

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ВОДЫ НАД ДИГИДРАТОМ БОРОГИДРИДА НАТРИЯ

© А. В. Шиховцев^{1,2}, О. В. Кравченко¹, А. А. Винокуров¹, М. В. Соловьев¹,
М. В. Цветков¹, Ю. А. Добровольский^{1,2}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1
² ООО «Центр водородной энергетики» (ПАО АФК «Система»),
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 3
E-mail: shav@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 10 августа 2023 г.
После доработки 30 октября 2023 г.
Принята к публикации 16 ноября 2023 г.

Определены значения относительной влажности и давления насыщенных паров воды, создающиеся в результате обратимой равновесной диссоциации кристаллического $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в интервале температур 0–36°C. На основании полученных результатов для $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ рассчитана зависимость равновесного давления пара воды от температуры $\ln P = -6567.1T^{-1} + 23.863$, энтальпия $\Delta H_0 = 54 \pm 0.8$ кДж·моль⁻¹ и энтропия $\Delta S_0 = 198 \pm 2$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ диссоциации $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на NaBH_4 и H_2O , стандартная энтальпия $\Delta H_o = -783$ кДж·моль⁻¹ и энтропия $\Delta S_o = 281$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ образования $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Получено уравнение зависимости влажности от температуры, определяющее области образования $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или его диссоциации $Rh = 0.334t + 17.5$. Показано, что давление насыщенных паров воды над концентрированным раствором NaBH_4 (30 мас%) при температурах до 45°C имеет более высокие значения по сравнению с образцами $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, синтезированными двумя различными способами.

Ключевые слова: борогидрид натрия; дигидрат; давление; влажность; насыщенный пар; теплота испарения

DOI: 10.31857/S0044461823050079; EDN: RMUMJC

Первые публикации, касающиеся синтеза и свойств NaBH_4 , относятся к середине XX в. [1]. Интерес к этому соединению, как к перспективному источнику водорода, не ослабевает до настоящего времени из-за высокого содержания водорода, устойчивости в обычных условиях и относительной невысокой стоимости. К настоящему времени основные сведения о синтезе и свойствах NaBH_4 собраны в книгах, монографиях и обзорах [см., например, 2, 3].

Известно, что NaBH_4 хорошо растворим в воде [4], однако его растворы медленно разлагаются при хранении с выделением водорода и образованием в итоге NaBO_2 . Растворы стабилизируются добавками малых количеств щелочи. Из водного раствора кристаллизуется дигидрат борогидрида натрия ($\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), который при нагревании подвержен перитектическому распаду при 36°C на несольватированный NaBH_4 и его насыщенный раствор [5]. Установлена слоистая структура $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующе-

гося в ромбической сингонии, пр. гр. $Pbca$; a [Å] = 10.2870(9); b [Å] = 6.8759(7); c [Å] = 12.0651(12); $d_r = 1.15 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, причем обнаружено, что его перитетический распад происходит при более высокой температуре — 40.6–41.6°C [6]. Борогидридные анионы представляют собой почти идеальные тетраэдры, которые соединены ребрами с ионами натрия. При вакуумировании и (или) умеренном нагревании в сухом воздухе $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ теряет воду. Напротив, во влажном воздухе NaBH_4 поглощает пары воды с образованием $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Из опубликованных в литературе сведений нам известна единственная работа [7], в которой приводятся результаты по измерению давления насыщенного пара воды над $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В ней методом сравнения давления насыщенного пара воды $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с давлением насыщенного пара воды над изотоническими растворами серной кислоты определено значение $P = 6.23 \text{ мм рт. ст.}$ при температуре $25 \pm 1^\circ\text{C}$ и для насыщенного раствора NaBH_4 при той же температуре $P = 6.9\text{--}7.1 \text{ мм рт. ст.}$

Цель работы — исследование процессов гидратации насыщенным водяным паром NaBH_4 и дегидратации $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовался безводный NaBH_4 (99%, Acros Organics, кат. номер 448485000), NaOH (ООО ТД «Химмед», кат. номер 130109ЛР, х.ч.). Образцы 1 и 2 $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ готовили по методикам, приведенным в [8], и не отличались от таковых. Образец 1 получен кристаллизацией из 0.1 М щелочного раствора (~50 г NaBH_4 в 50 мл 0.1 М NaOH) при охлаждении до 0–4°C. Образец 2 приготовлен поглощением стехиометрического количества пара H_2O безводным NaBH_4 . Полученные образцы, по данным рентгенофазового исследования, соответствуют структуре $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, установленной в работе [6], а образец 2 предположительно дефектен. Результаты газовольюметрического анализа на содержание активного водорода в образцах 1 и 2 в пределах ошибки совпали с расчетным значением (найдено для 1 и 2 — 10.6 мас%, рассчитано — 10.72 мас%).

Для измерения влажности и точки росы использовался термогигрометр Темп-3.2 (НПП «Интерприбор»). Пределы допускаемой абсолютной погрешности канала измерений относительной влажности при $20 \pm 5^\circ\text{C}$ составляли $\pm 3.0\%$. Пределы допускаемой абсолютной погрешности канала измерений температуры не превышали $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Прибор позволял кроме определения влажности одновременно фиксировать

численные значения точек росы, которые использовали для определения давления насыщенных паров H_2O .

Для измерений использовали пластиковую пробирку объемом 50 мл, которая была заполнена исследуемым веществом на $\frac{3}{4}$ объема. В непосредственной близости от вещества располагался совмещенный датчик температуры и влажности термогигрометра. Датчик был вмонтирован внутрь пробирки через крышку с минимальными зазорами. Пластиковая пробирка погружалась в термостат ECO GOLD RE 630G, заполненный жидкостью, температура которой поддерживалась с точностью $\pm 0.1^\circ\text{C}$. В процессе опыта определяли точку росы, относительную влажность и температуру внутри пробирки. Измерение при каждой температуре проводили до установления устойчивого постоянного значения точки росы (около 10 800 с). При этом измерения в каждой температурной точке, за исключением точек при наибольшей и наименьшей температуре, проводились как при понижении, так и при повышении температуры. Давление насыщенного пара определяли по значениям точки росы с использованием справочных табличных значений.* Обработку полученных данных проводили с помощью программы Origin.

Обсуждение результатов

Значения давлений насыщенных паров H_2O над образцами 1 и 2 в пределах ошибки измерений практически не различаются (рис. 1, кривая 1). Это позволило при последующей математической обработке использовать полученные значения в виде единого массива данных.

Обработка полученных значений давления насыщенных паров для $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в координатах $\ln P - T^{-1}$ [K] приводит к уравнению (1) (R — коэффициент линейной корреляции):

$$\ln P = -6567.1T^{-1} + 23.863 \quad (R = 0.9965), \quad (1)$$

из которого оценены энтальпия и энтропия диссоциации $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на NaBH_4 и H_2O , составившие соответственно $\Delta H_0 = 54 \pm 0.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и $\Delta S_0 = 198 \pm 2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Исходя из полученных термодинамических параметров обратимой диссоциации и данных о стандартной энтальпии и энтропии для NaBH_4 и H_2O ,**

* Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. Мн.: Совр. шк., 2005. С. 413–416.

** Donald R. Burgess Jr. Thermochemical Data in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database

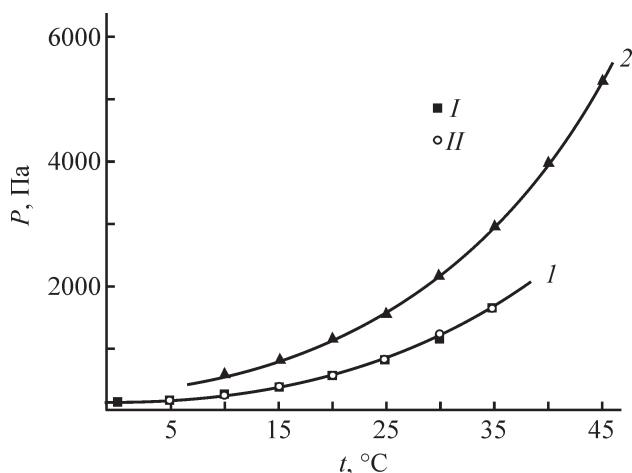


Рис. 1. Давление насыщенных паров H_2O над образцами $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (I — образец 1, II — образец 2) (1). 2 — концентрированный раствор NaBH_4 , 30 мас%.

можно рассчитать стандартную энтальпию и энтропию образования $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эти величины составили $\Delta H_0(\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = -783$ кДж·моль $^{-1}$ и $\Delta S_0(\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 281$ Дж·моль $^{-1}$ ·К $^{-1}$.

Описанный выше характер изменения давления насыщенных паров в координатах $\ln P - T^{-1}$ [К] для концентрированного раствора, содержащего 30 мас% NaBH_4 , можно описать уравнением (2). Данное уравнение позволяет определить значение энтальпии испарения H_2O из такого раствора: $\Delta H_0 = 49 \pm 0.7$ кДж $^{-1}$ ·моль $^{-1}$.

Из данных о давлении насыщенного пара H_2O над образцами 1 и 2 $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и над концентрированным раствором NaBH_4 (30 мас%) были рассчитаны

Number 69 / Eds P. J. Linstrom and W. G. Mallard. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. <https://doi.org/10.18434/T4D303>

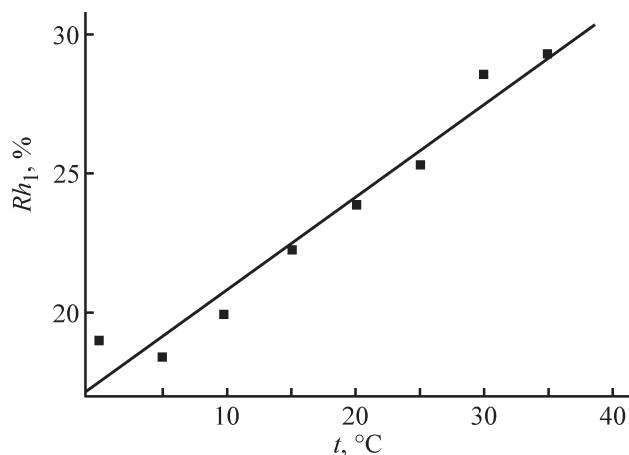


Рис. 2. Зависимость относительной влажности от температуры над $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

значения относительной влажности (Rh , %) при различных температурах (t , °C). Температурная зависимость Rh_1 (рис. 2) практически линейна и в области температур 0–36°C для $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ описывается уравнением (3). Уравнение (3) позволяет определить области образования и устойчивости $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и область его диссоциации. Для насыщенного раствора NaBH_4 в интервале 10–50°C температурная зависимость Rh_2 описывается уравнением (4).

$$\ln P = -5880T^{-1} + 27.1 \quad (R = 0.999), \quad (2)$$

$$Rh_1 = 0.334t + 17.5 \quad (R = 0.964), \quad (3)$$

$$Rh_2 = 0.326t + 40.6 \quad (R = 0.997). \quad (4)$$

Выводы

Определена температурная зависимость давления насыщенного пара H_2O над $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в интервале 0–36°C, позволяющая определить влажность и температуру окружающей среды, при которых обращения с NaBH_4 или $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не приводят к изменению их фазового состава. Рассчитана энтальпия образования $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, что позволит оценить энергетику гидролитических процессов. Полученные данные будут полезны при моделировании процессов термического разложения $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в установках по получению водорода различного масштаба, а также при прогнозировании устойчивости $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при хранении. Найденная аналитическая зависимость относительной влажности от температуры для насыщенного раствора NaBH_4 позволяет оценить его температуру кипения.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной работе.

Информация о вкладе авторов

А. В. Шиховцев, О. В. Кравченко, Ю. А. Добровольский — разработка концепции статьи, постановка задач и плана исследования, определение экспериментальной зависимости влажности и точек росы от температуры над $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; М. В. Цветков — определение экспериментальной зависимости влаж-

ности и точек росы от температуры над водным раствором NaBH_4 ; М. В. Соловьев — синтез и характеристика $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и концентрированного раствора NaBH_4 ; А. А. Винокуров — расчет термодинамических параметров реакций образования $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и диссоциации $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Информация об авторах

Шиховцев Алексей Владимирович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3307-6768>

Кравченко Олег Владимирович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4391-5051>

Винокуров Александр Александрович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7235-2991>

Соловьев Михаил Владимирович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6832-0498>

Цветков Максим Вадимович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0797-0419>

Добровольский Юрий Анатольевич, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2163-6863>

Список литературы

- [1] *Schlesinger H. I., Brown H. C., Finholt A. E., Gilbreath J. R., Hoekstra H. R., Hide E. K.* Sodium borohydride, its hydrolysis and its use as a reducing agent and in the generation of hydrogen // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. V. 75. N 1. P. 215–219. <https://doi.org/10.1021/ja01097a057>
- [2] *Жигач А. Ф., Стасиневиц Д. С.* Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. С. 395–427.
- [3] *Хаин В. С., Мальцева Н. Н., Волков А. А.* Боргидриды металлов. М.: УГТУ, 2001. 223 с.
- [4] *Мальцева Н. Н., Хаин В. С.* Борогидрид натрия. М.: Наука, 1985. С. 17–25.
- [5] *Мухеева В. И., Брейцис И. Б.* Политерма растворимости системы $\text{NaBH}_4\text{--H}_2\text{O}$ и изотермы растворимости системы $\text{NaBH}_4\text{--NaOH--H}_2\text{O}$ при 0; 18; 30 и 50°C // *ЖНХ.* 1960. Т. 5. № 11. С. 2553–2563.
- [6] *Filinchuk Y., Hagemann H.* Structure and properties of $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and NaBH_4 // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 2008. N 20. P. 3127–3133. <https://doi.org/10.1002/ejic.200800053>
- [7] *Stockmayer W. H., Rice D. F., Stephenson C. C.* Thermodynamic properties of sodium borohydride and aqueous borohydride ion // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. V. 77. N 7. P. 1980–1983. <https://doi.org/10.1021/ja01612a082>
- [8] *Архангельский И. В., Кравченко О. В., Цветков М. В., Добровольский Ю. А., Шиховцев А. В., Соловьев М. В., Зайцев А. А.* Синтез и особенности термолитиза дигидрата борогидрида натрия // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 6. С. 703–711. <https://doi.org/10.1134/S0044461819060021> [*Arkhangelsk I. V., Kravchenko O. V., Tsvetkov M. V., Dobrovolsky Yu. A., Shikhovtsev A. V., Soloviev M. V., Zaitsev A. A.* Synthesis and features of thermolysis of sodium borohydride dihydrate // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 6. P. 734–742. <https://doi.org/10.1134/S1070427219060028>].