

## ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ ВОДЫ НАД ДИГИДРАТОМ БОРОГИДРИДА НАТРИЯ

© А. В. Шиховцев<sup>1,2</sup>, О. В. Кравченко<sup>1</sup>, А. А. Винокуров<sup>1</sup>, М. В. Соловьев<sup>1</sup>,  
М. В. Цветков<sup>1</sup>, Ю. А. Добровольский<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,  
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1  
<sup>2</sup> 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<sup>-1</sup> и энтропия  $\Delta S_0 = 198 \pm 2$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> диссоциации  $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , стандартная энтальпия  $\Delta H_o = -783$  кДж·моль<sup>-1</sup> и энтропия  $\Delta S_o = 281$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> 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  $\text{NaBH}_4$  (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  $\text{NaBH}_4$ , 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  $\text{NaBH}_4$  собраны в книгах, монографиях и обзорах [см., например, 2, 3].

Известно, что  $\text{NaBH}_4$  хорошо растворим в воде [4], однако его растворы медленно разлагаются при хранении с выделением водорода и образованием в итоге  $\text{NaBO}_2$ . 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  $\text{NaBH}_4$  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  $\text{NaBH}_4$  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  $\text{NaBH}_4$  при той же температуре  $P = 6.9\text{--}7.1 \text{ мм рт. ст.}$

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

### Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовался безводный  $\text{NaBH}_4$  (99%, Acros Organics, кат. номер 448485000),  $\text{NaOH}$  (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  $\text{NaBH}_4$  в 50 мл 0.1 М  $\text{NaOH}$ ) при охлаждении до 0–4°C. Образец 2 приготовлен поглощением стехиометрического количества пара  $\text{H}_2\text{O}$  безводным  $\text{NaBH}_4$ . 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 (найденно 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  $\text{H}_2\text{O}$ .

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  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , 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  $\text{NaBH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ,\*\*

\* 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

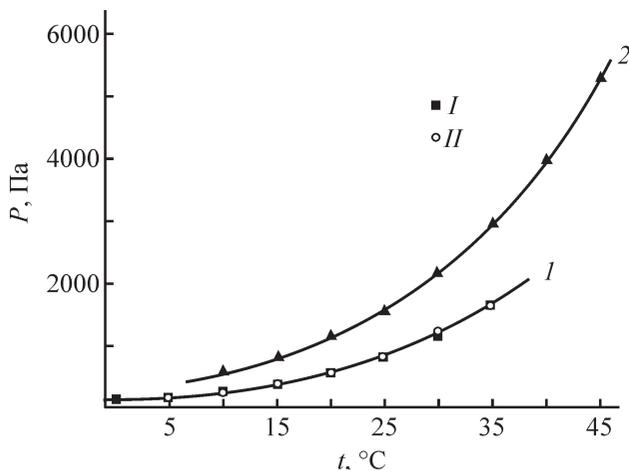


Рис. 1. Давление насыщенных паров  $\text{H}_2\text{O}$  над образцами  $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (I — образец 1, II — образец 2) (1). 2 — концентрированный раствор  $\text{NaBH}_4$ , 30 мас%.

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%  $\text{NaBH}_4$ , можно описать уравнением (2). Данное уравнение позволяет определить значение энтальпии испарения  $\text{H}_2\text{O}$  из такого раствора:  $\Delta H_0 = 49 \pm 0.7$  кДж $^{-1}$ ·моль $^{-1}$ .

Из данных о давлении насыщенного пара  $\text{H}_2\text{O}$  над образцами 1 и 2  $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и над концентрированным раствором  $\text{NaBH}_4$  (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>

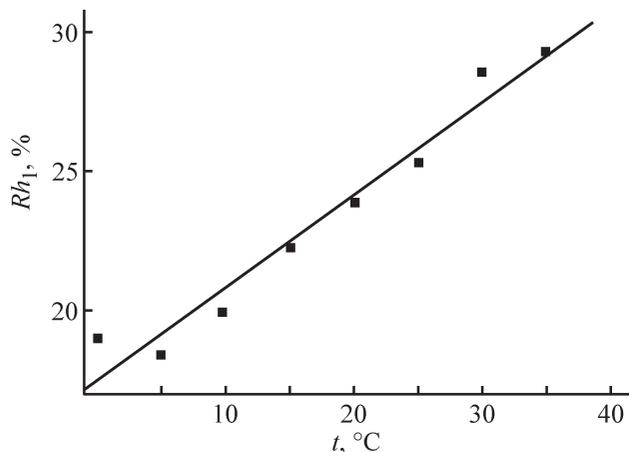


Рис. 2. Зависимость относительной влажности от температуры над  $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

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  $\text{NaBH}_4$  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  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{NaBH}_4$  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  $\text{NaBH}_4$  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  $\text{NaBH}_4$ ; М. В. Соловьев — синтез и характеристика  $\text{NaBH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и концентрированного раствора  $\text{NaBH}_4$ ; 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  $\text{NaBH}_4$  // *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>].