорита закончено. Не вынимая электроды из раствора, титруют образовавшийся осмий (VIII) тем же раствором борогидрида натрия до максимального скачка потенциала от очередной капли титранта. При таком способе анализа доступно повторное титрование той же пробы: образовавшийся при первом титровании осмий (VI) вновь окисляют гипохлоритом до осмия (VIII). При определении 7-57 мг OsO_4 в 25 мл раствора относительное стандартное отклонение не превышает значения, равного $1,53 \cdot 10^{-2}$. В присутствии посторонних веществ (нитраты, сульфаты, хлориды, перренаты, ванадаты, рутенаты, вольфраматы, молибдаты, теллулаты, селенаты) осмий определяют также, как при анализе чистых растворов.

Предлагаемая методика потенциометрического определения осмия обеспечивает по сравнению с существующими определенные преимущества: возможность быстро и достаточно точно анализировать растворы осмия независимо от степени его окисления; повторно титровать одну и ту же пробу (таблица 9.27); возможность определить содержание в растворе гипохлорита [633] (таблица 9.28); анали-

зировать растворы осмия в присутствии ряда посторонних веществ (см. таблицу 9.26). И, наконец, выявлены условия количественного перевода соединений осмия различных степеней окисления в тетраоксид.

Таблица 9.27

Определение осмия потенциометрическим титрованием борогидридом натрия после окислительной обработки гипохлоритом натрия ($n = 6$; $P = 0,95$) [473, 630]

Состав раствора	Взято OsO_4 , мг	Найдено OsO_4 , мг	S_r , %
OsO_4	17,53	17,7	1,5
OsO_4^*	17,53	17,6	1,2
OsO_4^-	11,44	11,4	1,0
OsO_4^{2-}	22,88	22,9	0,3
OsO_4^- , OsO_4	57,20	57,3	0,3
OsO_4^- , OsO_4^{2-}	57,20	57,4	0,8
OsO_4^{2-} , $\text{OsO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	22,88	22,8	1,1
$\text{OsO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	57,20	56,9	0,8
OsO_2 , NaClO (1:140)	57,20	57,2	0,1
OsO_2 , NaClO (1:360)	22,88	22,8	0,8
OsO_2 , NaClO (1:720)	11,44	11,4	0,9
OsO_2 , NaClO (1:1400)	5,72	5,74	0,8

*Повторное титрование предыдущего раствора.

Таблица 9.28

Определение тетраоксида осмия и активного хлора в щелочных растворах с помощью борогидрида натрия в 1 М NaOH ($n = 6$) [473, 630]

Взято, ммоль		Найдено, ммоль		S _r , %	
OsO ₄	ClO ⁻	OsO ₄	ClO ⁻	OsO ₄	ClO ⁻
0,112	0,260	0,111	0,261	0,46	0,80
0,225	0,130	0,226	0,132	0,20	0,60
0,450	0,520	0,452	0,518	0,17	0,45
0,900	1,04	0,903	1,02	0,15	0,50

С целью упрощения хода анализа растворов, относительно богатых осмием и рутением, предложен метод потенциометрического определения их титрованием осмия (VIII) борогидридом натрия, а затем титрованием смеси осмия (VI) и рутения (VI) гидроксиламином [634, 635]. Рутений находят по разности. Этим способом определяют 0,05-50,0 мг осмия (VIII) и 0,025-25 мг рутения (VI). При этом количество рутения не должно превышать 0,5 масс. % осмия (таблица 9.29).

Разработанный способ потенциометрического титрования осмия борогидридом натрия позволяет понизить предел определяемых концентраций (в 70 раз) по сравнению с известным, повысить селективность метода, последовательно определять осмий и рутений с использованием второго титранта. Можно предложенным способом анализировать растворы, содержащие посторонние вещества (C_{ион}:C_{Os}):Cl⁻ – 200; NO₃⁻ – 400; TeO₄²⁻ – 10; SeO₄²⁻ – 10; SO₄²⁻ – 25.

Таблица 9.29

Анализ смеси осмия (VIII) и рутения (VI) методом потенциометрического титрования борогидридом натрия и гидроксиламином в 4 М NaOH (n = 6; P = 0,95. Объем 20 мл.)

Взято, мг		Найдено, мг		S _r , %	
Os	Ru	Os	Ru	Os	Ru
7,83	3,94	7,81	3,99	2,0	1,7
15,67	0,987	15,7	0,988	0,7	1,7
17,10	0,205	17,1	0,207	0,2	0,4
17,10	0,408	17,0	0,412	0,8	0,7

Для разработки более простой и удобной методики выделения и

последующего гравиметрического определения Ru (III) и (IV) в нитрозокомплексах, Ru (VI) в щелочных ($\text{pH} > 11$), Ru (VIII) в слабокислых и слабощелочных растворах исследовано их взаимодействие с борогидридом натрия при варьировании ряда факторов [636]. Установлено, что наилучшей исходной формой для получения диоксида рутения является рутений (VIII) при pH 8-9 и рутений (VI) при pH 11-12. Осаждение занимает 25-30 минут. Целесообразно восстанавливать рутений (VIII, VI) 2-кратным избытком NaBH_4 , т. е. при массовом соотношении $\text{Ru (VIII):NaBH}_4 = 1:0,4$ и $\text{Ru (VI):NaBH}_4 = 1:0,2$. Для определения рутения(III, IV) в нитрозокомплексах его необходимо предварительно окислить гипохлоритом натрия либо периодатом калия для перевода в Ru (VI) при pH 11-12. Преимуществом предложенного способа является сокращение продолжительности анализа (по сравнению с гидролитическим осаждением рутения) более чем в 2 раза, а также возможность определять рутений в присутствии 100-кратных количеств Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} . $S_r = (0.1-0.3) \cdot 10^{-2}$ при определении 50-250 мг Ru.

Используя установленный Норкусом и Стульгене [637] факт каталитического действия тетраоксида осмия в реакции борогидрида натрия с гексацианоферратом калия, авторы [638, 639] разработали чувствительный и достаточно селективный метод кинетического определения осмия. Показано, что скорость реакции NaBH_4 с $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ в сильнощелочной среде ($\geq 1 \text{ M NaOH}$) прямо пропорциональна концентрации не только Os (VIII), но и Os (VII), Os (VI) и Os(IV) (рис. 9.19). В качестве меры скорости реакции использована пропорциональная ей величина отношения изменения оптической плотности во времени ($V = \Delta D / \Delta \tau = \text{tg} \alpha$), так как в первые 2-12 минут зависимость D от времени линейна. Предложенным методом можно определять осмий в любой степени его окисления при концентрациях до 0.01 мкг/мл с ошибкой ≤ 6 отн. % как в чистых растворах, так и в присутствии посторонних веществ (хлориды, сульфаты, ЭДТА, соли ряда переходных металлов, селена, теллура и др.). Для повышения чувствительности определения осмия можно использовать метод

фиксированного времени (рис. 9.20), измеряя оптическую плотность раствора реагирующих веществ, например через 30 минут при 30°C. В этом случае можно определять до $1.7 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл осмия с ошибкой ≤ 7 отн. %. С увеличением щелочности до 7-8 М NaOH предел обнаружения повышается до $6 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл (таблицы 9.30 – 9.32).

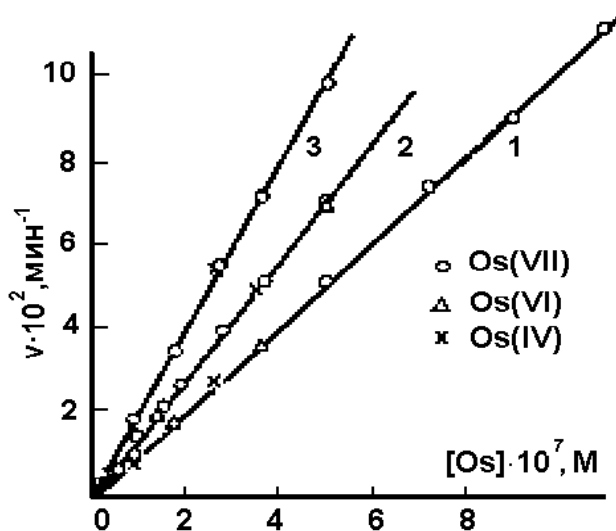


Рис. 9.19. Зависимость скорости реакции борогидрида натрия с гексацианоферратом от концентрации осмия при 20(1), 25 (2) и 35°C (3) в растворе 4М NaOH.

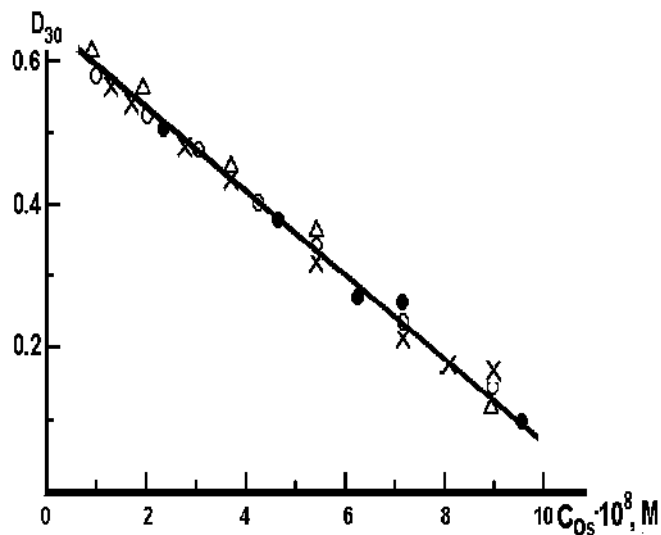


Рис. 9.20. Градуировочный график для кинетического определения осмия методом фиксированного времени по реакции борогидрида натрия с гексацианоферратом(III) калия 4М NaOH при 30°.

Таблица 9.30

Влияние посторонних веществ на скорость реакции $K_3[Fe(CN)_6]$ с $NaBH_4$ в присутствии Os (VIII) ($C_{ТГБ} = 10,8 \cdot 10^{-2}$ М; $C_{ГЦФ} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М; $C_{NaOH} = 4$ М; $C_{Os} = 3,6 \cdot 10^{-7}$ М; 25°)

Вещество	Соотношение $C_{Os}:C_{ион}$	$tg\alpha \cdot 100$	Вещество	Соотношение $C_{Os}:C_{ион}$	$tg\alpha \cdot 100$
Fe (III)	1:500	5,1	PO_4^{3-}	1:14000	5,1
Fe (II)	1:1400	5,0	$B_4O_7^{2-}$	1:7000	5,2
Mg (II)	1:400	4,8	CH_3COO^-	1:1400	5,0
Mg (II) + комплексон III	1:1400	5,0	$Fe(CN)_6^{4-}$	1:8000	4,9
Sn (II)	1:600	5,1	VO_3^-	1:1400	5,1

Al (III)	1:1400	5,1	VO ²⁺	1:700	5,2
Rh (III)	1:200	5,2	MoO ₄ ²⁻	1:1500	5,0
Ru (IV)	1:14	5,0	WO ₄ ²⁻	1:1200	5,0
Ru (VI)	1:140	5,1	ReO ₄ ⁻	1:1000	5,1
Ir (IV)	1:200	5,0	TeO ₃ ²⁻	1:70	5,0
NH ₄ ⁺	1:1400	5,2	SeO ₃ ²⁻	1:16000	5,2

Окончание табл. 9.30

Cl ⁻	1:1000	5,0	Комплек- сон III	1:14000	5,1
NO ₃ ⁻	1:3000	5,1	Гидрокси- ламин	1:1400	5,2
Лимонная кислота	1:14000	5,2	Тиомоче- вина	1:2000	5,2
SO ₄ ²⁻	1:35000	5,0	Этиленди- амин	1:1200	5,1

Таблица 9.31

Определение осмия кинетическим методом

n	Введено Os, мкг/мл	Найдено Os, мкг/мл	(Δ/x)·100%
6*	1,00·10 ⁻²	1,02·10 ⁻²	6,0
6*	3,40·10 ⁻²	3,42·10 ⁻²	2,1
6*	5,10·10 ⁻²	5,30·10 ⁻²	5,3
6**	6,80·10 ⁻²	6,83·10 ⁻²	0,6
4***	6,80·10 ⁻²	6,86·10 ⁻²	4,3

* Чистые растворы.

** Смесь (Os:ион = 1:40): MoO₄²⁻, WO₄²⁻, ReO₄⁻, VO₃⁻, VO²⁺, CrO₄²⁻, NO₃⁻, NH₄⁺, SeO₃²⁻, TeO₃²⁻.

*** Смесь (Os:ион = 1:20): Fe (II), Fe (III), Cu (II), Cd (II), Ni (II), Co (II), Bi (III), Al (III), Mg (II), Ru (IV), Rh (III).

Таблица 9.32

Определение осмия в чистых растворах методом фиксированного времени (C_{ТГБ} = 5,42·10⁻² М; C_{ГЦФ} = 2,5·10⁻³ М; C_{NaOH} = 4,0 М; l = 3 см; n = 4; 30°)

Введено Os, мкг/мл	Найдено Os, мкг/мл	(Δ/x)·100, %	Введено Os, мкг/мл	Найдено Os, мкг/мл	(Δ/x)·100, %
-----------------------	-----------------------	-----------------	-----------------------	-----------------------	-----------------

$1,70 \cdot 10^{-3}$	$1,66 \cdot 10^{-3}$	7,1	$6,80 \cdot 10^{-3}$	$6,84 \cdot 10^{-3}$	4,7
$3,40 \cdot 10^{-3}$	$3,28 \cdot 10^{-3}$	6,5	$10,2 \cdot 10^{-3}$	$10,0 \cdot 10^{-3}$	4,5

Прямо пропорциональная зависимость скорости реакций NaBH_4 с перренатом от концентрации ионов различных элементов [473] может быть с успехом использована для кинетического определения последних (рис. 9.21-9.24).

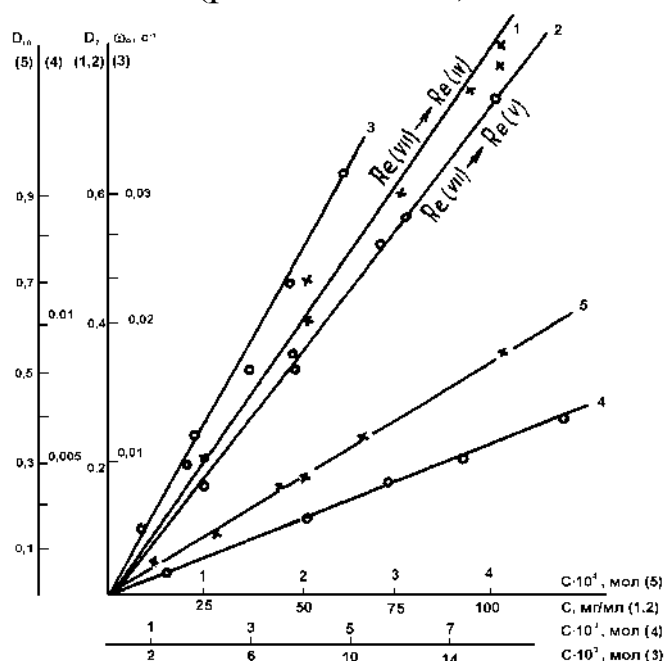


Рис. 9.21. Зависимость скорости реакций NaBH_4 с Re (VII) (1, 2; pH 9,20); V (V) (3, pH 9,20); W(VI) (4; pH 3,90); Te (IV) (5; pH 10,45) от концентрации анионов. C_{NaBH_4} , М: 1, 2, 3, 4 – 0,02; 5 – 0,01. 20°C.

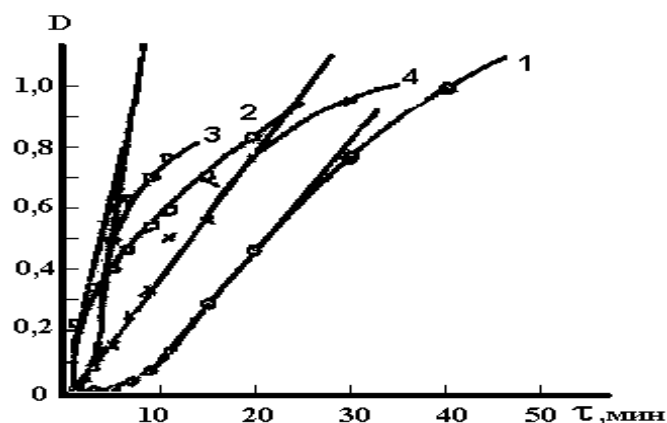


Рис. 9.23. Изменение оптической плотности системы NaBH_4 –

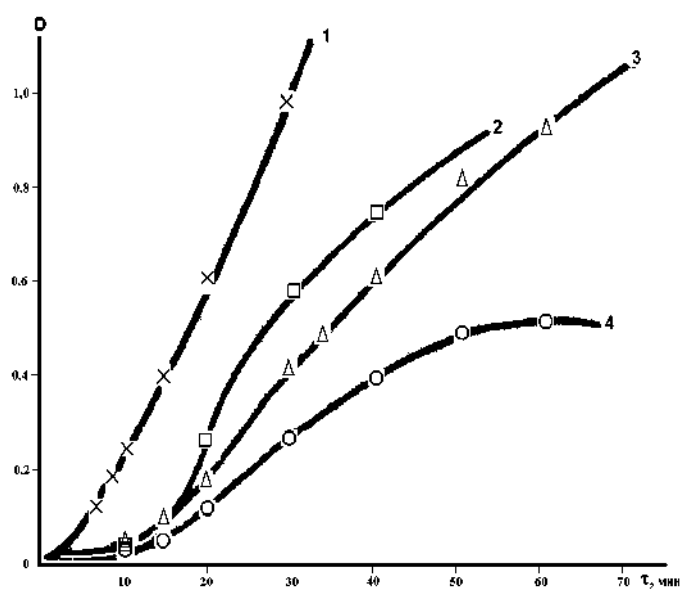


Рис. 9.22. Изменение оптической плотности системы NaBH_4 – NaReO_4 в боратных буферных растворах с pH 9,55 при 25°C. $[\text{NaReO}_4] = 2 \cdot 10^{-2}$ М; $[\text{NaBH}_4] = 1 \cdot 10^{-2}$ М. 1 – «холостой» опыт; 2 – $[\text{Ca}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л; 3 – $[\text{Ni}^{2+}] = 2 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л; $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л.

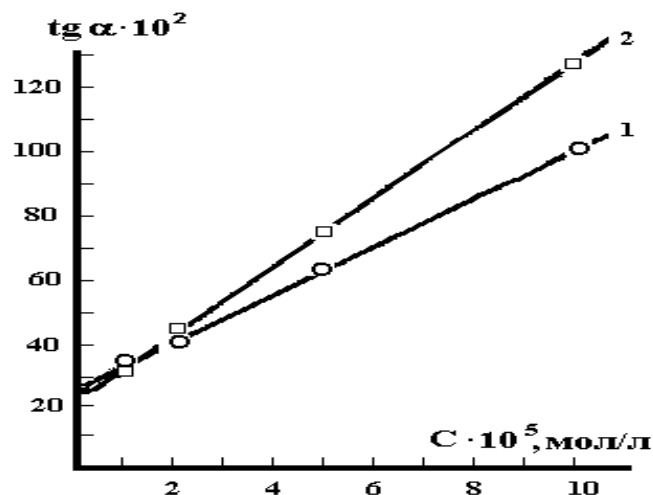


Рис. 9.24. Зависимость скорости ре-

NaReO₄ – KCNS в боратных буферных растворах с pH 9,55 при 25°C. C_{KCNS} = 1%; C_{NaReO₄} = 2·10⁻² М; C_{NaBH₄} = 1·10⁻² М; 1 – некаталитическая реакция; 2 – C_{Cu} = 1·10⁻⁴ М; 3 – C_{Ni} = 1,0 10⁻⁴ М; 4 – C_{Co} = 2,0·10⁻⁶ М. акции восстановления Re (VII) до Re (V) от концентрации Co (1) и Ni (2). PH 9,55; C_{NaReO₄} = 1·10⁻² М; C_{NaBH₄} = 1·10⁻² М; C_{KCNS} = 1%; t = 25°C.

На основании анализа литературных данных можно наметить следующие направления использования Na(K)BH₄ в анализе различных объектов.

1. Восстановление ионов и веществ до более низких степеней окисления элементов с последующим количественным определением. В этом случае борогидриды играют роль восстановительных реагентов и могут быть использованы в твердом виде, в виде водных или щелочных растворов. Избыток восстановителя легко разрушается кислотой. При анализе смеси веществ (или ионов) можно применять NaBH₄ (KBH₄) для их избирательного восстановления в присутствии комплексообразующих реагентов.

2. Количественное определение прямым титрованием ионов или веществ. Для этих целей применяют титрованные щелочные растворы борогидридов или их растворы в органических растворителях. В ряде случаев целесообразно применять метод обратного титрования.

3. Использование редокс реакций с участием BH₄⁻ -иона для кинетического определения микроколичеств элементов.

Другие области применения

Борогидриды различных металлов, обладая сильными восстановительными свойствами, находят, как известно, применение в различных областях науки и техники.

В комплексе с тетрагидрофураном Al(BH₄)₃ используется как восстановитель альдегидов, кетонов, сложных эфиров и пр. [4, стр. 332].

Полученные в [641] соединения типа (R₄N)[AlH_{4-n}(BH₄)_n] являются селективными восстановителями функциональных групп органических веществ и проявляют стереоспецифичность при восстановлении биологически активных веществ (например, метиловый эфир

эстроны).

Углеводородное сырье, содержащее серу и асфальтены (кубовые остатки, экстракты из смолистых песков) смешивают с водородом и добавляют 1,0-30,0 масс.% борида или борогидрида металла IV, V или VI группы, либо их смесь (например, борогидриды титана, ванадия) [469]. При 225-500°C и высоком давлении образуется бессернистый низкокипящий продукт.

Борогидрид цинка способен селективно восстанавливать альдегиды, кетоны, эфиры карбоновых кислот в спирты, а нитрилы в первичные амины [641].

Восстановительная активность борогидридов металлов часто возрастает в присутствии различных катализирующих добавок [4]. Например, на практике часто используют смесь $\text{NaBH}_4 - \text{AlCl}_3$ в диглиме, $\text{KBH}_4 - \text{AlCl}_3$ в тетрагидрофуране. Хлорид алюминия можно заменить трихлоридом галлия, тетрахлоридом титана или олова, трифторидом бора. Механизм действия подобного рода систем до сих пор еще не установлен.

Активной каталитической частицей в системе $\text{NaBH}_4 - \text{CoCl}_2$ в метанольной среде является промежуточное соединение Co_2B , который, координируясь с функциональными группами субстрата, катализирует гетерогенное восстановление посредством борогидрида натрия [642]. Так, восстановление PhCN , PhCH_2CN , PhCONH_2 , $(\text{CH}_2)_4\text{C}\equiv\text{CH}$ в присутствии $\text{NaBH}_4/\text{Co}_2\text{B}$ приводит при комнатной температуре к высоким выходам соответственно PhCH_2NH_2 , $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$, PhCH_2NH_2 и октана.

Большой интерес представляет применение борогидрида натрия [643] при очистке, стабилизации химических продуктов: гликолей, полигликолей, меркаптанов, эпоксидных соединений, нефтяных дистиллатов и т. д. Применяются борогидриды металлов в качестве топлива или его компонентов, так как при их сжигании в кислороде, фторе и других окислителях выделяется значительное количество тепла [5]. Например, теплота сгорания LiBH_4 , NaBH_4 , $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ составляет соответственно 1214, 1222, 4136 кДж/моль. Поэтому

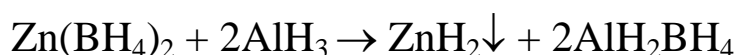
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ имеет практическое значение в качестве присадки к дизельным топливам для ускорения их воспламенения [43]. Предложено горючее на основе гидразина, улучшенное добавкой LiBH_4 [5], который понижает температуру плавления от -14 до -47°C и повышает удельный импульс при сгорании в кислороде. Для этих же целей предложен в качестве добавки к гидразину борогидрид гидразония. Борогидрид лития с аммиаком может быть использован в качестве горючего, а окислителем – азотная кислота. В качестве горючих компонентов ракетных топлив предлагаются аммонийные, гидразиновые и полигидразиновые производные аниона $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ [5].

Предлагалось использовать NaBH_4 в нефтедобывающей промышленности [44] для восстановления отработанных скважин.

Установлен факт люминесценции соединения $[\text{Nd}(\text{BH}_4)_2]_2\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11} \cdot 10\text{ТГФ}$ [164] и высказано предположение о возможном его применении в качестве люминофора.

Используются борогидриды металлов для получения веществ и материалов, имеющих практическое значение. Например, если сильно основную смолу в ОН – форме обработать 10%-ным водным раствором борогидрида натрия, то образуется BH_4 -аминообменная смола, обладающая восстановительными свойствами [644]. Восстановлением соответствующих солей борогидридом щелочного металла в щелочной среде (0,001-0,6 М) получают тонкие (5-10 нм), устойчивые к погодным воздействиям порошки ферромагнитных материалов ($x\text{Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , $\text{Co} + \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ и пр.) [645].

Установлено образование ZnH_2 с 80%-ным выходом при взаимодействии борогидрида цинка с гидридом алюминия в диэтиловом эфире [646]:



В растворе по данным ИК-спектроскопии предположено образование замещенного борогидрида алюминия. В стабилизацию твердого гидроксида значительный вклад вносит сольватация его эфиром.

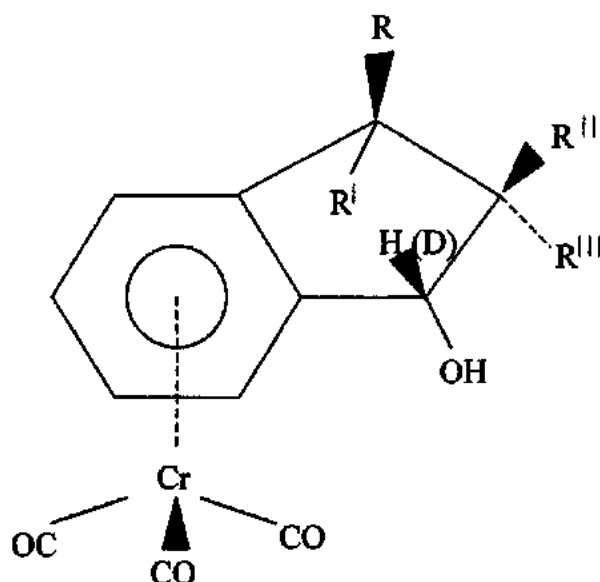
Определенный практический интерес представляет собой про-

цесс окисления борогидрида циркония при нагревании с целью осаждения из паровой фазы пленок диборида циркония [647]. Смесь ZrB_2 с кубической и моноклинной ZrO_2 образуется при термораспаде $Zr(BH_4)_4$ в потоке O_2 с добавками He , Ar , Br_2 , NH_3 , I_2 при 400-500°C при мольном отношении (n) борогидрида к кислороду $>0,1$. Если $n < 0,1$, то получается смесь двух модификаций диоксида циркония [648]. Можно получить лишь кубическую модификацию ZrO_2 , если процесс вести при отношении $BH_2:O_2 > 0,1$, либо $NH_3:O_2 > 0,1$, или $I_2:O_2 > 0,01$.

Взаимодействием $LiBH_4$ с $[H_2GaCl]_2$ (2: 1) при $-23^\circ C$ в вакууме получен $H_2Ga(\mu-H)_2BH_2$ с выходом 80% [649].

С помощью борогидрида натрия [650] в процессе электролиза $In_2(SO_4)_3$ в присутствии ЭДТА при pH 9,5-10,0 получен порошкообразный индий.

При взаимодействии $NaBH_4$ или $NaBD_4$ в изопропанолe с индановыми комплексами трикарбонила хрома, имеющими строение где $R = R^I = R^{II} = R^{III} = H$, а также R , R^I , R^{II} или R^{III} поочередно представляют собой Me , Et и $iso-Pr$, образуются комплексные соединения со строением [651]:



Предложен способ получения молибденовой и фосфорномолибденовой «синей» при взаимодействии молибденовой и фосфорномолибденовой кислот с борогидридом натрия в кислой среде с pH 1,5-2,5 (рис. 9.25) [652].

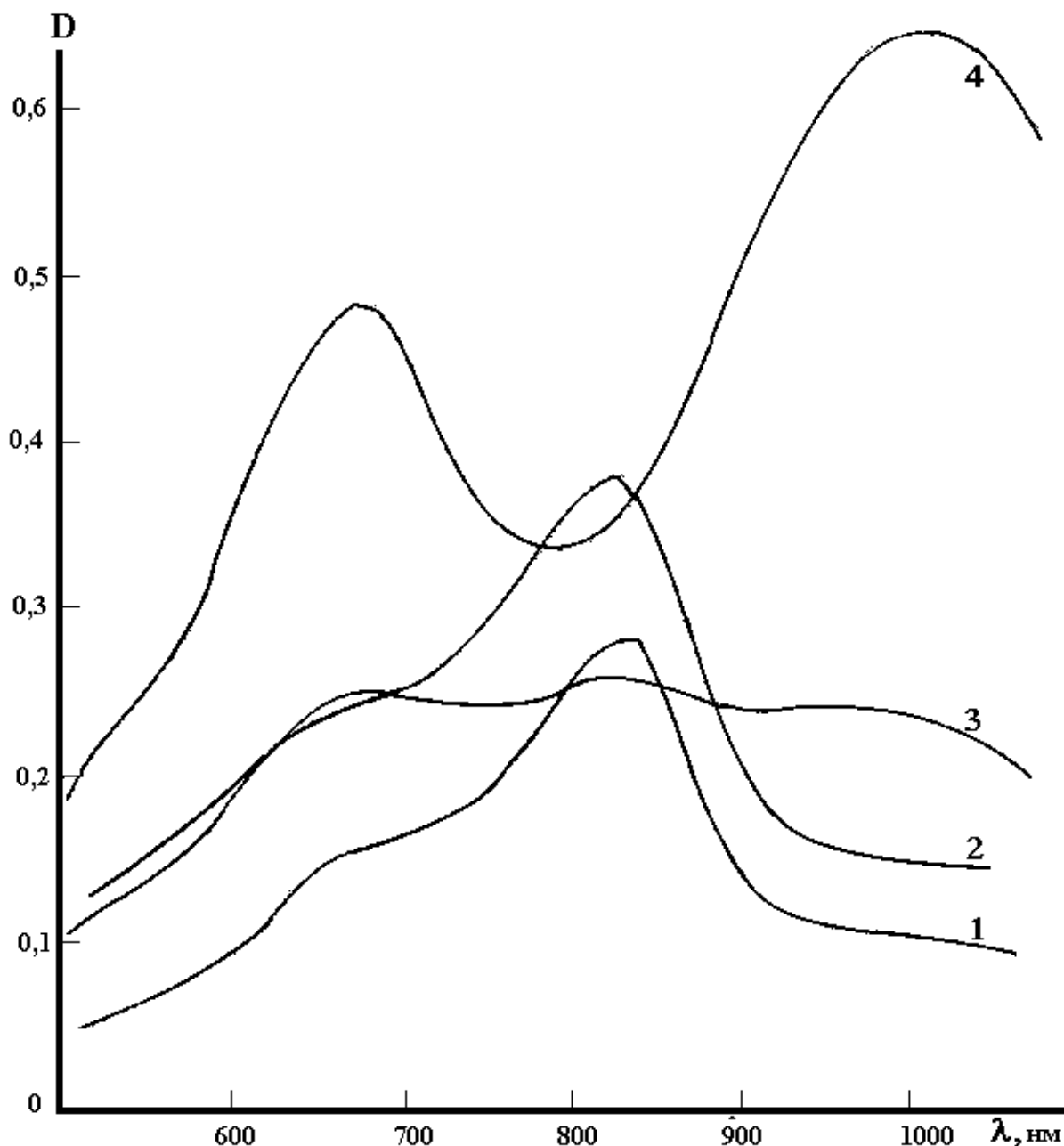


Рис. 9.25. Спектры поглощения «синей», полученных при различных условиях. 1, 2, 3 – спектры ФМС в растворах с рН 2,17 (1); 2,30 (2); 2,50 (3); 4 – спектр МС в растворе с рН 2,78. $[\text{NaBH}_4] = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $[\text{PO}_4]^{3-} \cdot 10^5 \text{ М}$: 2.1 (1, 2, 3) и 0 (4); $[\text{Mo(VI)}]/[\text{NaBH}_4]$: 1 – 12,25; 2 – 3,08; 3 – 12,25; 4 – 6,08.

Борогидриды – удобные реагенты для синтеза интеркаляционных соединений. Реакцией LiBH_4 с оксидами в этоксиэтаноле в атмосфере сухого азота с последующей отмывкой эфиром получены Li_xMO_3 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$); $\text{Li}_x\text{H}_3\text{O}_8$; $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [653, 654]. При взаимодействии борогидридов соответствующих катионов (M) с $\text{A} = \text{MoO}_3, \text{V}_2\text{O}_3$,

FeOCl, TaS₂, TiS₂ в органических растворителях при 25-80°C образуются интеркаляционные соединения типа M_xA^{X-} , $M_xL_yA^{X-}$ (L = CH₃OH, H₂O; M⁺ = Li, Na, K, (CH₃)₄N, (C₂H₅)₄N, (C₄H₉)₄N).

Осуществлен синтез гидридов интерметаллических соединений (ИМС) типа LaNi₅ в щелочных растворах борогидридов щелочных металлов [655-658]. Водород образуется в результате каталитического гидролиза BH_4^- -иона.

В случае NaBH₄ образующаяся гидридная фаза [655] имеет состав LaNi₅H_{4.5}, но она не устойчива.

Более устойчивые гидридные фазы ИМС образуются при частичном замещении в LaNi₅ никеля на такие металлы, как железо, хром, медь, марганец, кобальт, алюминий, так как они имеют более низкое давление диссоциации гидридных фаз [656]. Состав их LaNi_{4.5}T_{0.5} (T = Mn, Cr, Co, Al, Fe, Cu), а гидридов – LaNi_{4.5}T_{0.5}H_{4.5}. Исследования проводили при 25-45°C в 0,1-4,0 М растворах NaOH.

Исследовано взаимодействие ИМС типа LaNi_{4.5}T_{0.5} (T = Ni, Mn) с щелочными растворами борогидридов рубидия и цезия [657]. Гидрирование ИМС приводит к образованию аналогичных гидридных фаз.

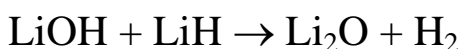
Изучено поведение RNi_xCo_{3-x} (x = 0-3), где R = Ce, Y, в щелочных (1,0-4,0 М NaOH) растворах NaBH₄ [658] и установлено протекание реакции гидрирования ИМС с образованием гидридных фаз CeNi₃H_{2.8}; CeCo₃H_{3.5}; YNi₃H_{2.3}; YCo₃H_{3.9}. Описанные выше исследования представляют большой интерес, с одной стороны, для получения H₂, а с другой стороны, как принципиально новый путь синтеза гидридов ИМС без использования газообразного водорода под давлением.

Возможности использования смесей борогидрида натрия с его гидроксидом как основы создания твердых источников водорода были исследованы в работах [659-662]. Показано, что при молярном отношении NaBH₄:NaOH = 1:3 взаимодействие протекает с образованием метабората натрия, оксида и гидрида натрия и выделением трех молей водорода. При большем количестве NaOH, а именно, при соотношении NaBH₄:NaOH = 1:4, процесс идет с выделением в газовую фазу всего содержащегося в системе водорода. Обнаруженные явле-

ния характерны для других щелочных металлов, например, более богатых водородом соединений лития [663]. Реакции LiBH_4 с LiOH протекают в интервале 335-380°C по уравнениям:



При соотношении реагентов 1 : 4 выделяется весь водород за счет реакции при 700-750°C



Суммарный процесс описывается уравнением



Авторы [663] полагают, что большие отрицательные значения энтальпий описанных выше реакций дают основания для поиска путей их использования с целью создания источников, генерирующих водород в самораспространяющемся режиме.

Соединения с высокой атомной концентрацией водорода A_H (A_H это число атомов N_H в 1 см³ вещества) [285] находят широкое применение в технике [4, 5]. Они используются, в частности, для защиты от быстрых нейтронов [5]. Наибольшее значение A_H имеет борогидрид тетраметиламмония – $9,1 \cdot 10^{22}$ [5].

В последние годы получили распространение твердофазные методы синтеза комплексных соединений, содержащих во внешней или внутренней сфере BH_4^- - $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ ионы [285-288, 664-666].

Правила обращения с борогидридами.

Их токсикология и воспламеняемость

В литературе [2, 4, 5, 667] правила работы с борогидридами щелочных металлов, откуда следует, что они являются безопасными веществами, если при работе с ними соблюдать известные меры предосторожности. Не следует допускать длительного контакта с воздухом, так как они гигроскопичны, кроме KBH_4 . Но соприкосновение с влагой не сопровождается самовоспламенением, а приводит лишь к медленному разложению BH_4^- и к выделению водорода. Исключение составляет борогидрид лития, который может самовозгораться на воз-

духе, при увлажнении или при соприкосновении с материалами, содержащими целлюлозу. В присутствии нитросоединений LiBN_4 взрывается. Поэтому во избежание порчи вещества и накопления газообразного H_2 борогидриды следует хранить в закрытых сосудах в атмосфере инертного газа. Желательно проводить работы в сухих камерах и все операции (при отсутствии инертной атмосферы) по загрузке и выгрузке проводить возможно быстрее. Следует избегать соприкосновения борогидрида с такими веществами, как хлорид алюминия и галогениды бора, так как при взаимодействии с ними могут образоваться легковоспламеняющиеся и токсичные вещества – борогидрид алюминия и диборан. Также следует помнить, что сильные кислоты энергично разлагают MBN_4 с бурным выделением водорода и весьма токсичного диборана.

Экспериментальные методы применения борогидридов щелочных металлов в реакциях восстановления отличны от методов, используемых при проведении реакций обмена, замещения, т.е. процессов, которые в отличие от первых не сопровождаются выделением водорода. Окислительно-восстановительные реакции необходимо проводить в вытяжном шкафу с сильной тягой.

Многие реакции борогидридов проходят в водном растворе при различных значениях pH среды. Можно рекомендовать использовать раствор MBN_4 в дистиллированной воде, приготовленной непосредственно перед применением. Так как борогидрид-ион разлагается водой, то его можно стабилизировать прибавлением небольших количеств разбавленного раствора гидроксида натрия и хранить в течение некоторого времени, если pH поддерживать достаточно высоким. Для достижения требуемой скорости реакций восстановления необходимо бывает снизить щелочность среды до pH 9-10. Лучше это сделать прибавлением в реакционную смесь борной кислоты. При проведении реакций в кислой среде можно поддерживать величину pH 3-4 с помощью разбавленной серной или соляной кислоты. Для разложения избытка борогидрида могут быть применены разбавленные уксусная, соляная и серная кислоты. Гидролиз BN_4^- можно также про-

водить (в тех случаях, когда реакционной средой является органический неводный растворитель) прибавлением воды или водных растворов карбоната (бикарбоната) и повышением температуры.

Так как технические препараты борогидрида гидролизуются быстрее, чем перекристаллизованные, лучше пользоваться очищенным восстановителем. Кроме того, при использовании MBH_4 в аналитической химии, для синтеза летучих гидридов высокой чистоты необходимо предварительно их перекристаллизовать тем или иным способом.

Борогидриды токсичны при приеме внутрь. При попадании на кожу вызывают раздражение. Особенно опасной является их пыль, очень сильно раздражающая дыхательные пути. Вследствие этого частью спецодежды для работников, занятых измельчением MBH_4 , пересыпкой и другими аналогичными операциями, должна быть защитная маска.

Помимо этого, работу с ними осложняет появление дерматитов, вызываемых действием комплексного гидрида и его растворов в изопропиламинe, тетрагидрофуране, жидком аммиаке и этилендиамина. Часто растворители обладают токсичностью, и в этом отношении следует применять определенные меры предосторожности. При работе с MBH_4 следует тщательно защищать глаза от попадания его растворов или пыли.

Проблемы, которые возникают при работе с веществами группы борогидридов в промышленных масштабах, связаны в основном с порошкообразным состоянием, выделением водорода при гидролизе и с обычной воспламеняемостью растворителей, например изопропиламина, тетрагидрофурана и низших спиртов. Поэтому работа с большими количествами $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ допустима только в аппаратуре, которая рассчитана на работу с высокими давлениями.

Борогидриды также можно применять в водных, спиртовых и водно-спиртовых растворах. Однако необходимо хранить растворители и готовить растворы на холоде для предотвращения разложения продукта. Борогидриды обладают большой теплотой растворения в этих растворителях, что требует значительного охлаждения.

Необходимо остерегаться прибавления кислых реагентов или падения $\text{pH} < 9$, а также попадания в раствор, например, солей никеля, кобальта, железа и других, катализирующих быстрый и полный гидролиз ВН_4 . Такой гидролиз приводит к выделению, например, $2,5 \text{ м}^3$ водорода из 1 кг борогидрида натрия и при быстром протекании может быть причиной значительного вспенивания, а также сильного разогревания. Хотя количество выделяемого тепла недостаточно для воспламенения водорода, образование больших объемов последнего является причиной непосредственной опасности.

С жидкими борогидридами необходимо обращаться весьма осторожно, вследствие их летучести и легковоспламеняемости. Меры предосторожности, в принципе, аналогичны вышеописанным. Следует лишь помнить, что они с влагой реагируют со взрывом. Избежать этого можно с помощью инертной атмосферы.

Работа по тщательно продуманным методикам, хорошая организация труда, соблюдение стандартных правил безопасности предотвращает опасность возникновения несчастных случаев при использовании борогидридов металлов, сохраняют ценные материалы и аппаратуру.

Список использованной литературы

1. Jensen E.H. A study of sodium borohydride. Copenhagen, 1954. 219 p.
2. Гейлорд Н. Восстановление комплексными гидридами металлов. М.: И.Л., 1959. 912 с.
3. Джерард В. Химия органических соединений бора. М.: Химия, 1966. 317 с.
4. Хайош А. Комплексные гидриды в органической химии. Л.: Химия, 1971. 624 с.
5. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. 676 с.
6. Pat. 3.026.355 (USA). Preparation of amines from amides by reduction with a borohydride / H.P. Johnston.
7. Мочалов К.Н., Терпиловский Н.Н., Трemasов Н.В. и др. Улучшение качества вторичных жирных спиртов с помощью борогидридов щелочных металлов // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 1974. Т. 17. №3. С. 313-314.
8. Wade R.C. Catalyzed reductions of organofunctional groups with sodium borohydride // J. Molec. Cat. 1983. Vol. 18. N 3. P. 273-297.
9. Burnett R.D., Kirk D.N. Kinetics of reduction of acetophenones by alkalimetal alkoxides and the mechanism of reduction of ketones by borohydride // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1976. N13. P. 1523-1526.
10. Mari Y., Kikuchi K., Sugiyama H., Seto S. The chemospecific reduction of aldehyde and ketone with sodium borohydride in the presence of ... thiol // Tetrahedron Lett. 1977. N 3. P. 263-264.
11. Adams C., Gold V., Reuben D.M.E. Hydrogen isotope exchange in the aldehyde group during the reduction of benzaldehyde by tritiated sodium borohydride (tetrahydridoborate) // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1977. N 11. P. 1472-1478.
12. Weissenberg M., Glotter E. Steric source of reduction with sodium borohydride of steroidal α , β – epoxy – ketones // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1978. N 6. P. 568-571.
13. Limiere G.L., Van Osselaer T.A., Alderweireldt F.C. Additional

evidence for the existence of only one kind of transition state in the NaBH_4 reduction of aliphatic ketones // Bull. chim. Belg. 1978. Vol. 87. N 3. P. 771-782.

14. Wigfield D.C., Phelps D.J. Enthalpy-entropy relationships in the reduction of hindered and unhindered cyclohexanones by sodium borohydride // J. Org. Chem. 1976. Vol. 41. N 14. P. 2396-2401.

15. McAlees A.J., McCrindle R., Sneddon D.W. Reduction of substituted phthalic anhydrides with sodium borohydride // J. Chem. Soc. Perkin Trans, 1977, N 18. P. 2037-2038.

16. Несмеянов А.Н., Шульпин Г.Б., Толстая М.В., Рыбинская М.И. Восстановление α -оксо и α -оксопроизводных ферроценофанов борогидридом натрия в присутствии кислоты Льюиса (хлористого алюминия или трехфтористого бора) // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232. №6. С. 1319-1321.

17. Knaus E.E., Redda K. The sodium borohydride reduction of N-sulfonylpyridinium salts: Synthesis of N-sulfonyl-1,4(1,2)-dihydropyridines // Canad. J. Chem. 1977. Vol. 55. N 7. P. 1788-1791.

18. Haire M. Improved reduction of nitrimines to nitramines using sodium borohydride and acetic acid // J. Org. Chem. 1977. Vol. 42. N 18, P. 3446-3447.

19. Орецкая Т.С., Шабаров Ю.С., Мочалов С.С., Карпова В.В. Влияние ароматической нитрогруппы на восстановительное димеркурирование борогидридом натрия // Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. № 9. С. 2124-2129.

20. Pepin Y., Nazemi H., Payette D. Sur la reduction par NaBH_4 de quelques nitriles α , β -insatures // Canad. J. Chem. 1978, Vol. 56. N 1. P. 41-45.

21. Гаращенко З.М., Скворцова Г.Г. Селективное восстановление винилоксифенилазозометинов борогидридом натрия // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 10. С. 2076-2078.

22. Walker E.R.N. The functional group selective of complex hydride reducing agents // Chem. Soc. Rev. 1976. Vol. 5. P. 23-50.

23. McAlees A.J., McCrindle R., Sneddon D.W. Reduction of substituted phthalic anhydrides with sodium borohydride // J. Chem. Soc. Perkin

Trans. 1977. N 18. P. 2037-2038.

24. Лукашова Е.А., Соловьева А.В., Пивницкий К.К. и др. Механизм нецепного аэробного окисления олефинов в присутствии системы порфирина марганца + борогидрид натрия. Идентификация промежуточных продуктов // Докл. АН СССР. 1987. Т. 296, № 2. С. 385-387.

25. Morris D.G., Shepherd A.G., Boyer B. et al. Kinetics of reduction of 4-substituted camphors with sodium borohydride // New. J. Chem. 1988. Vol. 12. N 5. P. 277-280.

26. Ellefsen Q., Vardheim S.V. Studies on viscosity measurements of pulps as a basis for DP determinations. 2. Comparative studies and the nitrate methods by means of sodium borohydride reduction // Norsk skogindustri. 1959. N 2. P. 42-49.

27. Richtzenhain K., Lingren B.O., Abrahamsson B., Holberg K. Über den alkalischen Abbau von Polysacchariden. 1. Mitt. Abbau von Baumwollhydrocellulose // Sven. papperstidn och Sven. pappersförädlingstidskr. 1954. Bd. 57. S. 363-366.

28. Cotton, quality from wood pulp? // Chem. Eng. News. 1959. N 21. P. 44-46.

29. Hartler N. Comparison between kraft and sulphite pulps // Sven. papperstidn. och Sven. pappersförädlingstidskr. 1962. Bd. 65. S. 535-542.

30. Хаустова Л.Г., Иоффе Г.М., Пен Р.З., Игнатьева Н.И. Целлюлоза из древесины лиственницы. Сульфатная варка лиственницы с добавками восстановителей и серы // Изв. вузов. Лесн. журн. 1971. № 3. С. 101-106.

31. Гугнин Ю.А. Сульфатная варка с добавкой борогидрида натрия // Изв. вузов. Лесн. журн. 1964. № 5. С. 160-166.

32. Ellefsen Q., Vardheim S.V. Studies on viscosity measurements of pulps as a basis for DP determinations. 1. Stabilization of pulps as a treatment to viscosity measurements in alkaline solutions // Norsk skogindustri. 1958. N 11. P. 438-444.

33. Marchessault R.H., Ranby B.G. Hydrolysis of cellulose in phosphoric acid solution – inductive effects // Sven. papperstidn. och. Sven. pappersförädlingstidskr. 1959. Bd. 62. S. 230-240.

34.Деревицкая В.А., Арбатский Н.П., Кочетков Н.К. Распад группового вещества крови Н в щелочном растворе борогидрида натрия // Изв.АН СССР. Сер. хим. 1975. № 5. С. 1163-1167.

35.Вендрова О.Е., Гаврилова Л.А. и др. Восстановление витамина В-12 борогидридом тетра-бутиламмония // Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. № 5. С. 1177-1181.

36.Gaylord N.G. Reduction with complex metal hydrides // J. Chem. Educ. 1957. Vol. 34. N 8. P. 368-374.

37.Adams C., Gold V., Reuben D.M.E. Reduction of carbonyl compounds by sodium borohydride (tetrahydridoborate) in water, dimethyl sulphide, and their mixtures as solvents: products and kinetics // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1977. N 11. P. 1466-1472.

38.Ramanujam V.M. S. Trieff N.M. Reduction of some ketones using sulphurated sodium borohydride (NaBH_2S_3): kinetics and mechanism // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1976. N 15. P. 1811-1815.

39.Shore S.G., Hickam 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. N 3. P. 638-641.

40.Dupon R., Papke B.L., Ratner M.A. et all. Influence of ion pairing on cation transport in the polymer electrolytes formed by poly (ethylene oxide) with sodium tetrafluoroborate and sodium tetrahydroborate // J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104. N 23. P. 6247-6251.

41.Baer H.H., Madumelu C. B. The reductive denitration of carbohydrate α -nitroepoxides by sodium borohydride // Can. J. Chem. 1978. Vol. 56. N 9. P. 1177-1182.

42.Borohydrides. Quaternary ammonium compounds look promising in drugs, plastics // Chem. Eng. 1962. Vol. AT-13. P. 80-81.

43.Fletcher E.A., Foster H.H., Straight D.M. Aluminum borohydride and mixtures with hydrocarbons in jet engine combustor ignition // Ind. Eng. Chem. 1959. Vol. 51. N 11. P. 1389-1390.

44.Pat. 2.872.982 (USA). Method for improving production of oil wells / R.C. Wade.

45.Morris D.G., Shepherd A.G., Boyer B. et all. Kinetics of reduction of 4-substituted camphor's with sodium borohydride // New. J. Chem.

1988. Vol. 12. N 5. P. 277-280.

46. Paul R., Joseph N. Sur le borohydrure de lithium. Methode de preparation. Formation d'un complexe avec le dioxanne // Bull. Soc. chim. France. 1953. N 4. P. 758-761.

47. Schlesinger H.I., Brown H.C., Hyde E.K. The preparation of other borohydrides by metathetical reactions utilizing 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 4394. P. 125-126.

49. Запольский С.В., Стерлядкина З.К., Михеева В.И. Реакция гидридобората калия с хлористым литием // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. № 2. С. 404-412.

50. Banus M.D., Bragdon R.W., Hinckley A.A. Potassium, rubidium and cesium borohydrides // J. Amer. Chem. Soc. 1954. Vol. 76. N 14. P. 3848-3849.

51. Мочалов К.Н., Богоносцев А.С., Шифрин Х.В. Борогидриды – новые реагенты в аналитической химии. Сообщение 2. Получение чистых борогидридов натрия и калия // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1959. № 26. С. 140-144.

52. Fedor W.S., Banus M.D., Ingalls D.P. Potassium borohydride manufacture // Industr. and Eng. Chem. 1957. Vol. 49. N 10. P. 1664-1672.

53. 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.

54. Михеева В.И., Архипов С.М. Борогидриды рубидия и цезия // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. № 7. С. 1506-1514.

55. Бакум С.И., Кузнецов С.Ф., Кузнецов Н.Т. Получение борогидрида рубидия и цезия // Журнал неорган. химии. 1994. Т. 39. № 4. С. 576-577.

56. Волков В.В., Мякишев К.Г., Багрянцев К.Г. и др. Исследования в области химии гидридов бора и их производных // В кн.: Фундаментальные исследования. Химические науки. Новосибирск: Наука, 1977. С. 141-149.

57. Parry R.W., Schultz D. R., Girardot P. R. The preparation and prop-

erties of hexammecobalt(III) borohydride, hexamminechromium(III) borohydride and ammonium borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. N 1. P. 1-3.

58. 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. N 9. P. 2346-2348.

59. Pat. 2.756.259 (USA). Method for preparing quaternary ammonium borohydrides / R.W. Bragdon.

60. Pat. 3.227.754 (USA). Quaternary ammonium borohydride compositions and method of preparation / R.W. Bragdon, E.A. Sullivan.

61. Pat. 3.108.139 (USA). Method for preparing tetraalkyl quaternary ammonium borohydrides / T.B. Larcher.

62. Титов Л.В., Красноперова В.Д., Росоловский В.Я. Борогидрид тетраметиламмония // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. № 12. С. 3366-3371.

63. Титов Л.В., Гаврилова Л.А. Гидридоборат тетраэтиламмония // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. № 11. С. 2899-2901.

64. Adams R.M. Boron, metallo-boron compounds and boranes. N.Y. etc.: Interscie. Publ. 1964. 765p.

65. Pat. 2.678.949 (USA). Method for producing alkyl substituted amine boranes / M.D. Banus, T.K. Gibb, R.W. Bragdon.

66. 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.

67. Семененко К.Н., Кравченко О.В., Шилкин С.П. Синтез борогидридов тетраалкиламмония // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 9. С. 2334-2338.

68. 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. 180-183.

69. 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.

70.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. № 6. С. 1696-1697.

71.Титов Л.В., Гаврилова Л.А., и др. Синтез борогидридных комплексов лантана, празеодима и неодима состава $Bu_4N[Ln(BH_4)_4 \cdot TGF]$ и $(Bu_4N)_2[Ln(BH_4)_5]$ // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 8. С. 1953-1958.

72.Титов Л.В., Гаврилова Л.А. и др. Синтез борогидридных комплексов РЗЭ в бензоле // V Всесоюзное совещание по химии неводных растворов и комплексных соединений: Тез. докл. Р-Д: АН СССР, 1985. С. 74.

73.Алиханова Т.Х. Синтез и физико-химическое исследование молекулярных борогидридных комплексов РЗМ // Автореф... канд. хим. наук. Душанбе, 1989. 17 с.

74.Мальцева Н.Н., Кедрова Н.С., Мирсайдиев У., Кузнецов Н.Т. Синтез борогидридоцинкаторов лантана и тетрабутиламмония в эфире // V Всесоюзное совещание по химии неводных растворов и комплексных соединений: Тез. докл. Р-Д: АН СССР, 1985. С. 56.

75.Борисов А.П., Махаев В.Д., Лобковский Э.Б., Семененко К.Н. Борогидридные комплексы титана с эфирными лигандами // V Всесоюзное совещание по химии неводных растворов и комплексных соединений: Тез. докл. Р-Д: АН СССР, 1985. С. 87-88.

76.Eheman M., Nöth H. Metallboranate und Boranatometalle. IV. Boranatokomplexe $M(BH_4)_{4+n}$ -des Zirkoniums, Hafniums und Thoriums // Ztschr. anorg. und allgem. Chem. 1971. Bd. 386. Nr1. S. 87-101.

77.Сасновская В.Д. Синтез, свойства и химические превращения гидроалюминатов тетраалкиламмония и их производных // Автореф... канд. хим. наук. Черногоровка, 1978. 19с.

78.Титов Л.В., Макарова М.Л., Росоловский В.Я. Борогидрид гуанидиния // Докл. АН СССР. 1968. Т. 180. № 2. С. 381-382.

79.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.

80.Титов Л.В., Левичева М.Д. Тетрагидридоборат триаминогуанидиния // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 17. № 3. С. 638-640.

81.Pat. 3.000.712 (USA). Hydrazonium borohydride solution and method of making it / S.B. Kilmer.

82.Pat. 3.215.740 (USA). Hydrazonium borohydrides and fluorides and method for their preparation / A.F. Graefe, C.L. Randolph.

83.Heal H.G. «Oniuen» base borohydrides. 1. Trimethyl sylphonium borohydride // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1960. Vol. 12. N 3/4. P. 225-258.

84.Heal H.G. «Oniuen» base borohydrides. 2. Some phenyl compounds // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1961. Vol. 16. N 3. P. 801-805.

85.Chopard P.A., Hudson R. E. Sime adducts of phosphines and amines with boranes // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1963. Vol. 25. N 7. P. 801-805.

86.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. N 1. P. 272-274.

87.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.

88.Мальцева Н.Н., Голованова А.И., Кузнецов Н.Т., Минаева Н.А. Комплексы тетрагидро-алюмината и тетрагидробората лития с триэтилендиамином // Координац. химия. 1992.Т. 18. № 5. С. 461-465.

89.Мальцева Н.Н., Голованова А.И. Взаимодействие тетрагидроборатов натрия и калия с триэтилендиамином в диэтиловом эфире // Журн. неорган. химии. 1996. Т. 41. № 8. С. 1277-1280.

90.Мальцева Н.Н., Голованова А.И., Минаева Н.А. Комплексные соединения хлорида и гидрида алюминия, боро- и алюмогидрида лития с циклическим амином // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 2. С. 248-251.

91.Мальцева Н.Н., Анцышкина А.С., Голованова А.И. и др. Синтез и превращение комплексного соединения тетрагидридобората натрия с тетраметилэтилендиамином. Кристаллическая структура продукта его распада $2\text{BN}_3 \cdot \text{ТМЭДА}$ // Журн. неорган. химии. 1999. Т.

44. №1. С. 30-34.

92.Schlesinger H.I., Brown H.C., Hyde E.K. The preparation of other borohydrides by metathetical reactions utilizing the alkali metal borohydrides // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. N 1. P. 209-213.

93.Pat. 3.348.928 (USA). Preparation of beryllium borohydride / D.B. Kellom, C.M. Bowman, B.L. York.

94.Wood G.B., Brenner A. Electrodeposition of metal from organic solutions. IV. Electrodeposition of beryllium and beryllium allous // J. Electrochem. Soc. 1957. Vol. 104. N 1. P. 29-32.

95.Nöth H. Anorganische Reaktionen der Alkaliborane // Angew. Chem. 1961. Bd. 73. Nr. 11. S. 371-383.

96.Pat. 1.508.371 (Franc.). Perfectionnements apportés aux procédés de Preparation des borohydrides / J.C. Fauroux, S. Teichner.

97.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.

98.Kollonitsch J., Fuchs O., Gabor V. New and known complex borohydrides and some of their applications in organic syntheses // Nature. 1954. Vol. 173. N 4394. P. 125-126.

99.Коноплев В.Н. Синтез борогидрида магния // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. № 7. С. 1737-1740.

100. Pat 2.784.053 (USA). Preparation of alkaline earth metal borohydrides / G.L. Cunningham, J.M. Bryant, E.M. Gause.

101. Dilts J.A., Ashby E.G. The composition of complex metal hydrides in polar solvents. I. Tertiary amines // Inorg. Chem. 1970. Vol. 9. N 4. P. 855-862.

102. 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. 2108-2114.

103. Коноплев В.Н., Силина Т.А. Диаграмма плавкости тетрагидрофуран – гидридоборат магния // Журн. неорган. химии. 1974.Т. 19. № 9. С. 2534-2537.

104. Титов Л.В. Синтез $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ // Докл. АН СССР. 1964. Т. 154. № 3. С. 654-656.

105. Михеева В.И., Титов Л.В. О борогидриде кальция // Журн. неорганической химии. 1964. Т. 9. №4. С. 789-793.
106. Михеева В.И., Титов Л.В. Растворимость борогидрида кальция в тетрагидрофуране // Журн. неорганической химии. 1964. Т. 9. № 4. С. 794-798.
107. Титов Л.В. Борогидрид кальция и некоторые его свойства // Дис... канд. хим. наук. М., 1964. 24 с.
108. Михеева В.И., Толмачева Л.Н. Борогидрид стронция // Журн. неорганической химии. 1973. Т. 18. №6. С. 1703-1705.
109. Михеева В.И., Сизарева А.С. Получение борогидрида стронция обменной реакцией в присутствии борогидрида лития // Журн. неорганической химии. 1977. Т. 22. № 6. С. 1706-1708.
110. Михеева В.И., Толмачева Л.Н. Синтез борогидрида бария // Журн. неорганической химии. 1974. Т. 19. №5. С. 1222-1224.
111. Коноплев В.Н., Силина Т.А., Сизарева А.С. Использование механоактивации при синтезе обменными реакциями // Координационная химия. 1992. Т. 18. № 5. С. 508-510.
112. Семенов 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.
113. Schulte 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. 4-9.
114. Мальцева Н.Н., Коноплев В.Н., Анцышкина А.С. и др. Синтез и превращение комплексных соединений тетрагидробората лития, магния, кальция и стронция с триэтилендиамином. Кристаллическая структура $2\text{BH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ // Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40. №5. С. 811-816.
115. Левичева М.Д., Титов Л.В., Психа С.Б. Синтез октагидротриборатов магния, кальция, стронция в среде диглима и бензола // V Всесоюзное совещание по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений: Тез. докл. Р-Д.: АН СССР, 1985. С. 73-74.

116. Дергачев Ю.М., Сизарева А.С., Силина Т.А., Коноплев В.Н. Взаимодействие $M(BH_4)_2$ ($M = Mg^{2+}, Ca^{2+}$) с гидридом алюминия в растворе // В кн.: Химия гидридов: Тез. докл. IV Всесоюзного совещания. Душанбе: АН СССР, 1987. С. 24.

117. Мальцева Н.Н., Кедрова Н.С. и др. Синтез и исследование свойств гидридных соединений цинка // Рефераты докладов на XII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, М.: АН СССР, 1981. № 1. С. 74.

118. 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.

119. Two C. Boron compounds. 16. Borane anions // Inorg. Synt. 1967. Vol. 10. P. 81-91.

120. Dewkett W.J., Gage M., Beall H. Synthesis of $B_3H_8^-$ // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1977. Vol. 33. N 45. P. 1279-1280.

121. 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.

122. Титов Л.В., Левичева М.Д., Дубихина Г.Н. Октагидротриборат гуанидиния и расщепление аниона $B_3H_8^-$ безводным гидразином // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. № 8. С. 1856-1859.

123. Титов Л.В., Еремин Е.Р., Росоловский В.Я. Синтез и исследование термического распада моносольвата октагидротрибората натрия с диоксаном // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. №4. С. 891-895.

124. 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.

125. 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.

126. Bauer S.M. Kinetics and mechanism for acid-base reactions involving boranes // In: Borox to boranes. Wash., 1962. P. 88-106. (Adv. Chem. Soc.; N 32).

127. 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.

128. Baker E.B., Ellis R.B., Wilcox W.S. Sodium borohydride – borane complex // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1961. Vol. 23. N 1. P. 41-44.

129. 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.

130. 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.

131. Кузнецов Н.Т., Климчук Г.С. Додекагидроклозо-додекабораты щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. №5. С. 1218-1223. 132.

132. Adams R.M., Stedle A.R., Grant J. Convenient preparation of the dodecahydrododecaborate ion // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3. N 3. P. 461-467.

133. Aftandilian V.D., Miller H.C., Parshall G.W., Muettertides E.L. Chemistry of boranes. First example of a B_{11} Hydride, the $B_{11}H_{14}^-$ anion // Inorg. Chem. 1962. Vol. 1. N 4. P. 734-737. 135.

134. А.с. 588.179 (СССР). Способ получения додекагидроклозо-додекаборатов (2-) щелочных металлов / В.В. Волков, И.С. Посная. Оpubл. в Б.И., 1978. № 2.

135. Волков В.В., Посная И.С. О синтезе додекагидроклозо-додекаборатов (2-) взаимодействием тетрагидроборатов щелочных металлов с триэтиламинбораном // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 10. С. 2824-2826.

136. Волков В.В., Посная И.С. О синтезе солей $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ -анионов реакцией тетрагидроборатов щелочных металлов с алкиламиноборанами // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1979. № 4. С. 88-92.

137. Кузнецов Н.Т., Солнцев К.А., Агафонов А. В. Некоторые закономерности синтеза клозо-гидроборатов // Координац. химия. 1979. Т. 5. № 9. С. 1297-1306.

138. Агафонов А.В., Солнцев К.А., Виницкий Д.М., Кузнецов Н.Т. Проблема синтеза низших полиэдрических бороводородных

анионов // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 12. С. 2995-3006.

139. Oussas A., Frange B. Préparation de l'ion $B_{11}H_{14}^-$ a partir de $NaBH_4$ et de CH_3I // Bull. Soc. Chim. France. 1986. N 1. P. 22.

140. Hanusa T.P., de Parisi N.R., Kester J.G. et al. Synthesis of polyhedral arsa-boranes and their derivatives // Inorg. Chem. 1987. Vol. 26. N 24. P. 4100-4102.

141. Getman T.D., Krause J.A., Niedenzu P.M., Shore S.G. $[B_9H_{13}]^{2-}$, an arachno – $[B_nH_{n-4}]^{2-}$ -dianion: synthesis, characterization, and molecular structure // Inorg. Chem. 1989. Vol. 28. N 8. P. 1507-1510.

142. Канаева О.А., Кузнецов Н. Т, Солнцев К.А. Смешанные соли тетрагидроборатов с клозо-боратами щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 10. С. 2500- 2502.

143. Shore S.G., Parry R.W. Chemical evidence for the structure of the «diammoniate of diborane». 3. The reactions of borohydride salts with lithium halides and aluminium chloride // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. N 1. P. 12-15.

144. Brown H.C., Subba Rao B.C. A new technique for the conversion of olefins into organoboranes and related alcohols // J. Amer. Chem. Soc. 1956. Vol. 78. N 21. P. 5694.

145. Браун Г. Реакции гидридов и борогидридов щелочных металлов с кислотами Льюиса, бора и алюминия // В кн.: Материалы XVII Международного конгресса по теоретической и прикладной химии. М.: ИЛ., 1963. С. 174-191.

146. Brown H.C., Murray K.J., Snover J.A., Zweifel G. Hydroboration. V. A study of convenient new preparative procedures for the hydroboration of olefins // J. Amer. Chem. Soc. 1960. Vol. 82. N 18. P. 4243-4248.

147. Brown H.C., Subba Rao B.C. Hydroboration. I. The reaction of olefins with sodium borohydride – aluminium chloride. A convenient route to organoboranes and the anti-Markovnikov hydration of olefins // J. Amer. Chem. Soc. 1959. Vol. 81. N 23. P. 6423-6428.

148. Hesse G., Schrödel P. Reduction with complex hydrides // Trans. Bose Rev. Inst. 1958. Vol. 22. P. 127; Chem. Abstr. 1960. Vol. 54. P. 22311.

149. Brown H.C., Subba Rao B.C. A new powerful reducing

agentsolium borohydride in the presence of aluminium chloride and other polyvalent metal halides // J. Amer. Chem. Soc. 1956. Vol. 78. N 11. P. 2582-2588.

150. 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.

151. Cole M.G., Wallbridge M.G.H. Synthesis, stability and properties of phenylaluminium // J. Organomet Chem. 1978. Vol. 154. N 1. P. C43-C44.

152. Morris J.H., Smith W.E. Synthesis and characterisation of a tetrahydrofuran derivative of scandium tetrahydroborate // Chem. Comm. 1970. N 2. P. 245.

153. Лобковский Э.Б., Кравченко С.Е., Кравченко О.В. Кристаллическая и молекулярная структура комплекса 1,2 трис (тетрагидроборато) иттрия с тетрагидрофураном // Журн. структ. химии. 1982. Т. 23. №4. С. 111-113.

154. Семенов К.Н., Кравченко О.В., Кравченко С.Е. и др. Синтез и строение дитетрагидрофуранато борогидрида скандия // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1977. Т. 13. № 12. С. 2276-2277.

155. Мирсаидов У., Курбонбеков А. Системы $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3$ – тетрагидрофуран и $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3$ – NaBH_4 – тетрагидрофуран // Журн. неорган. химии. 1980. Т. 25. № 5. С. 1386-1387.

156. Mancini M., Bougeard P., Burns R.S. et. all. Bonding in transition – metal tetrahydroborates: A multinuclear magnetic resonance study of $(\text{Cp})_2\text{ScBH}_4$ and $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3$ and some comments on the isolobality of BH_4^- , Halide, and Cp^- groups // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23. N 8. P. 1072-1078.

157. Lappert M.F., Singh A., Atwood J.L., Hunter W.E. Metallocene (III) tetrahydridoborates of the group 3A elements and the x-ray structure of $[\text{Sc}\{\eta\text{-C}_5\text{H}_3(\text{SiMeS})_2\}_2(\mu\text{-H}_2)\text{BH}_2]$ // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1983. N 5. P. 206-207.

158. Махаев В.Д., Борисов А.П. Получение бис - (циклопентадиенил)-тетрагидроборатных комплексов скандия взаимодействием

тетрагидробората скандия с циклопентадиенидами натрия // Координац. химия. 1992. Т. 18. № 5. С. 466-468.

159. Махаев В.Д., Борисов А.П., Лобковский Э.Б. Боргидридные комплексы скандия и иттрия, сольватированные диметоксиэтаном // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 5. С. 1160-1163.

160. Борисов А.П., Махаев В.Д. Анионные боргидридные комплексы скандия, титана и ванадия с органическими катионами // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 12. С. 3030-3035.

161. Мирсаидов У., Курбонбеков А., Джураев Х.Ш. Изотерма растворимости в системе $Y(BH_4)_3 - LiBH_4 -$ тетрагидрофуран при $20^\circ C$ // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. № 10. С. 2855-2856.

162. Борисов А.П., Махаев В.Д., Ерофеев А.Б., Бойко Г.Н. Получение и некоторые свойства комплексов бис (циклопентадиенил) боргидрида иттрия с тетрагидрофураном и 1,2-димеокситаном // Вестн. МГУ. Сер. хим. 1986. Т. 27. № 3. С. 321-324.

163. Мирсаидов У., Дымова Т.Н. Борогидриды переходных металлов. Душанбе: Дониш, 1985. 122с.

164. Хикматов М. Синтез и физико-химические свойства тетрагидроборатов и дикарболлитов редкоземельных металлов // Автореф... канд. хим. наук. Душанбе, 1987. 20с.

165. Мирсаидов У. Синтез борогидрида эрбия // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. № 10. С. 2862-2863.

166. Мирсаидов У., Рахимова А., Дымова Т.Н. Диаграмма растворимости $Gd(BH_4)_3$ -тетрагидрофуран и взаимодействие в системе $Gd(BH_4)_3 - LiBH_4 -$ тетрагидрофуран при $25^\circ C$ // Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. № 1. С. 120-123.

167. Мирсаидов У., Рахимова А. Системы $Er(BH_4)_3 -$ тетрагидрофуран и $Er(BH_4)_3 - LiBH_4 -$ тетрагидрофуран // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 7. С. 1931-1934.

168. Мирсаидов У., Рахимова А., Дымова Т.Н. Синтез и некоторые свойства борогидридов редкоземельных элементов иттриевой группы // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1979. Т. 15. № 9. С. 1585-1588.

169. 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. 6. № 1. С. 76-80.

170. Махаев В.Д., Борисов А.П., Тарасов Б.П., Семененко К.Н. Синтез и физико-химические свойства анионных борогидридных комплексов редкоземельных элементов иттриевой группы // Журн. неорганической химии. 1983. Т. 28. № 2. С. 340-344.

171. Мирсаидов У., Рахимова А., Дымова Т.Н. Системы $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3$ – тетрагидрофуран и $\text{Dy}(\text{BH}_4)_3$ – LiBH_4 – тетрагидрофуран // Журн. неорганической химии. 1978. Т. 23. № 12. С. 3326-3329.

172. Махаев В.Д., Борисов А.П., Тарасов Б.П., Семененко К.Н. Синтез и физико-химические свойства анионных борогидридных комплексов РЗЭ цериевой группы // Журн. неорганической химии. 1984. Т. 26. № 10. С. 2645-2651.

173. Мирсаидов У., Ротенберг Т.Г., Дымова Т.Н. Изучение взаимодействия хлоридов лантана, церия и неодима с борогидридом натрия в среде пиридина и тетрагидрофурана // Докл. АН Тадж. ССР. 1976. Т. 19. № 2. С. 30-33.

174. Мирсаидов У., Курбонбеков А., Ротенберг Т.Г., Джураев Х. Синтез и свойства борогидридов редкоземельных элементов цериевой группы // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 9. С. 1722-1725.

175. Мирсаидов У., Курбонбеков А., Хикматов М. Получение и некоторые свойства борогидридов лантана и церия // Журн. неорганической химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2436-2438.

176. Мирсаидов У., Гатина Р.Ф., Ротенберг Т.Г. Системы борогидрид европия-тетрагидрофуран и борогидрид самария-тетрагидрофуран // Журн. неорганической химии. 1980. Т. 25. № 6. С. 1620-1623.

177. Курбонбеков А., Хикматов М., Мирсаидов У. Изотерма растворимости $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ – $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ – тетрагидрофуран при 25°C // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 8. С. 2228-2230.

178. Мирсаидов У., Курбонбеков А., Хикматов М. Система NaBH_4 – $\text{La}(\text{BH}_4)_3$ – тетрагидрофуран при 25°C // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 10. С. 2875-2876.

179. Бадалов А., Хикматов М., Мирсаидов У. и др. Термическая

десольватация и разложение тетрагидрофуранатов тетрагидробората лантана // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. № 4. С. 880-882.

180. Бадалов А. Синтез, термическая устойчивость и термодинамические характеристики гидридных соединений бора и алюминия // Автореф... докт. хим. наук. Ташкент, 1992. 41с.

181. Kapur S., Kalsotra B.L., Multati R.K., Jain B.D. Borohydride derivatives of tricyclopentadienyl cerium (IV) and bisindenyl cerium (IV) // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. Vol. 35. N 8. P. 1689-1691.

182. Marks T.Y., Grynkewich G.W. Organolantanide tetrahydroborates. Ligation geometry and coordinative saturation // Inorg. Chem. 1976. Vol. 15. N 6. P. 1302-1307.

183. James P.W., Deng H., Shore S.G. Borohydride complexes of europium (II) and ytterbium (II) and their conversion to metal borides. Structure of $(L)_4Yb[BH_4]_2$ ($L = CH_3CN, C_5H_5CN$) // Inorg. Chem. 1991. Vol. 30. N 10. P. 2337-2342.

184. Курбонбеков А., Алиханов Т.Х., Мирсаидов У. Получение и свойства гидразинатов тетрагидроборатов редкоземельных металлов // Журн. неорган. химии. 1989. Т. 34. № 3. С. 623-627.

185. Хикматов М., Волков В.В., Мирсаидов У. и др. О реакциях тетрагидроборатов лантана, неодима и эрбия с $(CH_3)_3NHB_9C_2H_{12}$ в тетрагидрофуране // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988. № 4. С. 75-79.

186. Шаймурадов И., Туйчиев Ш, Хикматов М., Мирсаидов У. Рентгенографическое исследование дикарболид – тетрагидроборатных комплексов РЗЭ // Рукоп. деп. ВИНТИ, 1988, деп. N 784-B88.

187. Волков В.В., Мякишев К.Г. Синтез тетрагидробората урана (IV) обменной реакцией хлорида урана (IV) с тетрагидроборатами щелочных металлов // Радиохимия. 1976.Т. 18. №4. С. 512-513.

188. Волков В.В., Мякишев К.Г. Механохимические способы синтеза производных гидридов бора // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1979. Вып. 3. № 7. С. 6-9.

189. Волков В.В., Мякишев К.Г. Исследования в области химии тетрагидробората урана (IV) // Радиохимия. 1980. Т. 22. № 5. С. 745-749.

190. Волков В.В., Мякишев К.Г. Механохимический синтез тетрагидроборатов переходных металлов // VI Всесоюзное совещание по химии и технологии неорганических соединений бора: Тез. докл. Рига: АН СССР, 1987. С. 42-43.

191. Schlesinger H.I., Brown H.C. Uranium (IV) borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. N 1. P. 219-221.

192. Hoekstra H.R., Katz J.J. The preparation and properties of the group IV-B metal borohydrides // J. Amer. Chem. Soc. 1949. Vol. 71. N 23. P. 2488-2492.

193. Bond A.C., Himpsl F.L. Preparation of large cation salts containing complex tetrahydroborate anions of aluminium, beryllium, and uranium, and determination of the nature of the hydrogen bridging in these salts // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. N 21. P. 6906-6909.

194. Rietz R.R., Zalkin A., Templeton D.H. et al. 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.

195. Zalkin A., Rietz R.R., Templeton D.H., Edelstein N.M. Preparation and crystal structure of uranium (IV) borohydride – n – propyl ether // Inorg. Chem. 1978. Vol. 17. N 3. P. 661-663.

196. Rietz R.R., Edelstein N.M., Ruben H.W., Templeton D.H. Preparation and crystal structure of uranium (IV) borohydride – bis (tetrahydrofuran), $U(BH_4)_4 \cdot 20C_4H_8$ // Inorg. Chem. 1978. Vol. 17. N 3. P. 658-660.

197. Marks T.J., Kolb J.R. Synthesis vibrational spectra, and proton magnetic resonance of some boron – substituted tris (cyclopentadienyl) uranium (IV) tetrahydroborates // J. Amer. Chem. Soc. 1975, Vol. 97. N 1. P. 27-23.

198. Zanella P., De Paoli G., Bombler G. A new uranium (IV) organometallic tetrahydroborate complex. The preparation and characterization of the bis (cyclopentadienyl) uranium (IV) bis (tetrahydroborate): $(\eta^5-C_5H_5)_2U(BH_4)_2$ // J. Organomet. Chem. 1977. Vol. 142. N. 1. P. C. 21

199. Baudry D., Ephritikhine M. Derivatives of $U(BH_4)_4$ and its Lewis base adducts: synthesis of mono-cyclopentadienyl – and hydride – ura-

mium (IV) complexes: $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{U}(\text{BH}_4)_3$ and $(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{-CH}_2\text{OCH}_3)\text{U}(\text{BH}_4)_3$ // J. Organomet. Chem. 1988. Vol. 349.N. 2. P. 123-130.

200. Banks R.H., Edelstein N.M. Rietz R.R. et. all. Preparation and properties of the actinide borohydrides: $\text{Pa}(\text{BH}_4)_4$, $\text{Np}(\text{BH}_4)_4$, and $\text{Pu}(\text{BH}_4)_4$ // J. Amer. Chem. Soc. 1978. Vol. 100. N 6. P. 1957-1958.

201. Fleet G.W.J., Harding P.J.C. Selectivity in the acid catalysed reduction of carbonyl compounds to alcohols by bis(triphenylphosphine) copper (I) tetrahydroborate: reduction of aldehydes in the presence of ketones // Tetrahedr. Lett. 1981. Vol. 22.N. 5. P. 675-678.

202. Pat. США N 3.859.092 / H.J. Gysling, R.S. Vinal; РЖХим. 1975. 20H25211.

203. Grutsch P.A., Kutal C. Use of copper (I) phosphine compounds to photosensitize the valence isomerization of norbornadiene // J. Amer. Chem. Soc. 1977. Vol. 99. N 24. P. 6460-6463.

204. Kutal C., Grutsch P.A. Sensitization of olefin photoreactions by copper(I) compounds // Adv. Chem. Ser. 1979.N. 173. P. 325-343.

205. Orchard S.W., Kutal C. Photosensitization of the norbornadiene to quadricyclene rearrangement by an electronically – excited copper(I) compound // Inorg. Chim. Acta. 1982. Vol. 64. N; 2. P. L95-L96.

206. Grutsch P.A., Kutal C. Charge – transfer sensitization of the valence photoisomerization of norbornadiene to quadricyclene by an orthometalated transition – metal complex // J. Amer. Chem. Soc. 1986. Vol. 108. N 11. P. 3108-3110.

207. Махаев В.Д., Борисов А.П., Баранецкая Н.К. и др. Комплексы тетрагидробората меди (I) с металлоорганическими и полидентатными фосфиновыми лигандами // Координац. химия. 1992. Т. 18. № 5. С. 481-483.

208. Махаев В.Д., Борисов А.П., Лобковский Э.Б. и др. Получение боргидридных комплексов меди и исследование зависимости их строения от природы фосфорорганических лигандов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. №8. С. 1881-1887.

209. Carty A.J., Efraty A. Coordination complexes of acetylene diphosphines. 1. Diphosphine – bridged binuclear copper (I) and gold (I)

complexes of bis (diphenylphosphino) acetylene // Inorg. Chem. 1969. Vol. 8.N. 3. P. 543-550.

210. Hughes A., Hui B.C., Wright K. Reactions of sodium tetrahydroborate and cyanotrihydroborate with divalent Co, Ni, Cu, Pd or Pt chlorides in the presence of tertiary phosphines // Can. J. Chem. 1974. Vol. 52. N. 17. P. 2990-2999.

211. Spokas R.J., James B.D. Observations on copper (I) borohydride // Inorg. Chim. Acta. 1986. Vol. 118.N. 2. P. 99-104.

212. Bianchini C., Ghilardi C.A., Meli A., Midollini S. Reactivity of copper (I) tetrahydroborates toward CO₂ and COS. Structure of (triphos) Cu (η^1 -O₂CH) // Inorg. Chem. 1985. Vol. 24. N. 6. P. 924-931.

213. Lippard S. J., Ucko D.A. Transition metal borohydride complexes. II. The reaction of copper (I) compounds with boron hydride anions // Inorg. Chem. 1968. Vol. 7.N. 6. P. 1051-1056.

214. Махаев В.Д., Борисов А.П., Саидов Б.И. и др. Синтез и физико-химические свойства производных тетрагидробората меди (II) с циклическими аминами // Координац. химия. 1992. Т. 18. №5. С. 469-473.

215. Махаев В.Д., Борисов А.П., Лобковский Э.Б., Семененко К.Н. Синтез и структура тетрагидридоборатотрис (метилдифенилфосфино)-серебра (I)-соединения с монодентатной тетрагидридоборатной группой // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 11. С. 2614-2617.

216. Oishi T., Nakata T. An introduction of chiral centers into acyclic systems based on stereoselective ketone reduction // Acc. Chem. Res. 1984. Vol. 17. N 9. P. 338-344.

217. Kotsuki H., Ushio Y., Yoshimura N., Ochi M. Efficient reduction of acyl chlorides with zinc borohydride / N, N, N¹-tetramethylenediamine // Tetrahedr. Lett. 1986. Vol. 27.N. 35. P. 4213-4214.

218. Crabbe P., Garcia G.A., Rius C. Synthesis of novel bicyclic prostaglandins by / photochemical cycloaddition reactions // J. Chem. Soc. Perkin. 1. 1973. N 8. P. 810-816.

219. 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.

220. Мальцева Н.Н., Мякишев К.Г., Саидов Б.И. 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.

221. 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.

222. Nöth H., Wiberg E., Winter L. P. Boranatozinkate der Alkalimetalle // Z. anorg. allg. Chem. 1971. Bd. 386. Nr. 1. S. 73-86.

223. 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.

224. 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.

225. Кедрова Н. С., Мальцева Н.Н. Синтез и свойства борогидридоцинкатов металлов II группы // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. № 7. С. 1791-1794.

226. Саидов Б.И., Борисов А.П., Махаев В.Д. и др. Комплексы тетрагидробората цинка с тетрагидроборатами органических катионов // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. № 3. С. 626-632.

227. Анцышкина А.С., Порай-Кошиц М.А., Саидов Б.И. и др. Кристаллическая структура трис(тетрагидроборато)цинката тетрафенилфосфония $(\text{Ph}_4\text{P})[\text{Zn}(\text{BH}_4)_3]$ // Координац. химия. 1991. Т. 17. № 3. С. 405-410.

228. Мальцева Н.Н., Кедрова Н.С., Алиханова Т.Х. Синтез борогидридоцинкатов некоторых РЗЭ в органических растворителях // VI Всесоюзное совещание по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений: Тез. докл. М.: Наука, 1987. С. 49.

229. Мальцева Н.Н., Кедрова Н. С., Мирсаидов У., Алиханова Т. Ю. О реакции борогидридов цинка и лантана в диэтиловом эфире // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 5. С. 1328-1330.

230. Борисов А.П., Петрова Л.А., Махаев В.Д. Получение и не-

которые свойства трис (тетрагидридоборатоциеката) натрия, сольватированного диметоксиэтанолом, $\text{NaZn}(\text{BH}_4)_3 \cdot 3\text{ДМЭ}$ // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. № 6. С. 965-967.

231. Коноплев В.Н., Сизарева А. С., Ягжев В.В. Синтез, свойства и термическое разложение гидразината борогидрида цинка // Журн. неорган. химии. 1990. Т. 35. №6. С. 1460-1463.

232. Pat. 1.070.148 (DBP). Verfahren zur Herstellung von Schwermetallamminkomplexboranaten / E. Zirngiebl, A. Buerger.

233. Schenk P.W., Müller W. Schwermetallkomplexboranate // Chem. Ber. 1964. Bd.97. Nr. 8. S. 2400.

234. 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.

235. Саидов Б.И., Мальцева Н.Н., Кузнецов Н.Т. Координационные соединения борогидрида цинка с 3-окса-1, 5-диаминопентаном // Координац. химия. 1990.Т. 16. № 4. С. 453-455.

236. Кузнецов Н.Т., Саидов Б.И., Кедрова Н.С. и др. Синтез и физико-химические свойства соединений борогидрида цинка с аминами // Координац. химия. 1991. Т. 17. №3. С. 411-416.

237. Кузнецов Н.Т., Мальцева Н.Н., Кедрова Н. С. и др. Синтез и физико-химические свойства производных тетрагидробората цинка с аминами и аминокэфирами // Координац. химия. 1992.Т. 18. № 5. С. 456-460.

238. Махаев В.Д., Борисов А.П., Карпова Т.П., Петрова Л.А. Комплексные соединения тетрагидроборатов марганца (II) и цинка (II) с тетраметилэтилендиамином // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 1. С. 94-97.

239. Мальцева Н.Н., Кедрова Н. С., Минаева Н.А., Горобинский Л.В. Комплексные соединения тетрагидробората цинка с циклическими полиэфирами // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 6. С. 1001-1002.

240. Порай-Кошиц М.А., Анцышкина А. С., Пасынский А.А. и др. Молекулярная структура биядерного комплекса $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Nb}(\text{CO})((\mu\text{-H})\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$, содержащего дициклопентадиенил-
160

гидрид-карбонил ниобия (III) и бис-тетрагидроборат цинка со связью $\text{Nb} \rightarrow \text{Zn}$ // Координац. химия. 1979. Т. 5. № 7. С. 1103-1112.

241. Nöth H., Winter L. P. Solvate des Cadmiumboranats und Boranatocadmiate // Ztschr. anorg. allg. Chem. 1972. Bd. 389. Nr. 3. S. 225-234.

242. Мякишев К.Г., Горбачева И.И., Потапова О.Г., Соломатина Л.Я. О механохимических реакциях хлорида кадмия (II) с тетрагидроборатами щелочных металлов // Сиб. хим. журнал. 1992. № 5. С. 134-140.

243. Powell C.F., Oxley Y.H., Blocher Y.M. Vapor Deposition. N. Y.; London: Wiley. 1966. P. 345.

244. Reid W.E., Bish J.M., Brenner A. Electrodeposition of metals from organic solutions. III. Preparation and electrolysis of titanium and zirconium compounds in nonaqueous media // J. Electrochem. Soc. 1957. Vol. 104. N 1. P. 21-29.

245. Волков В.В., Мякишев К.Г. Синтез и исследование свойств тетрагидробората Ti (III) // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977. Вып. 1. № 2. С. 77-82.

246. А.с. 467.035 (СССР). МКИ. С 01 G 23/00. Способ получения тетрагидридобората титана (III) / В.В. Волков, К.Г. Мякишев, А.Н. Зайцев.

247. Волков В.В., Мякишев К.Г. Синтез тетрагидробората титана (3+) из TiCl_3 и LiBH_4 // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук, 1987. № 6. С. 1429.

248. Волков В.В., Мякишев К.Г. О механохимической реакции синтеза тетрагидробората титана (III) // Сиб. хим. журнал. 1992. № 5. С. 105-108.

249. Franz K., Nöth H. Darstellung und Eigenschaften von dimeren Halogeno-titan (III)-bis(borana-ten) $[\text{XTi}(\text{BH}_4)_2]_2$ // Ztschr. anorg. allg. Chem. 1973. Bd. 397. Nr. 3. S. 247-257.

250. Махаев В.Д., Борисов А.П., Петрова Л.А. Аммиакаты тетрагидроборатов 3d- металлов // Координац. химия. 1992. Т. 18. № 5. С. 486-491.

251. Борисов А.П., Махаев В.Д., Лобковский Э.Б., Семененко

К.Н. Борогидридные комплексы титана(III), сольватированные диметоксиэтаном и тетрагидрофураном // Журн. неорган. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 86-92.

252. Herrman W.A., Denk M., Scherer W., Kimgan F. R. III. Flüchtige tetrahydroborat Komplexe von Titan und Zirkonium // J. Organomet. Chem. 1993. vol. 444. N 1. P. 21-24.

253. Сизов А.И., Булычев Б.М. Бор- и алюмогидриды 1,1'-метилентитанацена // Журн. неорган. химии. 1981. Т. 26. № 10. С. 2652 – 2656.

254. Nöth H., Hartwimmer R. Das di-cyclopentadienyl-titan (III)-boranat, $(C_5H_5I_2 \cdot TiBH_4)$ // Chem. Ber. 1960. Bd. 93. Nr. 23. S. 2238 – 2245.

255. Соловейчик Г.Л., Токарева С.Е., Савченкова А.П. и др. Исследование взаимодействия циклопентадиенилхлоридов титана с борогидридом лития // Координац. химия. 1978. Т 4. №8. С. 1211-1215.

256. Соловейчик Г.Л., Булычев Б.М., Семененко К.Н. Синтез моноциклопентадиенилборо-гидридов титана (III) // Координац. химия, 1978. Т. 4. №8. С. 1216 – 1222.

257. Нестеров Г.А., Захаров А.А., Паукштис Е.А., и др. Исследование методом ИК-спектроскопии катализаторов, полученных взаимодействием тетрагидробората циркония с окисными носителями // Кинетика и катализ. 1980. т. 21. №3. С. 739-746.

258. 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. Вып. 4. №2. С. 68-72.

259. 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. Вып. 4. №2. с. 68 -72.

260. А.с. 109.901 (СССР). Способ получения борогидридов гафния и циркония / В.В. Волков, В.А. Григорьев, А.Н. Канев, К.Г. Мякишев. Опубл. БИ. 1985. №33. с. 238.

261. Davies N., James B.D., Wallbridge M.G.H. Preparation of bis- $(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})$ -hafnium bis-tetrahydroborate, and deuteration studies on group IV A tetrahydroborate systems // J. Chem. Soc. (A). 1969. N 162

11. P. 2601-2603.

262. Махаев В.Д., Борисов А.П. Моноциклопентадиенилборгидриды циркония (IV) и гафния (IV) ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)M(BH₄)₃ // Металлоорг. химия. 1990. Т. 3. №4. С. 930-932.

263. Császák A.G., Hedberg L., Hedberg K. et. all. Gas-phase molecular structure of ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)Zr(BH₄)₃: Electron-diffraction and EHMO study // Inorg. Chem. 1991. Vol. 30. N6. P. 1371 -1376.

264. Fryzuk M.D., Rettig S.J., Westerhaus A., Williams H.D. Synthesis, stability, and fluxional behavior of binuclear mixed-hydride-tetrahydroborate complexes of hafnium (IV): x-ray crystal structure of [(Me₂PCH₂SiMe₂)₂N]Hf(BH₄)($\mu\text{-H}$)₃ [Hf(BH)₃ [N(SiMe₂CH₂PMe₂)] // Inogr. Chem. 1985. Vol. 24. N 25. P. 4316-4325.

265. Eheman M., Nöth H. Metallboranate und Boranatometalle. IV. Boranatokomplexe de M(BH₄)_{4+x}ⁿ⁻ Zirkoniums, Hafniums und Thoriums // Ztschr. Anorg. und allgem. Chem. 1971. Bd. 386. Nr. 1. S. 87-101.

266. Борисов А.П., Махаев В.Д., Бойко Г.Н., Семененко К.Н. Борогидридные комплексы циркония и гафния // XVI Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений: Тез. докл. Красноярск: АН СССР, 1987. № 2. С. 372.

267. Махаев В.Д., Борисов А.П., Бойко Г.Н., Тарасов Б.П. Анионные борогидридные комплексы циркония и гафния // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. №6. С. 1207-1214.

268. Дергачев Ю.М., Коноплев В.Н., Сизарева А.С., Кузнецов Н.Т., Взаимодействие боргидрида циркония с гидридом алюминия в среде диэтилового эфира // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32. №2. С. 514-517.

269. Бакум С.И., Привалов В.И., Кузнецова С.Ф., Исмаилова М.С. Взаимодействие боргидрида циркония с гидридом алюминия в эфире // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. №5. С. 963 – 969.

270. Махаев В.Д., Борисов А.П., Мозгина Н.Г. и др. Борогидриды переходных металлов синтезе комплексных соединений // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. №9. С. 1726-1732.

271. Махаев В.Д., Семененко К.Н. Синтез и свойства борогидридного комплекса ванадия NaV(BH₄)₄·3ДМЭ // Изв. АН СССР. Сер.

хим. 1978. №12. С. 2822-2823.

272. Lucas C.R., Green M.L.H. A convenient route to three-valent bis- π -cyclopentadienyl niobium hydrides and related derivatives // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1972. N18. P.1005.

273. Гидриды переходных металлов. (Под ред. Мюттертиза Э.М.: Мир). 1975. 311с.

274. Marks T.J., Kennelly W.J. Bis(η^5 -cyclopentadienyl) vanadium tetrahydroborate. A covalent organotransition metal borohydride with unusual spectroscopic and dynamic properties // J. Amer. Chem. Soc. 1975. Vol. 97. N6. P. 1439- 3443.

275. Jensen J.A., Girolami G.S. Vanadium(III) tetrahydroborates. Preparation, reaction chemistry, and crystal structures of $V(BH_4)_3(PMe_3)_2$ and the oxo dimer $[V(BH_4)_2(PMe_3)_2O]$ // Inorg. Chem. 1989. Vol. 28. N11. P. 2114-2119.

276. Bansemer R.L., Huffman J.C., Caulton K.G., A bimetallic vanadium (I) polyhydride // J. Amer. Chem. Soc. 1983. Vol. 105. N19. P. 6163-6164.

277. Махаев В.Д., Борисов А.П., Семененко К.Н. Боргидридный комплекс железа и его использование в химическом синтезе // V Всесоюзное совещание по химии неводных растворов неорганических и комплексных соединений: Тез. докл. Р – Д: АН СССР, 1985. С. 36-37.

278. Atwood J.L., Hunter W.E., Carmona-Guzman E. Synthesis and crystal structure of hydrido (tetrahydroborato) tetrakis (trimethylphosphine) molybdenum (II) // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1980. N 3. P. 467-470.

279. Parry R.W., Schultz D.R., Girardot P.R. The preparation and properties of hexaamminecobalt (III) borohydride, hexaamminechromium (III) borohydride and ammonium borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1958. Vol. 80. N 1. P. 1-3.

280. Семененко К.Н., Кравченко С.Е., Кравченко О.В. Синтез и свойства гексааммиакатов борогидридов хрома и кобальта (III) // Журн. неорган. химии. 1976. Т.21. №7. С. 1824-1828.

281. Шевченко Ю.Н., Давиденко Н.К., Яцимирский К.Б. др.

Аминные комплексы солей 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.

282. Шевченко Ю.Н., Давиденко Н.К. Синтез и свойства гексааминовых комплексных солей кобальта (III) и хрома (III), содержащих во внешней сфере анионы BH_4^- // Журн. неорган. химии. 1979.Т. 24. №8. С. 2155-2161.

283. Шевченко Ю.Н. Синтез и исследование аминных комплексов кобальта (III) и хрома (III) // Автореф. дис... канд. хим. наук. Киев, 1977. 27с.

284. Schenk P. W., Müller W. Komplexe Schwermetall-Boronate // Angew. Chem. 1959. Bd. 71. Nr. 14. S. 457.

285. Яцимирский К.Б., Давиденко Н.К., Крисс Е.Е., Кучеренко Е.В. Водородные числа простых и комплексных соединений. К.: Наукова думка, 1973. 79 с.

286. Яшина Н.И., Шевченко Ю.Н., Яцимирский К.Б. Твердофазные реакции замещения лигандов в аминных комплексах хрома (III) и кобальта (III) борогидридными анионами и возможные их механизмы // VIII Всесоюзная конференция по термическому анализу: Тез. докл. Куйбышев: АН СССР, 1982. С. 193.

287. Писарев Е.А., Назаренко В.А., Шевченко Ю.Н. Твердофазные реакции замещения лигандов в гексааминовых комплексах хрома(III) с участием тетрагидридоборат (1-) аниона // IX Всесоюзная конференция по термическому анализу: Тез. докл. Ужгород. АН СССР, 1985. С. 100.

288. Яцимирский К.Б. Шевченко Ю.Н., Писарев Е.А., Назаренко В.А. Твердофазный темплатный синтез на комплексах хрома(III) с участием тетрагидридоборат- аниона // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. №1, С. 161-165.

289. Holan D.G., Hughes A.N., Hui B.C., Kan C.T. Reduction of Co (II) with NaBH_4 in the presence of triphenylphosphine // Can. J. Chem. 1978. Vol. 56. N6. P. 814-817.

290. Nakajima M., Moriyama H., Kobayashi A. et all. Synthesis and molecular structure of a paramagnetic hydridotetrahydroborato complex of

cobalt: Hydridotetrahydroboratobis(tricyclohexylphosphine) cobalt // J. Chem. Soc. Chem Comm. 1975. N 1. P. 80- 81.

291. Elliot D.J., Levy Ch.J., Puddephatt R. et all. A bridged cobaltaborane complex first structural characterization of a transition-metal-BH₂ bond // Inorg. Chem. 1990. Vol. 29. N5. P. 5014-5015.

292. Махаев В.Д., Борисов А.П., Гниломедова Т.П. и др. Получение борогидридных комплексов марганца, сольватированных ТГФ, и структура Mn(BH₄)₂(ТГФ)₃ // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. №8. С. 1712-1716.

293. Махаев В.Д., Борисов А.П., Карпова Т.П. и др. Комплексные соединения борогидридамарганца с борогидридами органических катионов // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. №2. С. 432-438.

294. Михеева В.И., Мальцева Н.Н., Стерлядкина З.К. Взаимодействие в водно-аммиачной среде борогидрида натрия с сульфатом никеля // Журн. неорган. химии. 1965. Т. 8. №10. С. 2380-2381.

295. Curtis N.F. Borohydride derivatives of some complex nickel(II) amine cations // J. Chem. Soc. 1965. N 2. P. 924.

296. Holan 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. N 23. P. 4048-4055.

297. Holan D.G., Hughes A.N., Hui B.C., Kan C.T. Production of Ni (I) complexes from reaction between Ni (II) and NaBH₄ in the presence of triphenylphosphine and some bidentate phosphines // Can.J. Chem. 1978. Vol. 56. N 19. P. 2552-2559.

298. Мальцева Н.Н., Хольнова Л.М., Михеева В.И. Синтез трис (этилендиамин) никельборогидрида // Журн. неорган. химии. 1972. Т. 11. №11. С. 3131-3132.

299. Touchard D., Fillaut J.L., Khasnis V. et all. Electron transfer from borohydride and selective reductions of iron cations, synthesis of tetrathiooxalate iron derivatives // J. Organomet. Chem. 1988. Vol. 7.N. 1. P. 67-75.

300. Green M.L.H., Munakate H. Studies on tertiary phosphine-hydride and hydridoborohydride compounds of nickel and palladium // J.

Chem. Soc. (A). 1971. N4. P. 469-474.

301. Minghetti G., Cinellu M.A., Stoccoro S. and ell. Unusual platinum hydrides with nitrogen ligandes // Inorg. Chem. 1990. Vol. 29. N26. P. 5138-5139.

302. Vaska L., Miller W.V., Flynn B.R. Cyanotrihydroborato- and tetrahydroborato –complexes of rhodium and iridium // Chem. Commun. 1971. N8. P. 1615-1616.

303. Hsieh A.T. T., Ruddick J.D., Wilkinson G. Metal complexes of tris (trimethylsilylmethyl) phosphine // J. Chem. Soc. Dalton. 1972. N9. P. 1967-1972.

304. Empsall H.D., Mentzer E., Shaw B.L. Iridium and rhodium dihydridehydroborate complexes of the type $[MH_2(BH_4)L_2]$ // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1975. N3. P. 861 – 862.

305. Holan D.G., Hughes A.N., Hui B.C. Reactions of sodium tetrahydroborate and cyanotrihydroborate with rhodium (I), (II), and (III) systems in the presence of tertiary phosphines // Can.J. Chem. 1975. Vol. 53. N18. P. 3669-3675.

306. Holan D.G., Hughes A.N., Hui B.C. Reactions of sodium tetrahydroborate and cyanotrihydroborate with ruthenium (II) and (III) systems in the presence of tertiary phosphines // Can.J. Chem. 1976. Vol. 54. N2. P. 320 – 328.

307. Blackmore T., Bruce M.I., Stone F.G.A. Some new π - cyclopentadienylruthenium complexes // J. Chem. Soc. 1971. N16. P. 2376-2382.

308. Crabtree R.H., Pearman A.J. The preparation, properties and some catalytic reactions of merhydnodo (tetrahydroborato) tris (methyldiphenylphosphine) ruthenium (II) and some related complexes // J. Organomet. Chem. 1978. Vol. 157. N3. P. 335-344.

309. Ashworth T.V., Singleton E., Lanig M., Pope L. Cationic ruthenium system. Part 3. Preparation and characterization of cationic dienehydridotns (phosphine) ruthenium complexes:the crystal andmolecular structure of (η -buta-1,3-diene) tris (dimethylphenylphosphine) hydridoruthenium (II) hexafluorophosphate // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1978. N 9. P. 1032-1036.

310. Михайлов Б.М. Химия бороводородов. М.: Наука, 1967. 520 с.

311. 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 -191.

312. 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.

313. Захаркин Л.И., Маслин Д.С., 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.

314. 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 // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. N 1. P. 199-204.

315. Михайлов Б.М., Дорохов В.А. Борорганические соединения. Реакции 1, 2 – диарилди-боранов с олефиновыми и диеновыми углеводородами // Докл. АН СССР. 1960. Т. 133. №1. С. 119.

316. Pat. 2.983.582 (USA). Production of diborane / C.J. Smith.

317. Pat. 3.019.083 (USA). Process for preparing diborane / J.P. Faust.

318. Pat. 3.036.890 (USA). Preparation of diborane / C.D. Good.

319. Pat. 3.142.538 (USA). Manufacture of diborane / C.J. Major, I. City.

320. Freeguard G.F., Long L.H. Improved preparation of diborane // Chem. Ind. 1965. Vol. 11. P. 471.

321. Мочалов К.Н., Гильманшин Г.Г., Гиниятуллин Н.Г., Половняк В.К. Взаимодействие тетрагидридбората натрия с элементарным иодом. // Тр. Казан. хим. -технол. ин-та. 1969 №40. С. 143- 149.

322. Klanberg F., Kohlschütter H.W. Die reaktion von lithium – und natriumborhydrid mit brom, jod und jodwasserstoff // Chem. Ber. 1961. Bd. 94. Nr. 3. S. 786-789.

323. Narayana C., Periasamy M. A simple convenient method for the generation of diborane from NaBH_4 and I_2 // J. Organomet. Chem. 1987.

Vol. 323. N 2. P. 145-147.

324. Волков В.В., Мякишев К.Г., Горбачева И.И. Синтез диборана (6) механоактивацией смесей тетрагидроборатов щелочных металлов с йодом и хлоридом Sn (II) // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1983. Вып. 5. № 12. С. 79-85.

325. Мякишев К.Г., Горбачева И.И., Волков В.В. О взаимодействии тетрагидроборатов щелочных металлов с иодом // Журн. неорг. химии. 1984. Т. 29. №4. С. 912-916.

326. Pat. 853.727 (Gr. Britt.). A process for the production of boron hydrides / W. Jeffers.

327. Jeffers W. Preparation of diborane // Chem. Ind. 1961. Vol. 7. P. 431-432

328. Levy A., Vetrano J.B., Trent D.E., Foster J.F. The preparation of diborane buthe calcium hydride-boron halide reaction // J. Inorg. Nucl. Chem. 1960. Vol. 13. N 3-4. P. 326-328.

329. Pat. 2880068 (USA). Production of diborane / S.J. Chiras.

330. Weiss H.G., Shapiro I. Diborane from the sodium borohydride sulfonic acid reaction // J. Amer. Chem. Soc. 1959. Vol. 81. N 23. P. 6167-6168.

331. Duke B.J., Gilbert J. R., Road J.A. Preparation and purification of diborane // J. Chem. Soc. 1964. N 1. P. 540-542.

332. Jaworski K., Pasynkiewica S., Stefaniak P. Reakcje borowodorku sodowego ze związkami organicznymi o charakterze kwasow // Chem. Stosow. 1981. Vol. 25. N4. P. 541-545.

333. Adams R.M. Preparation of diborane // Adv. Chem. Ser. 1961. N 32. P. 60-68.

334. Pat. 3.033.766 (USA). Preparation boron compounds / W.H. Schechter.

335. Массур Ю.П., Антонов И.С., Томилов А.П., Овсянников Л.Н. Окисление борогидрид-иона в неводных средах // Электрохимия. 1969. Т. 5. №4. С. 492 — 494.

336. Schumb W. C., Gambel E.L., Banus M.D. Lower iodides of boron // J. Amer. Chem. Soc. 1949. Vol. 71. N 9. P. 3225 – 3229.

337. Волков В.В., Мякишев К.Г., Горбачева И.И. О механохи-

мической реакции тетрагид-ридоборатов щелочных металлов с двухлористым оловом // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. №6. С. 1442.

338. Мякишев К.Г., Волков В.В. Вибрационная мельница – активатор механохимических реакций // Препринт 89 – 12. Новосибирск, 1989. 42 с.

339. 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.

340. 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.

341. 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. наук. 1989. N 4. С. 50-53.

342. 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.

343. Мякишев К.Г. Механохимический синтез в химии гидридов бора // Дисс.... докт. хим. наук. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 1993. 357 с.

344. Валькова В.П., Хаин В.С. О новом способе получения и некоторых свойствах трииодида бора // V Коми республиканская молодежная научная конференция: Тез. докл. Сыктывкар, 1972. С. 112.

345. Хаин В.С., Валькова В.П., Котелевец Е.С. Взаимодействие тетрагидридобората натрия с иодом в среде диметилформамида // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22. №2. С. 338-342.

346. Хаин В.С., Валькова В.П. О некоторых особенностях протекания реакции I_2 с BH_4^- -ионом в диметилформамиде // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. №4. С. 961-962.

347. Brigs A.G., Simmons R.E. The preparation of very pure boron iodide // Naturwissensch. 1990. Bd. 77. Nr. 12. S. 595-597.

348. Ниденцу К., Даусон Дж. Химия борзотных соединений. М.: Мир, 1968. 238 с.

349. Nöth H., Beyer H. Darstellung und Eigenschaften der Alkylaminborane $R_{3-n}H_nN \cdot BH_3$ // Chem. Ber. 1960. Bd. 93. Nr. 4. S. 928-938.

350. Schaeffer G. W., Anderson E. R. The preparation of trimethylamineborine, N-trimethylborazole and N-dimethylaminoborine // J. Amer. Chem. Soc. 1949. Vol. 71. N6. P. 2143-2145.

351. Волков В.В., Мякишев К.Г., Емельянова Е.Н. Механохимический синтез и физико-химическое изучение диметиламинборана // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1986. Вып. 5. №15. С. 81-85.

352. Мякишев К.Г., Волков В.В. Синтез и свойства диметиламинборана // IV Всесоюзное совещание по химии и технологии неорганических соединений бора: Тез. докл. Рига. АН СССР, 1987. С. 139.

353. Мякишев К.Г., Горбачева И.И., Волков В.В., Ястребов С.И. Механохимический способ синтеза гидразин-бис-борана и триметиламинборана // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1979. Вып. 3. №7. С. 10-14.

354. Волков В.В., Мякишев К.Г., Трофимова Т.Н. Механохимический синтез и физико-химическое исследование диэтиламиноборана // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1982. Вып. 3. №7. С. 45-50.

355. Волков В.В., Мякишев К.Г., Климова О.А. Механохимический синтез и физико-химическое исследование пиридинборана // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1984. Вып. 5, №15. С. 26-30.

356. Мякишев К.Г., Горбачева И.И., Волков В.В. О синтезе и физико-химических свойствах гидразин-бис-борана // Изв. СО АН СССР. 1980. Сер. хим. наук. Вып. 6. № 14. С. 33-39.

357. Gunderioy 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.

358. Волков В.В., Мякишев К.Г. Синтез и термические превращения метиламиноборана // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1988. Вып. 5. №17. С. 140-145.

359. Волков В.В., Мякишев К.Г. Механохимический синтез и физико-химические свойства триметиламиноборана и триэтиламиноборана // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. н. 1989. Вып. 1. С. 23-28.

360. Волков В.В., Мякишев К.Г., Воронина Г.С. и др. Синтез и свойства ди-п-бутиламинборана // Сиб. хим. журн. 1991. Вып. 3. С. 135-139.

361. 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.

362. Волков В.В., Мякишев К.Г. Механохимический синтез азотсодержащих производных гидридов бора // В кн. Механохимический синтез в неорганической химии. Новосибирск: Наука, 1991. С. 153-166.

363. Pat. 3.037.985. (USA). Process for the production of amine boranes / K. Land, F. Schubert.

364. Briggs T.S., Jolly W.L. Kinetics of the reactions of ammonium ion with hydroborate ion in liquid ammonia // Inorg. Chem. 1975. Vol. 14. N 9. P. 2267-2268.

365. Melcher L.A., Boenig I.A., Niedenzu K. Preparation of ethylamine-borane by electrolysis of sodium tetrahydridoborate in ethylamine // Inorg. Chem. 1973. Vol. 12. N 2. P. 487-488.

366. Kelly H.C., Marchelli F.R., Giusta B. The kinetics and mechanism of solvolysis aminoboranes // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3. N 3. P. 431-437.

367. Nöth H., Vetter H.J. Zur Kenntnis von Dimethylaminophosphan-Boranen, $(\text{Me}_2\text{N})_{3-n}\text{P}_n\text{X}\cdot\text{BH}_3$ // Chem. Ber. 1963. Bd. 96. Nr. 5. S. 1298 – 1307.

368. Drummond A., Morris J.H. Reactions of the octahydrotriborate (-1) ion with mercury salts // Inorg. Chem. Acta. 1977. Vol. 24. N 1. P. 191-194.

369. Жигач А.Ф., Захаров В.В., Манелис Г.Б. и др. Исследование кинетики термического разложения гидразинборана // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 18. №7. С. 1762- 1766.

370. Pat. 3.166.376 (USA). Process for marking hydrazine boranes / J.A. Brown.

371. Волков В.В., Багрянцев Г.И., Мякишев К.Г. и др. // В кн. Физика и химия гидридов. Киев, 1972. С. 173-175.

372. Pat. 3.166.377 (USA). Preparation of hydrazine boranes / J.A. Brown.

373. Михеева В.И., Маркина В.Ю. О синтезе боразола реакцией борогидрида лития с хлористым аммонием // Журн. неорган. химии. 1956. Т. 1. №12. С. 2700-2707.

374. Волков В.В., Багрянцев В.И., Мякишев К.Г. Синтез боразина реакцией борогидрида натрия с хлористым аммонием // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. №11. С. 2902-2906.

375. А.с. 259.848 (СССР). МКИ С 01 В 35/14. Способ получения боразола / В.В. Волков, Г.И. Багрянцев, Л.Н. Рагозин и др.

376. 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. наук. 1983. Вып. 3. № 7. С. 116-123.

377. Pat. 2.992.266(USA). Preparation of dialkoxyboranes / A.D. McErloy, E. City, R.M. Adams.

378. Самсонов Г.В., Серебрякова Т.Н., Неронов В.А. Бориды. // М.: Атомиздат, 1975. 375 с.

379. Стерлядкина З.К., Мальцева Н.Н., Крюкова О.Н., Михеева В.И. Взаимодействие борогидрида натрия с хлоридом никеля при нагревании // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. №5. С. 281-282.

380. 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.

381. 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.

382. 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.

383. Kuznetsov N.T., Colovanova A.I., Kedrova N.S. et all. Thermal reactions of alkaline metal borohydrides: synthesis of borides // J. Less-Common Metals. 1986. Vol. 117. N 1. P. 41-44.

384. Ракович Е.В., Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В., Ивашкевич

Л.С. Особенности структуры химически осажденных пленок никель-бор // Изв. АН Белоруссии. Сер. хим. н. 1991. № 6. С. 65-69.

385. Бадалов А., Хикматов М., Мирсаидов У. и др. Термическая десольватация и разложение тетрагидрофуранатов тетрагидробората лантана // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. №4. С. 880-882.

386. Волков В.В., Мякишев К.Г. Синтез и исследование свойств тетрагидроборатов титана (III), циркония (IV) и урана (IV) // В кн.: Синтез и физико-химические свойства гидридов переходных металлов: Тез. докл. III Всесоюзного совещания. М.: АН СССР, 1978. С. 64-65.

387. Maybury P., Robert W., Hanthorne M.F. Hydrogen adducts of cobalt and nickel boride // J. Chem. Soc. Comm. 1974. N 14. P. 534-535.

388. Гаевская Т.В., Каратаева Т.П., Воробьева С.А., Лесникович А.И. Влияние природы лигандов на состав и свойства твердого продукта восстановления комплексов никеля боргидридом // XVII Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений: Тез. докл. Ч. 1. Минск: АН СССР, 1990. С. 130.

389. Jensen J.A., Gozum J.E., Pollina D.M., Girolami G. S. Titanium, zirconium and hafnium tetrahydroborates as «tailored» CVD precursors for metal diboride thin films // J. Amer. Chem. Soc. 1988. Vol. 110. N 5. P. 1643-1644.

390. Wayda A.L. Schneemeyer L.F., Opila R.L. A low-temperature film deposition of zirconium and hafnium borides for the thermal decomposition of the borohydrides, $M(BH_4)_4$ // Appl. Phys. Lett. 1988. Vol. 53. N 5. P. 361 – 363.

391. Rise G.W., Woodin R.L. Zirconium borohydride as a zirconium boride precursor // J. Amer. Chem. Soc. 1988. Vol. 110. N 4. P. 181-183.

392. Axelbaum R.L., Bates S.E., Buhro W.E. et al. Wet chemistry and combustion synthesis of nanoparticles of TiB_2 // Nanostruct. Mater. 1993. Vol. 2. P. 139- 147.

393. Андриевский Р.А., Кравченко С.Е., Шилкин С.П. Получение и некоторые свойства ультрадисперсных боридов циркония и титана // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. № 8. С. 1048-1052.

394. Михайлов Ю.И., Щербинина Е.Н., Гаврилова И.А., Кузне-

цов Ю.П. Синтез боридов в реакциях термического разложения борогидридов // В кн. Бориды. Киев: Наукова думка, 1990. С. 66-70.

395. Brellochs B., Binder H. Neue Synthesewege zu B_4H_{10} und B_5H_9 // Ztschr. Naturforsch. 1988. Bd. 43. Nr. 6. S. 648-653.

396. Петрова Л.А., Борисов А.П., Махаев В.Д. Реакции тетрагидроборатов циркония и гафния со спиртами // Координац. химия. 1992. Т. 18. №5. С. 492-496.

397. Nöth H., Mikulaschek G. Über die Einwirkung von Schefel auf Alkaliboranate // Ztschr. Änorg. Allgem. Chem. 1961. Bd. 311. Nr. 2. S. 241-248.

398. 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.

399. Lalancette J.M., Freche A., Monteux R. Reductions with sulfurated borohydrides. I. Preparation of sulfurated borohydrides // Can.J. Chem. 1968. Vol. 46. P. 2754-2757.

400. Binder H., Loos H., Dermentzis K. Und andere. $[(BH_2)_6S_4]^{2-}$, $[(BH_2)_6Se_4]^{2-}$, neue Chalcogeno-borwasserstoff-Anionen mit Adamantanstruktur // Chem. Ber. 1991. Bd. 124. Nr.3. S. 427-432.

401. Хикматов М., Волков В.В., Мирсаидов У. Реакции солей анионов $B_9C_2H_{12}^-$ с тетрагидроборатами редкоземельных металлов // VI Всесоюзное совещание по химии и технологии неорганических соединений бора: Тез. докл. Рига: АН СССР, 1987. С. 207-208.

402. Волков В.В., Мякишев К.Г. Механохимический синтез гидроборатов переходных металлов // В кн.: Химия неорганических гидридов. М.: Наука, 1990. С. 94-106.

403. Девятых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 206с.

404. Piper T. S., Wilson M.K. The preparation of germane // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1957. Vol. 4. N 1. P. 22-23.

405. Griffiths J.E. Monogermanes – their synthesis and properties // Inorg. Chem. 1963. Vol. 2. N 2. P. 375-377.

406. Drake J.E., Jolly W.L. Hydrides of Germanium // J. Chem. Soc. 1962. N 7. P. 2807-2813.

407. Macklen E.D. Preparation of germane. Part II. Reaction between sodium borohydride and germanium tetrachloride // J. Chem. Soc. 1959. N 6. P. 1989-1992.

408. Антипин Л.М., Соболев Е.С., Миронов В.Ф. О реакции четыреххлористого германия с гидридоборатами калия и натрия // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. № 2. С. 313-316.

409. Зорин А.Д., Фролов И.А., Галкин П.Н., Скачкова И. Н, Получение моногермана взаимодействием тетрахлорида германия с гидридоборатами натрия и калия // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. № 8. С. 2032-2035.

410. 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. 2036-2040.

411. Jolly W.L. The preparation of the volatile hydrides of groups IV-A and V-A by means of aqueous hydroborate // J. Amer. Chem. Soc. 1961. Vol. 83. N 2. P. 335-337.

412. Schaeffer G. W., Emilius S.M. The preparation of stannane // J. Amer. Chem. Soc. 1954. Vol. 76. N 4. P. 1203-1204.

413. Зорин А.Д., Фролов И.А., Морозова Т.А. Получение станнана взаимодействием хлоридов олова(II) и (IV) с гидридоборатом натрия // Журн. общ. химии. 1972. Т. 42. № 4. С. 900-904.

414. Stone F.G.A., Burg A.B. Chemistry of arsenic-boron bonding: Arsine borines and arsinoborine polymers // J. Amer. Chem. Soc. 1954. Vol. 76. N 2. P. 386-389.

415. Gunn S. R., Jolly W.L., Green L.G. The heats of decomposition of arsine and stibine // J. Phys. Chem. 1960. Vol. 64. N 9. P. 1334-1335.

416. 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.

417. Кулаков С.И., Фролов И.А. О механизме восстановления хлорида и окиси мышьяка (III) гидридоборатом // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 1. С. 41-44.

418. Мочалов К.Н., Гройзберг А.Т., Половняк В.К. Восстанов-

ление арсенит-аниона тет-рагидридоборатом натрия // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1973. Т. 16. № 1. С. 147-148.

419. Berks L., Briggs T., Millard M., Jolly W. The preparation of stibine and the measurement of its vapour pressure // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1960. Vol. 14. N 1/2. P. 190-194.

420. Фролов И.А., Кулаков С.И., Якуш Г.М. Восстановление хлоридов элементов IV-VA групп тетрагидридоборатом натрия // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. № 11. С. 2561-2562.

421. Brown W.G., Karlan L, Wilzbach K.E. The exchange of hydrogen gas with lithium and sodium borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1952. Vol. 74. N 5. P. 1343-1344.

422. Schlesinger H.I., Brown H. C., Finholt A.E. et all. Sodium borohydride, its hydrolysis and its use a reducing agent and in the generation of hydrogen // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. N 1. P. 215-219.

423. Davis R.E., Swein C. C. General acid catalysis of the hydrolysis of sodium borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1960. Vol. 82. N 24. P. 5949-5950.

424. Davis R.E., Bromels E., Kibby C.L. Boron hydrides. 3. Hydrolysis of sodium borohydride in aqueous solution // J. Amer. Chem. Soc. 1962. Vol. 84. N 6. P. 885-892.

425. Inding M.E., Snyder R.N. Sodium borohydride, an interesting anodic fuel // J. Electrochem. Soc. 1962. Vol. 109. N 11. P. 1104-1106.

426. Wade R. C. Borohydride-based flowing agent // Ind. Eng. Chem. 1960. Vol. 57. N 1. P. 20-21.

427. Pat. 2.930.771(USA). Preparation of blowing agent / R.C. Wade.

428. Davis R.E., Bloomer J.A., Cosper D.R., Saba A. Boron hydrides. VII. The metal ion catalyzed hydrolysis of sodium borohydride in heavy water // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3. N 3. P. 460-461.

429. Brown H.C., Brown C.A. New, highly active metal catalysis for the hydrolysis of borohydride // J. Amer. Chem. Soc. 1962. Vol. 84. N 8. P. 1493-1494.

430. Хаин В.С., Волков А.А. О стабильности водных растворов тетрагидридоборатов натрия и калия // Журн. прикл. химии. 1980. Т.

47. № 11. С. 2404-2407.

431. Прокопчик А.Ю., Вальсюнене Я.И., Желис Г. Каталитическое разложение NaBH_4 на Fe // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1973. Т. 2(75). С. 11-20.

432. 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.

433. Прокопчик А.Ю., Вальсюнене Я.И. Каталитическое разложение NaBH_4 на Ni // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1970. Т. 4(63). С. 27-35.

434. Прокопчик А.Ю., Вальсюнене Я.И. Каталитическое разложение борогидрида на Rh // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1974. Т. 4(83). С. 11-20.

435. 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.

436. Прокопчик А.Ю., Вальсюнене Я.И. Каталитическая активность Pt в растворе BH_4^- // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1978. Т. 2(105). С. 3-9.

437. 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.

438. 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.

439. Hyde E.K., Hoekstra H.R., Schaeffer G.W., Schlesinger H.I. Some properties of aqueous solutions of sodium and lithium borohydride // Div. Phys. Inorg. Chem. 1946. Vol. 110. P. 24.

440. Paul R., Buisson P., Joseph N., Delepine M.M. Application des hydroborures alcalines à la preparation de catalyseure d'hydrogenation // Compt. Rend. 1951. Vol. 232. N 6. P. 627-629.

441. 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. N 8. P. 1494-1495.

442. Brown H. C., Brown C.A. A new convenient technique for the hydrogenation of unsaturated compounds // J. Amer. Chem. Soc. 1962.

Vol. 84. N 8. P. 1495.

443. Borohydrides assume new catalytic role. Metal catalysts made from borohydrides give fast hydrogenation of olefins without pressure // Chem. Eng. News. 1962. Vol. 40. N 22. P. 49-50.

444. Табер А.М., Полковников Б.Д., Мальцева Н.Н. и др. Исследование катализаторов, полученных реакцией борогидрида натрия с солями тяжелых металлов // Докл. АН СССР. 1963. Т. 152. №1. С. 119-121.

445. 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.

446. Мальцева Н.Н., Стерлядкина З.К., Михеева В.И. Реакция борогидрида натрия с хлористым никелем в водных растворах // Журн. неорган. химии. 1966. Т. 11. № 4. С. 720-725.

447. Стерлядкина З.К., Мальцева Н.Н., Франгулян Г.Д. и др. О катализаторах, получаемых восстановлением солей металлов VIII группы борогидридом натрия // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 6. С. 1240-1245.

448. Brown H.C., Brown C.A. The reaction of sodium borohydride with nickel acetate in aqueous solution. A convenient synthesis of an active nickel hydrogenation catalyst of low isomerizing tendency // J. Amer. Chem. Soc. 1963. Vol. 85. N 4. P. 1003-1005.

449. Brown H.C., Brown C.A. The reaction of sodium borohydride with nickel acetate in ethanol solution. A highly selective nickel hydrogenation catalyst // J. Amer. Chem. Soc. 1963. Vol. 85. N 4. P. 1105-1106.

450. Лукьянова З.В., Шехобалова В.И., Воронин В.С. Определение поверхности платины в адсорбционных катализаторах по количеству «растворимой» формы платины // Журн. физ. химии. 1979. Т. 53. № 2. С. 410-413.

451. Stephen W.H., Bruce G. The mechanism of sodium borohydride – cobaltous chloride reductions // J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104. N 24. P. 6801-6802.

452. Paul R., Buisson P., Joseph N. Catalytic activity of nickel borides // Ind. Eng. Chem. 1952. Vol. 44. N 5. P. 1006-1010.

453. Варущенко В.М., Полковников Б.Д., Богдановский Г.А. Исследование адсорбционно-каталитических свойств боридных катализаторов платиновой группы // Тр. III Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе. А.-А: Наука, 1972. С. 162-166.

454. Варущенко В. М, Полковников Б.Д., Богдановский Г.А., Акимов В.М. Исследование адсорбции водорода на «боридных» катализаторах металлов платиновой группы // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. № 7. С. 1662-1664.

455. Кондрашев Ю.Д., Гладкова В.Ф. О природе никель-боридного катализатора // Тр. гос. ин-та прикл. химии. 1960. № 46. С. 268-273.

456. Hofer L.J.E., Schultz J.F., Panson R.D., Anderson R.B. The Nature of the nickel boride formed by the action of sodium borohydride on nickel salts // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3. N 12. P. 1783-1785.

457. Thonnart P., Lenfant P., Legras C. Sur la structure des catalyseurs appeles «borure de nickel» // Compt. Rend. 1964. Vol. 258. N 21. P. 5207-5209.

458. Lenfant P., Legras C., Kervella B. Sur structure des catalyseurs «borure de nickel» // Compt. Rend. 1965. Vol. 260. N 15. P. 1636-1637.

459. Wade R.C. Catalyzed reductions of organofunctional groups with sodium borohydride // J. Mol. Catal. 1983. Vol. 18. N2. P. 273-297.

460. Satyanarayana N., Periasamy M. Hydroboration or hydrogenation of alkenes with $\text{CoCl}_2 - \text{NaBH}_4$ // Tetrahedron Lett. 1984. Vol. 25. N 23. P. 2501-2504.

461. А.с. 416.083 (СССР). МКИ В 01 J 11/22. Способ приготовления катализатора для гидрирования ненасыщенных органических соединений / Б.Д. Полковников, Н.Н. Мальцева, Г.Д. Франгулян, З.К. Стерлядкина.

462. Calf G.E., Garnett J.L. The use of sodium borohydride catalytic deuterium exchange reactions // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. N 12. P. 3887-3889.

463. Broadbent H. S., Johnson J.H. Rhenium Catalyst. IV. Rhenium (III) oxide from perrhenatevis borohydride reduction // J. Organ. Chem.

1962. Vol. 27, N 12. P. 4400-4404.

464. Хаин В.С., Анцыгина Н.Н. О получении диоксида рения восстановлением в кислой среде перренат-иона тетрагидридоборатом натрия // Журн. неорганич. химии. 1977. Т. 22. №11. С. 2987-2989.

465. Pacer R.A. Borohydride reduction of the perrenate ion // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1973. Vol. 35. N 4. P. 1375-1377.

466. Hinze A.G., Frost D.J. Homogeneous hydrogenation with a soluble nickel borohydride catalyst // J. Catal. 1972. Vol. 24. N 3. P. 541-551.

467. 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.

468. Литвин Е.Ф., Фрейдлих Л.Х., Шмидт А.А., Еселева А.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.

469. Pat. 3.836.452(USA). Conversion of black oil with metal boride or borohydride catalyst / W.K.T. Gleim.

470. Романников В.Н., Ионе К.Г., Овсянникова М.А. и др. Каталитическая активность никельсодержащих цеолитов после восстановления борогидридом натрия // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 10. С. 2241-2248.

471. Нестеров Г.А., Захаров В.А., Паукштис Е.А. и др. Исследование состава и каталитических свойств поверхностных соединений, получаемых нанесением тетрагидроборатом циркония на окисные носители // В кн.: Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы: Матер. симпозиума. Ташкент: АН СССР, 1980. Ч. 1. С. 209-212.

472. Нестеров Г.А., Захаров В.А., Волков В.В., Мякишев К.Г. Полимеризация этилена в присутствии нанесенных катализаторов на основе тетрагидроборатов титана и циркония // Высокомол. соедин. 1968. Т. 106. № 4. С. 755-757.

473. Хаин В.С. Исследование окислительно-восстановительных реакций с участием иона BH_4^- // Дис... докт. хим. наук. Киев, 1981. 435 с.

474. А.с. 1.307.663(СССР). МКИ В 01 G 37/16, 25/00. Способ приготовления никелевого катализатора / В.С. Хаин, М.И. Жомова, Ю.Н. Шевченко.

475. Мочалов К.Н., Гройзберг А.Т., Палихов Н.А. Тетрагидридоборатный метод синтеза коллоидных систем // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1969. № 40. С. 150-156.

476. Мочалов К.Н., Гройзберг А.Т., Палихов Н.А. Взаимодействие тетрагидридоборатов с солями тяжелых металлов в присутствии защитного коллоида // Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1969. № 40. С. 157-168.

477. Мочалов К.Н., Гройзберг А.Т., Половняк В.К. Восстановление гидросульфит-аниона тетрагидроборатом натрия // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1973. Т. 16. № 9. С. 1441-1442.

478. 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.

479. Котелевец Е.С., Хаин В.С., Маринова Е.Н. Изучение реакции теллуриг-иона тетрагидридоборатом калия в водной среде // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 3. С. 676-679.

480. Хаин В.С., Котелевец Е. С. Восстановление теллуриг-иона тетрагидридоборатом калия в водной среде // Журн. неорган. химии. 1982. Т. 27. № 5. С. 1199-1202.

481. А.с. 969.769 (СССР). МКИ С 22 В 61/00. Способ извлечения теллура из растворов / В.С. Хаин, А.А. Волков.

482. Хаин В.С. Восстановление TeO_2 тетрагидридоборатом калия // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1984. Т. 20. № 12. С. 1997-2000.

483. Анцыгина Н.Н., Хаин В.С., Куликов Ю.К. Электронно-микроскопическое исследование диоксида рения // Тр. Тюменск. индустр. ин-та. 1975. № 32. С. 135-138.

484. Анцыгина Н.Н., Хаин В.С. Диоксид рения – новый восстановительный реагент // Тр. Тюменск. индустр. ин-та. 1973. № 20. С. 132 – 134.

485. Хаин В.С., Валькова В.П. Взаимодействие хлорида палладия (II) с тетрагидридоборатом натрия в среде диметилформамида //

Журн. неорганич. химии. 1978. Т. 23. № 4. С. 1117-1119.

486. Хаин В.С., Валькова В.П. Восстановление платиновых металлов тетрагидридоборатом натрия в диметилформамиде // В кн.: Синтез и исследование неорганических соединений в неводных средах: Тез. докл. IV Всесоюзной конференции. Иваново: АН СССР, 1980. С. 352.

487. Хаин В.С., Валькова В.П. Борогидридный метод получения золей платиновых металлов // VI Всесоюзное совещание по химии и технологии неорганических соединений бора: Тез. докл. Рига: АН СССР, 1987. С. 204-205.

488. 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.: АН СССР, 1982. С. 254.

489. Хаин В.С., Волков А.А., Мартынова В.Ф. Концентрирование платиновых металлов восстановлением тетрагидридоборатом натрия в присутствии диоксида марганца // Журн. прикл. химии. 1984. Т. 51. № 1. С. 30-33.

490. Мочалов К.Н., Тремасов Н.В. Определение нитрат-иона с помощью «борида» никеля // Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та. 1965. № 34. С. 90-92.

491. Мочалов К.Н., Тремасов Н.В., Шифрин Х.В. Изучение «боридов», образующихся при восстановлении ионов тяжелых металлов борогидридом натрия // Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та. 1964. № 33. С. 95-102.

492. Мочалов К.Н., Тремасов Н.В. Определение железа с помощью «борида» никеля // Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та. 1967. № 36. С. 44-47.

493. Волков А.А., Хаин В.С. Гравиметрическое определение иридия тетрагидридоборатом натрия // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 5. С. 876-879.

494. А.с. 516.467 (СССР). МКИ В 22 F 9/00. Способ получения металлических порошков / З.К. Стерлядкина, Н.Н. Мальцева, Л.С. Алексеева и др.

495. Алексеева Л.С., Мальцева Н.Н., Стерлядкина З.К., Михеева В.И. Реакция борогидридов щелочных металлов с окисью хрома при нагревании // Журн. неорган. химии. 1975. Т. 20. № 9. С. 2339-2342.

496. Алексеева Л.С., Мальцева Н.Н., Стерлядкина З.К., Михеева В.И. Взаимодействие окислов молибдена и вольфрама с борогидридом калия при нагревании // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 31. № 1. С. 277-278.

497. Алексеева Л.С. Исследование реакций борогидридов щелочных металлов с некоторыми соединениями переходных элементов VI группы // Автореф. дис... канд. хим. наук. М., 1977. 14 с.

498. Хаин В.С., Волков А.А., Мартынова В.Ф. Получение MnO_2 восстановлением Mn (VII) тетрагидридоборатом натрия // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1988. Т. 24. № 3. С. 428-431.

499. Хаин В.С. О получении диоксида осмия восстановлением OsO_4 тетрагидридоборатом натрия в водной среде // Журн. прикл. химии. 1980. Т. 53. № 12. С. 2745-2746.

500. Хаин В.С., Волков А.А. Получение диоксида рутения восстановлением Ru (VIII, VII, VI) тетрагидридоборатом натрия в водной среде // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. №3. С. 663-665.

501. Хаин В.С. О получении гидроксида молибдена (V) восстановлением молибдена (VI) тетрагидридоборатом натрия в водной среде // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1983. Т. 19. № 12. С. 2019-2022.

502. Хаин В.С., Андреев Ф.И. Механизм восстановления вольфрамат-иона тетрагидридоборатом натрия в щелочной среде // Журн. общ. химии. 1977. Т. 47. №3. С. 715-716.

503. А.с. 1.237.718 (СССР). МКИ С 22 В 34/36. С 01 G 41/02, Способ получения диоксида вольфрама / В.С. Хаин, М.И. Жомова. Оpubл. в Б.И. 1986. № 22

504. Хаин В.С., Жомова М.И., Андреев Ф.И. Получение гидроксида вольфрама (IV) восстановлением вольфрама (VI) тетрагидридоборатом натрия в водной среде // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. № 2. С. 360-363.

505. 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.

506. 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: Тез. докл. Красноярск: АН СССР, 1973. С. 63.

507. 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.

508. 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. Полупров. материалы. 1974. № 1 (83). С. 103-107.

509. Величко Г.В., Силина И.О., Шейнис Е.Т. Извлечение серебра из растворов фотоотходов методом реагентного осаждения // Техника кино и телевидения. 1985. № 9. С. 15-18.

510. Хаин В.С., Волков А.А., Степанова Н. С. и др. Исследование взаимодействия кислородсодержащих соединений осмия и рутения с тетрагидридоборатом натрия в водной среде // XI Всесоюзное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Тез докл М.: Наука, 1979. С. 37

511. Пат. 792960 (Россия). МКИ С 22 В 11/04. Способ извлечения иридия из растворов / В.С. Хаин, А.А. Волков.

512. Хаин В.С., Волков А.А., Мартынова В.Ф. Восстановление серебра (I) ионами BH_4^- // Неорган. матер. 1991. Т. 27. № 9. С. 1814-1819.

513. Пат. 951873 (Россия). Способ извлечения серебра / В.С. Хаин, А.А. Волков.

514. 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.

515. Пат 1302709 (Россия) МКИ С 22 В 34/32. Способ извлечения хрома из растворов / В.С. Хаин, В.Ф. Мартынова.

516. Хаин В.С. Восстановление TeO_2 тетрагидридоборатом калия // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 12. С 1997 – 2000.

517. Китаев Г.А., Кондратьева Н.М., Лошкарева Л.Д. Изучение процесса восстановления теллура (IV) гидразином // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23. № 8. С. 2078-2080.

518. Михеева В.И., Мальцева Н.Н. Синтез гидрида меди взаимодействием сульфата меди с дибораном и борогидридом натрия // Журн. неорган. химии. 1961. Т. 6. № 1. С. 3-8.

519. Warf J.C. The decomposition kinetics of copper hydride in the presence of electrolytes // J. Inorg. and Nucl. Chem. 1961. Vol. 19. № 3 /4. P. 304-313.

520. Hohnstedt L.P., Miniatas B.O., Weller M.C. Aqueous sodium borohydride chemistry. The coinage metals, copper, silver and gold // Anal. Chem. 1965. Vol. 37. N 9. P. 1163-1164.

521. Стерлядкина З.К., Алексеева Л. С., Мальцева Н.Н. и др. Взаимодействие хлорида меди с борогидридом натрия в воде // Журн. неорган. химии. 1967. Т. 12. № 3. С. 583-588.

522. 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). С. 117-122.

523. Вашкялис А.Ю., Кульшите Я.И. Величина поверхности Cu покрытий, полученных химическим восстановлением // Тр. АН Лит. ССР. Сер.Б. 1971. Т. 2 (65). С. 9-17.

524. Вашкялис А.Ю., Ячяускене Я.И. Изучение процесса химического меднения с использованием NaBH_4 . (1. Образование CuH в процессе меднения) // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1972. Т. 4 (71). С. 3-13.

525. Вашкялис А.Ю., Ячяускене Я.И. Изучение процесса химического меднения с использованием NaBH_4 . (2. Электрохимическое исследование) // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1972. Т. 5 (72). С. 13-21.

526. Стерлядкина З.К., Мальцева Н.Н., Гоголина Л.И. и др. Нанесение медного покрытия с применением борогидрида натрия в

качестве восстановителя // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 47. № 2. С. 451-453.

527. Вальс്യонене 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.

528. Вальс്യонене Я.И., Кашкялис А. С., Буткявичюс Ю.П. Взаимодействие химически осаждаемых Ag и Pd покрытий с цианидами // Тр. АН ССР. Сер. Б. 1979. Т. 4 (113). С. 3-9.

529. Okinaka Y., Wolowodiuk C. Electroless cold. Deposition: replenishment of bath constituents // Plating. 1971. Vol. 58. N 11. P. 1080-1084.

530. Желис Г., Вальс്യонене Я.И., Прокопчик А. Ю. Химическое железнение в присутствии Sn (II) // В кн.: Исследования в области электроосаждения металлов: Материалы к XIV республиканской конференции электрохимиков Лит. ССР. Вильнюс: АН Лит. ССР, 1975. С. 204-209.

531. Вальс്യонене Я.И., Желис Г., Прокопчик А.Ю. Получение сплавов Fe с применением BH_4^- в качестве восстановителя (1. Химическое железнение) // Тр. АН ССР. Сер. Б. 1976. Т. 1 (92). С. 27-36.

532. Желис Г., Вальс്യонене Я.И. Электрохимическое осаждение покрытий железо-бор // Защита металлов. 1981. Т. 17. №5. С. 594-596.

533. Желис Г., Вальс്യонене Я.И. Соосаждение бора с железом при восстановлении борогидридом // Защита металлов. 1983. Т. 19. №3. С. 484-487.

534. Вальс്യонене Я.И., Желис Г., Прокопчик А. Ю. Получение сплавов Fe с применением BH_4^- в качестве восстановителя (2. Химическое железнение в присутствии Tl (I)) // Тр. АН Лит. ССР. Сер.Б. 1976. Т. 2 (93). С. 13-21.

535. Вальс്യонене Я.И., Желис Г., Буткявичус Ю.П. Включение таллия в железо-бор покрытия // Защита металлов. 1980. № 2. С. 194-196.

536. Горбунова К.М., Никифорова А.А., Сафаков Г.А. и др. Физико-химические основы процесса химического кобальтирования М.: Наука, 1974. – 219с.

537. А.с. 263.359 (СССР). Способ химического осаждения спла-

ва никель-бор / А.Ю. Прокопчик, Я.И. Вальс്യонене, Д.П. Кимтене. Опубл. в Б.И. 1970. № 7.

538. Lang K. Die stromlose Verniclung // Calvanotechnic. 1965. Bd 56, Nr. 6. S. 347-358.

539. Lang K. Ein neues Verfahren zur stromlosen Vernickelung // Metalloberfläche. 1965. Bd. 19. Nr. 8. S. 257-262.

540. Lang K. Chemical Nickel Plating with sodium borohydride or amine boranes: The nibodur process // Electroplat. and Metal finish. 1966. Vol. 19. N 3. P. 86-90.

541. Горбунова К.М., Иванов М.В., Мельникова М.М., Никифорова А.А. Нанесение ме таллических покрытий с помощью борсодержащих восстановителей // В кн.: Итоги науки. Электрохимия. 1968.М.: ВИНТИ, 1970. С. 112-165.

542. Иванов М.В. Механизм образования, структура и свойства никель-бор покрытий, полученных методом химического восстановления // Автореф... канд. хим. наук. М.: 1971. 14 с.

543. Прокопчик А.Ю., Вальс്യонене Я.И., Бупсявичюс Ю.П., Кимтене Д.П. Действие тиосульфата на процесс химического никелирования // Защита металлов. 1970. Т. 6. №5. С. 517-521.

544. Прокопчик А. Ю., Вальс്യонене Я.И., Кимтене Д.П. Химическое никелирование с применением борогидрида натрия // Защита металлов. 1971. Т. 7. С. 348-351.

545. Иванов М.В., Горбунова К.М. Механизм каталитического процесса образования ме- талл-бор-покрытий // В кн.: Тр. III Всесоюзной конференции по каталитическим ре акциям в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1972. С. 244-248.

546. Прокопчик А. Ю., Кимтене Д.П., Вальс്യонене 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.

547. Прокопчик А. Ю., Буткявичюс Ю.Л., Левицкас Е.В. Действие тиосульфата на процесс химического никелирования // Тр. АН ССР. Сер.Б. 1971. Т. 4 (67). С. 17-26.

548. 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.

549. Мальцева Н.Н., Хаин В.С. Борогидрид натрия. М.: Наука, 1985. 207 с.

550. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1977. 169 с.

551. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: БГУ, 1987. 272 с.

552. Ясулайтене В.В., Судавичус А.А., Вальсюнене Я.И. Рентгеноспектральные исследования поверхности осажденных никелевых покрытий // Журн. прикл. химии. 1991. Т. 64. №3. С. 519-524.

553. Ракович Е.В., Гаевская Т.В., Свиридов В.В. Исследование состава поверхностных слоев пленок никель-бор методами оже-и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Изв. АН Белоруссии. Сер. хим. н. 1992. № 2. С. 27-30.

554. Новоторцева И.Г., Гаевская Т.В. Исследование поверхностных слоев электрохимически осажденных пленок системы Ni-B методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Неорган. материалы. 1995. Т. 31. № 8. С. 1053 – 1058.

555. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск: Университетское, 1987. 270 с.

556. Степанова Л.И., Шичкова Т.А. Влияние комплексообразования на процесс совместного химического восстановления Cu (II) и Ni (II) //XVII Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Ч. 1: Тез. докл. Минск: АН СССР, 1990. С. 129.

557. Хритохин Н.А., Мильченко Д.В., Кудрявцев А.А., Юффа А. Я. Осаждение кобальт- железных покрытий на аэросиле химическим восстановлением из раствора с целью оптимизации магнитных свойств // Неорган. материалы. 1992. Т. 28. № 5. С. 995-999.

558. Шевченко Ю.Н., Рубанец Т.И. О роли комплексообразования в рецептурах растворов химического и электрохимического нане-

сения покрытий из металлов и сплавов // XV Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений: Тез. докл. Киев: АН УССР. 1985. С. 318.

559. Вальсюнене Я.И., Прокопчик А.Ю., Левицкас Е.В. Осаждение Cu-Ni-B сплава с применением в качестве восстановителя борогидрида // Тр. АН Лит. ССР. Сер.Б. 1974. Т. 3 (82). С. 3-10.

560. Вальсюнене Я.И., Прокопчик А. Ю., Кимтене Д.П., Вилутене В.А. Получение трехкомпонентных Ni покрытий химическим способом // Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б. 1972. Т. 2 (69). С. 3-16.

561. Вальсюнене Я.И., Норгалайте А. Ю. Химическое рутенирование с применением NaBH_4 // В кн.: Исследования в области электроосаждения металлов: Материалы к XIV республиканской конференции электрохимиков Лит. ССР. Вильнюс: АН Лит. ССР, 1976. С. 215-219.

562. Норгалайте А. Ю., Вальсюнене Я.И. Стабилизация растворов рутенирования // В кн.: Исследования в области электроосаждения металлов: Материалы к XV республиканской конференции электрохимиков Лит. ССР. Вильнюс: АН Лит. ССР, 1977. С. 158-162.

563. Вальсюнене Я.И., Норгалайте А.Ю. Электрохимическое исследование каталитического восстановления Ru (III) борогидридом в растворе химического рутенирования // Тр. АН Лит. ССР. Сер.Б. 1980. Т. 2 (117). С. 3-8.

564. Вальсюнене Я.И., Юрявичюс А.Ю. Химическое родирование с применением борогидрида натрия // Защита металлов. 1970. № 6. С. 744-747.

565. А.с. 530.081(СССР). Раствор для химического осаждения сплава родия / Я.И. Вальсюнене, Г. Желис. Оpubл. в Б.И. 1976. № 36. С. 63.

566. Вальсюнене Я.И., Желис Г., Раджюнене В.М. Получение Rh-Ni-B покрытий методом химического восстановления // Тр. АН Лит. ССР. Сер.Б. 1977. Т. 1 (98). С. 21-25.

567. Вальсюнене Я.И., Юрявичюс А. Ю. Механизм образования химических родиевых покрытий // Защита металлов. 1985. Т. 21. № 5. С. 774-777.

568. Юрвичюс А.Ю., Матуляускене Л.Ю., Вальсунене Я.И. Взаимодействие химически осаждаемых Rh и Rh-Co покрытий с этилендиамином // Тр. АН Лит. ССР. Сер.Б. 1983. Т. 6 (139). С. 3-7.

569. Вальсунене Я.И., Прокопчик А. Ю., Кашкялис А. С. Химическое палладирование с применением NaBH_4 // Тр. АН Лит. ССР. Сер.Б. 1976. Т. 4 (95). С. 25-32.

570. McBride D.G., Vlasok G. P. Sodium borohydride NaBH_4 initiation of electroless plating // J. Electrochem. Soc. 1972. Vol. 118. N 12. P. 2055-2058.

571. Вальсунене 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.

572. Мочалов К.Н., Шифрин Х.В., Башкирова Т.И. и др. Применение борогидридов щелочных металлов в анализе тяжелых металлов // I Всесоюзное совещание по химии неорганических гидридов: Тез. докл.М.: АН СССР, 1963. С. 57-58.

573. Хаин В.С., Ивлева Л.В., Зайцева Л.И. О чувствительности реакций NaBH_4 с некоторыми анионами // Тр. Тюменск. индустр. ин-та. 1968. № 1. С. 268-269.

574. Хаин В.С., Чазов М.М., Кривокорытова Л.А. Борогидрид натрия (калия) – новый реагент в систематическом ходе качественного анализа // Тр. Тюменск. индустр. ин-та. 1972. № 16. С. 241-243.

575. Хаин В.С. Применение тетрагидридоборатов щелочных металлов в аналитической химии // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 5. С. 988-1007.

576. Хаин В.С., Волков А.А. Применение тетрагидридобората натрия (калия) в аналитической химии благородных металлов // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 11. С. 1945-1952.

577. 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.

578. Тумашева Н.А. Применение тетрагидридоборатов калия и натрия в некоторых методах неводного титрования // Автореф.... канд. хим. н. Казань: 1974. 17с.

579. Jensen E.H., Strack W.A. Use of sodium borohydride for determination of 3-ketobisnor-4-cholene-22-al // *Anal. Chem.* 1955. Vol. 27. N 2. P. 271 – 274.

580. Lindberg B., Misiorny A. Quantitative analysis of reduceable carbcohydrides by means of sodium borohydride // *Sven. papperstidn. och Sven. pappersförädlingstidskr.* 1952. Bd. 55. Nr. 1. S. 13.581.

581. Skell P. S., Crist J.G. A rapid gasometric method of analysis for reducing sugars an other carbonyl compounds // *Nature.* 1954. Vol. 173. N 4400. P. 401.

582. Терентьев А.П., Новикова И.С. Борогидрид натрия в органическом анализе. Сообщение 1. Анализ альдегидов и кетонов // *Журн. аналит. химии.* 1965. Т. 20. № 8. С. 836-838.

583. Терентьев А.П., Новикова И.С. Борогидрид натрия в органическом анализе. Сообщение 2. Анализ сахаров // *Журн. аналит. химии.* 1965. Т. 20. № 11. С. 1226-1227.

584. Терентьев А.П., Потапов В.М., Новикова И.С., Демьянович В.М. Спектрополяриметрический анализ. Сообщение 7. Борогидрид-но-поляриметрическое определение сахарозы и глюкозы при совместном присутствии // *Журн. аналит. химии.* 1968. Т. 23. №2. С. 278-281.

585. Marton J., Adler E. Carbonyl groups in lignin. 3. Mild catalutic hydrogenation of björkman lignin // *Acta chem. Scand.* 1961. Vol. 15. N 2. P. 370-383.

586. Marton J., Adler E., Persson K.I. Carbonyl groups in lignin. IV. Mild catalytic hydrogenation of björkman lignin // *Acta chem. Scand.* 1961. Vol. 15. N 2. P. 384-392.

587. Horovitz R.M. Detection of flavanones by reduction with sodium borohydride // *J. Org. Chem.* 1957. Vol. 22. N 7. P. 1733-1735.

588. Pew J. C. Structural aspects of the color reaction of lignin with strong acid // *J. Amer. Chem. Soc.* 1952. VoI 72. N 19. P. 2850-2856.

589. Mathews M.B. The reduction of cozymase by sodium borohydride // *J. Biol. Chem.* 1948. Vol. 176. N 2. P. 229-232.

590. Ramachandran L.K. Colorimetric determination of 2,4- dinitro-phenylamino groups by sodium borohydride reduction // *Anal. Chem.*

1961. Vol. 33. N7. P. 1074-1078.

591. Hauser T. R. Specific thermochromic detection of anthracene compounds // Chem. Anal. 1959. Vol. 48, N1. P. 86-87.

592. Stahl C. R., Siggia S.R. Determination of organic disulfides by reduction with sodium borohydride // Anal. Chem. 1957. Vol. 29. N 1. P. 154-155.

593. Celon E., Bresadola S. On the use of sodium borohydride in the microdetermination of chloride or bromide in highly halogenated organic compounds // Mikrochim. acta. 1969. N 2. p. 441-448.

594. Cochran R., Reynolds C.A. Photometric titration of certain aldehydes with sodium borohydride // Anal. Chem. 1961. Vol. 33. N 13. P. 1893-1894.

595. Мочалов К.Н., Шифрин Х.В., Богоносцев А. С. Борогидриды – новые реагенты в аналитической химии // Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та. 1959. № 26. С. 135-139.

596. Мочалов К.Н., Башкирова Т.И. Взаимодействие борогидрида натрия с растворами солей кадмия // Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та. 1962. № 30. С. 178 – 184.

597. Schaeffer G. W., Waller M.C., Hohnstedt L.F. Aqueous sodium borohydride, chemistry lead, barium, mercury, cadmium, and zinc // Anal. Chem. 1961. Vol. 33. N 12. P. 1719 -1722.

598. Мочалов К.Н., Башкирова Т.И. Применение тетрагидридобората натрия при комплексонометрическом определении меди и цинка // Завод. лаб. 1969. Т. 35. № 7. С. 795.

599. McKay E.S., Cordeil R.W. Separation of rhodium from iridium with sodium borohydride and standardization of rhodium (III) solutions // Talanta. 1971. Vol. 18. P. 841-845.

600. Хаин В.С., Волков А.А., Гнитько Л.А. и др. Применение в аналитической химии благородных металлов // XI Всесоюзное совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тез. докл. М.: Минцветмет, 1979. С. 22.

601. Hohnstedt L.F., Miniatas B.O., Weller M.C. Aqueous sodium borohydride chemistry. The coinage metals, copper, silver and gold // Anal. Chem. 1965. Vol. 37. N 7. P. 1163-1164.

602. Мочалов К.Н., Острякова Т.А., Тремасов Н.В. Гравиметрическое определение платиновых металлов и золота с помощью тетрагидридобората натрия // Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та. 1969. № 4. С. 186-190.

603. 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.: АН СССР, 1982. С. 254.

604. А.с. 237.450(СССР). МКИ G01 N 3/01. Способ определения нитрат-ионов в растворах, содержащих окислители / К.Н. Мочалов, Ф.И. Котик, Н.В. Тремасов, Г.Г. Гильманшин.

605. Мочалов К.Н., Богоносцев А. С., Шифрин Х.В. Борогидриды – новые реагенты в аналитической химии. Сообщение 3. Борогидридный метод определения железа // Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та. 1959. № 26. С. 145-150.

606. Мочалов К.Н., Рогатинская С.Л. Применение борогидрида натрия (калия) для определения некоторых тяжелых металлов // Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та. 1964. № 33. С. 86-94.

607. Evans D.H. Sodium borohydride reduction and polarographic determination of tin // Anal. Chem. 1964. Vol. 36. N 3. P. 2435-2438.

608. Андреев Ф.И., Хаин В.С., Захаров М.С. Титриметрическое определение V (V), Mo (VI) и W (VI) // Завод. лаб. 1979. Т. 45. № 4. С. 292-293.

609. Бумялене Ж.В., Норкус П.К. Применение тетрагидридобората в качестве предвосстановителя в редоксиметрии // III Всесоюзная конференция по аналитической химии: Тез. докл. ч. 1. Минск: АН СССР, 1979. С. 88-89.

610. Rooney R.C. Use of sodium borohydride for cold – vapour atomicabsorption determination of trace amounts of inorganic mercury // Analyst. 1976. Vol. 101. N 1205. P. 678-682.

611. Morita H., Shimomura S., Mitsuhashi T. Атомно-абсорбционное определение содержания ртути с использованием сложного восстановительного реагента железа (трехвалентное) – борогидрид натрия // Bunseki kagaku. 1978. Vol. 27. P. 668; РЖХим.

1979. 5Г 174.

612. Camache S. W., Wiedeking E., Melcher M., Welz E. The use of sodium borohydride as a reductant in mercury determinations // In: 29th Pitteshurgn conf. state art. anal. chem. and appl. spectrosc. Cleveland (Ohio). 1978. A6strs. Monroeville (Pa), s. a. P. 64; РЖХим. 1979. 7Г 120.

613. Jin K., Taga M., Yoshida H., Hikime S. Эффект увеличения чувствительности при совместном использовании бихромата, перекиси водорода, персульфата или перманганата с борогидридом при атомно-абсорбционной спектрометрии свинца. Определение малых количеств свинца атомно-абсорбционной спектрометрией после выделения гидрида. Сообщение I // Bunseki kagaku. 1978. Vol. 27. P. 759; РЖХим. 1979. 11Г85.

614. Ueta K., Hato A., Namira M. Et all. Определение очень малых количеств висмута методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием восстановления борогидридом натрия // Trans. Mining and Met. Assoc. 1976. Vol. 18. P. 388; РЖХим. 1977. 12Г 126.

615. May J., Greenland P.L. Borohydride – flame determination of arsenic in phosphoric acid // Anal. Chem. 1977. Vol. 49. N 14. P. 2376-2377.

616. Yamamoto Y., Kumamaru T. Masking effect of potassium iodide on interferences in the determination of arsenic via the hydride by atomic-absorption spectrophotometry using the sodium borohydride tablet as the reductans // Ztschr. anal. Chem. 1976. Bd. 282. Nr. 2. S. 139.

617. Knechtel J. R., Fräser J.L. Preparation of a stable borohydride solution for use in atomic- absorption studies // Analyst. 1978. Vol. 103. N 1222. P. 104-105.

618. Robbins W.B., Caruso J.A. Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis // Anal. Chem. 1979. Vol. 51. N 8. P. 891.

619. Kirkbright G.F., Taddia M. Application of masking agents in minimizing interferences from some metal ions in the determination of arsenic by atomic absorption spectrometry with the hydride generation technique // Anal. chim. acta. 1978. Vol. 100. N 1. P. 145-150.

620. Kubota T., Ueda T. Атомно-абсорбционное определение

сурьмы с использованием раствора борогидрида в качестве восстановителя // Bunseki kagaku. 1978. Vol. 27. N 11. P. 692-696; РЖХим. 1979. 6Г154.

621. Nakahara T., Kobayashi S., Musha S. Non-dispersive atomic fluorescence spectrometry of nanogram amounts of antimony with a hydride generation technique // Anal. chim. acta. 1978. Vol. 101. N 2. P. 375-384.

622. Chan C. Y., Vijan P.N. Semi-automated determination of antimony in rocks // Anal. chim. acta. 1978. Vol. 101. N 1. P. 33-43.

623. Corbin D. R., Barnard W.M. Technical notes atomic absorption spectrophotometric determination of arsenic and selenium in water by hydride generation // Atom. Absorpt. Newslett. 1976. Vol. 15. P. 116.

624. Yamamoto Y., Kumamaru T. Comparative study of zinc tablet and sodium borohydride tablet reduction systems in the determination of arsenic, antimony, and selenium by atomic absorption spectrophotometry via their hydrides // Ztschr. anal. Chem. 1976. Bd. 281. Nr. 5. S. 353 -359.

625. Jin K., Terada H., Tada M. Determination of germanium by atomic absorption spectrometry following volatile hydride generation // Bull. Chem. Soc. Jap. 1981. Vol. 54. N 10. P. 2934-2938.

626. Yamamoto M., Urata K., Murashige K., Yamamoto Y. Differential determination of arsenic (III) and arsenic (V), and antimony (III) and antimony (V) by hydride generation -atomic absorption spectrophotometry, and its application to the determination of these species in sea water // Spectrochim acta. 1981. Vol. 36. N 7. P. 671-677.

627. Jin K., Taga M., Yoshida H. et all. Differential determination of tellurium(IV) and tellurium (VI) by atomic absorption spectrophotometry after hydride generation. Combined use of titanium(III) chloride as a prereductant and sodium borohydride solution // Bull. Chem. Soc. Jap. 1979. Vol. 52. N 8. P. 2276-2280.

628. Колесникова А.М., Лазарев Д.Ц. Спектрофотометрическое определение сурьмы с применением хромпиразола I после отделения в виде гидридов // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 9. С. 1493-1499.

629. Колесникова А.М., Лазарев А.И. Спектрофотометрическое

определение сурьмы в виде гидрида с применением производных тетразолия // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 9. С. 1640-1647.

630. Хаин В.С., Фомина Э.В., Волков А.А. Потенциометрическое определение осмия (VIII) титрованием борогидридом натрия в щелочной среде // Журн. аналит. химии. 1975. Т. 30. № 11. С. 2271-2273.

631. Мартынов В.И. Определение осмия (VIII) фотометрическим титрованием тиосульфатом или борогидридом натрия в щелочной среде // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. №11. С. 2156-2159.

632. Волков А.А., Хаин В.С. Потенциометрическое определение осмия в присутствии окислителей // Журн. аналит. химии. 1982. Т. 37. № 8. С. 1473-1476.

633. А.с. 1.054.758(СССР). МКИ G 01 N 27/48. Способ определения содержания осмия / В.С. Хаин, А.А. Волков. Оpubл. в Б.И., 1983. № 42.

634. Волков А.А., Хаин В.С., Фомина Э.В. Потенциометрическое определение в щелочной среде осмия и рутения при их совместном присутствии // X Всесоюзное совещание по химии, анализу и технологии благородных металлов. Тез. докл. Новосибирск: Наука, 1976. С. 258.

635. Волков А.А., Хаин В.С. Титриметрическое определение осмия (VIII) и рутения (VI) при совместном присутствии с применением двух титрантов // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 3. С. 566-570.

636. Волков А.А., Хаин В.С. Гравиметрическое определение рутения тетрагидридоборатом натрия // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 1. С. 144-148.

637. Норкус П.К., Стульгене С.П. Применение катализатора OsO₄ в титриметрии. Сообщение 7. Потенциометрическое определение борогидридов при помощи K₃[Fe(CN)₆] // Журн. аналит. химии. 1968. Т. 23. № 4. С. 558-562.

638. Хаин В.С., Фомина Э.В., Волков А.А. Восстановление гексацианоферрата калия тетрагидридоборатом натрия, катализируемое соединениями осмия // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 47. №9. С. 1929-

1932.

639. 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.

640. Сасновская В.Д. Синтез, свойства и химические превращения гидридоалюминатов тетраалкиламмония и их производных // Автореф.... канд. хим. наук. Черноголовка, 1978. 19 с.

641. Nöth H., Wiberg E., Winter L. P. Boranate und Boranate-metallate. 1. Zur Kenntnis von Solvaten des Zinkboranats // Ztschr. anorg. allgem Chem. 1969. Bd. 370. Nr. 2. S. 209-223.

642. Heinzman S. W., Ganem B. The mechanism of sodium borohydride cobaltous chloride reductions // J. Amer. Chem. Soc. 1982. Vol. 104. N 24. P. 6801-6802.

643. Hayashi S. Расширение областей применения NaBH_4 // Jap. Chem. Ind. Assoc. Mon. 1974. Vol. 27. N 12. P. 624-632; РЖХим. 1975. 13И25.

644. Sansoni B., Sigmund O. // Naturwissenschaften. 1961. Bd. 48. Nr. 3. S. 598-601.

645. Pat. 4. 096. 316 (USA). Method of producing magnetic material with alkaline borohydride / Y. Tamai, M. Aonuma.

646. Дергачев Ю.М., Кедрова Н. С., Сизарева А. С., Кузнецов Н.Т. Реакция борогидрида цинка с гидридом алюминия в диэтиловом эфире // Журн. неорган. химии. 1985. Т. 30. №11. С. 2766-2768.

647. Жук Б.В., Домрачев Г.А., Обьедков А.М. Хемилюминесценция при окислении боро гидрида циркония // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 1. С. 104-107.

648. Жук Б.В., Домрачев Г.А., Обьедков А.М. Влияние добавок на окисление борогидрида циркония // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. № 5. С. 1201.

649. 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. Comm. 1990. N 2. P. 177-178.

650. Nishkawa H., Minami S. Studies on electroless indium plating with NaBH_4 as a reducing agent // J. Metal. Finish. Soc. Jap. 1982. Vol. 33. N 3. P. 114-118.

651. Caro B., Jaouen G. Effects isotopiques cinetiques dans la reduction par NaBH_4 et NaBD_4 d'indanones chrome tricarbonyle substituees et-2et-3par des groupes alcoyles. Deplacement de l'etal de transition selon le substrat // Nouv. J. chim. 1981. T. 5. N 8-9. P. 457-462.

652. Хаин В.С., Андреев Ф.И. Изучение реакций восстановления молибдата до «сини» тетрагидридоборатом натрия // Журн. неорганической химии. 1978. Т. 23. № 4. С. 977-981.

653. Hibble S.J., Dickens P.J., Evison J. C. LiAlH_4 and LiBH_4 as reagents for the formation of lithium intercalation compounds of the metal oxides V_2O_5 , WO_3 , U_3O_8 and MoO_3 // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1985. N 24. P. 1809-1810.

654. Kanatzidis M.G., Marks T.J. Tetrahydridoborate intercalation reagents. Convenient, straightforward routes to known and new types of layered intercalation compounds // Inorg. Chem. 1987. Vol. 26. N 6. P. 783-784.

655. Коробов И.И., Мозгина Н.Г. Гидролиз борогидрида натрия в присутствии интерметаллического соединения LaNi_5 // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37. № 7. С. 1465-1468.

656. Коробов И.И., Мозгина Н.Г., Блинова Л.Н. Исследование поведения интерметаллических соединений типа LaNi_5 в щелочных растворах борогидрида натрия // Журн. неорганической химии. 1995. Т. 40. № 1. С. 17-21.

657. Коробов И.И., Мозгина Н.Г. Взаимодействие интерметаллических соединений LaNi_5 с щелочными растворами борогидридов рубидия и цезия // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 3. С. 362-364.

658. Коробов И.И., Мозгина Н.Г. Взаимодействие щелочных растворов борогидрида натрия с интерметаллическими соединениями $\text{RNi}_x\text{Co}_3\text{X}$ ($x = 0-3$), где $\text{R} = \text{Ce}$, Y // Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 1. С. 32-35.

659. 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.

660. Кузнецов В.А., Михеева В.И. Диаграмма плавкости NaBH_4 – NaOH // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. № 6. С. 1658-1662.

661. Михеева В.И., Кузнецов В.А. Стехиометрия реакции гидридобората натрия с его гидроокисью // Журн. неорган. химии. 1971. Т. 16. № 5. С. 1212-1217.

662. Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. М.: Наука, 1975. 272 с.

663. Левичева М.Д., Титов Л.В. Взаимодействие гидридобората лития с гидроокисью лития // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 1. С. 12-13.

664. Яцимирский К.Б., Шевченко Ю.Н., Яшина Н.И. Механизмы твердофазных реакций замещения лигандов в комплексах кобальта (III) и хрома (III) борогидридными анионами // X Украинская республиканская конференция по неорганической химии: Тез. докл. Симферополь: АН УССР. 1981. С. 330.

665. Шевченко Ю.Н., Яшина Н.И., Яцимирский К.Б., Свицин Р.А. Реакции замещения лигандов в комплексах кобальта (III) и хрома (III) декагидридодекаборат (2-) анионами в твердой фазе // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 28. № 2. С. 391-399.

666. Назаренко В.А., Шевченко Ю.Н., Король Е.Н., Писарев Е.А. Кинетика твердофазных реакций замещения лигандов в комплексах хрома (III) // В кн.: Масс-спектрометрия и химическая кинетика. М.: Наука, 1985. С. 283-288.

667. Херд Д. Введение в химию гидридов. М.: И.Л., 1995. 236 с.