

Instytut Chemii UMCS
Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Hubicki

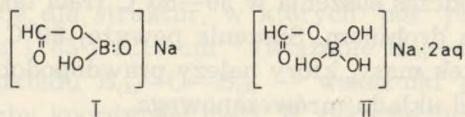
Włodzimierz HUBICKI, Janina WYSOCKA-LISEK

Boromrówczany sodu, potasu i amonu

Бороформаты натрия, калия и аммония

Boroformates of Sodium, Potassium and Ammonium

Według patentu *Chemische Fabrik H. Weitz* [1] sole kwasu boromrówkowego można otrzymać bądź przez działanie alkaliarni lub węglanami alkalicznymi na mieszaninę wolnych kwasów borowego i mrówkowego, bądź przez zlewanie soli alkalicznych tych kwasów. Boromrówczan sodu tworzy duże kryształy, topiące się w 110—111°C, o składzie $\text{CBO}_5\text{H}_4\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O}$, są one bardzo łatwo rozpuszczalne w wodzie, słabo rozpuszczalne w zimnym alkoholu metylowym, bardzo słabo rozpuszczalne w acetonie i nierozpuszczalne w alkoholu i ligroinie. W temperaturze 100°C boromrówczan sodu traci trzy drobiny wody, przechodząc w sól sodową kwasu metaboromrówkowego o składzie $\text{CBO}_4\text{O}_2\text{Na}$. Dla form bezwodnej i uwodnionej *Hermans* [2] podaje, jako prawdopodobne, wzory strukturalne odpowiednio I i II.



Opierając się na tych danych wykonano próby otrzymania boromrówczanów sodu, potasu i amonu. Dla otrzymanych preparatów wykonano oznaczenia zawartości wody krystalizacyjnej oraz przebadano ich widma absorpcyjne w zakresie podczerwieni.

Widma absorpcyjne w podczerwieni tlenowych związków boru były przedmiotem wielu publikacji, wśród nich na uwagę zasługuje praca *Własowej i Waliaszki* [3], gdzie omówione zostały dość szczegółowo widma niektórych boranów występujących w przyrodzie oraz stwierdzono, że w zależności od liczby koordynacyjnej atomu boru występują charakterystyczne pasma absorpcyjne. *Szwarc i Jewinsz*

ze współprac. opublikowali szereg prac dotyczących połączeń kwasu borowego z niektórymi kwasami organicznymi, uwzględniając również ich widma absorpcyjne w podczerwieni [4—10]. W oparciu o wymienione prace rozpatrywano widma boromrówczanów sodu, potasu i amonu.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W temperaturze pokojowej zlewano roztwory o równomolekularnym stężeniu kwasu borowego i mrówczanów sodu, potasu i amonu. Odparowywano mieszaniny roztworów w temperaturze pokojowej aż do otrzymania krystalicznych substancji, które po odsączeniu od ługu macierzystego i przemyciu wodą wysuszono na powietrzu. Następnie suszono je w suszarce, zaczynając od temp. 50°C i co 10°C sprawdzano ubytek masy aż do 120°C .

Wykonano także próbę otrzymania tych soli przez odparowanie wody z mieszaniny roztworów w temperaturze wrzenia. W przypadku soli sodowej i amonowej zaobserwowano tworzenie się na gorąco roztworów przesyconych, z których przy oziębianiu wypadają bardzo drobnokrystaliczne osady soli. W boromrówczanie potasowym po odparowaniu nadmiaru wody w temperaturze wrzenia pojawiają się kryształy soli, których ilość podczas oziębiania szybko się powiększa.

Widma absorpcyjne w podczerwieni wykonano na spektrofotometrze typu UR-20 firmy Zeiss w zakresie $5000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Próbkę analizowano jako zawiesinę w nujolu.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na podstawie danych z suszenia próbek otrzymanych soli wynika, że:

1. Sól sodowa podczas suszenia w $50\text{--}80^{\circ}\text{C}$ traci taką ilość wody, która odpowiada trzem drobinom. Suszenie powyżej 80°C powoduje stosunkowo powolny ubytek masy, który należy prawdopodobnie przypisać rozkładowi soli w części układu mrówczanowego.

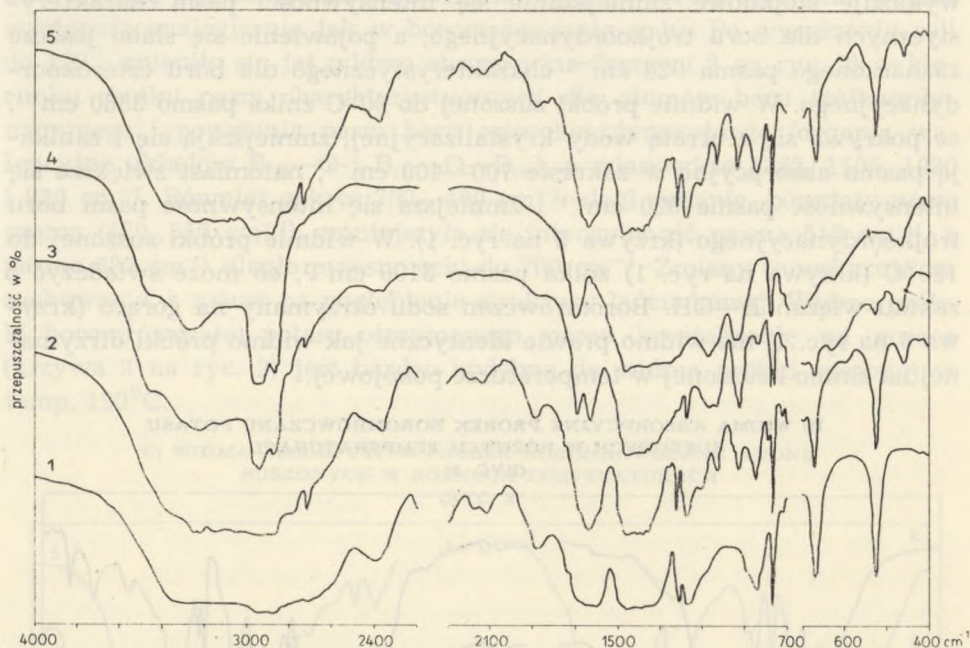
2. Sól potasowa aż do 90°C podczas suszenia nie wykazuje ubytku masy, co pozwala przypuszczać, że jest bezwodna. Suszenie powyżej 90° powoduje bardzo powolny i nieznaczny ubytek masy — prawdopodobnie rozkład soli.

3. Sól amonowa zaczyna tracić wodę podczas suszenia dopiero w 60°C i do temperatury 100°C traci taką ilość wody, która odpowiada sześciu drobinom. Dalsze suszenie powoduje powolny ubytek masy, związany prawdopodobnie z rozkładem soli.

W czasie suszenia zauważono, że sole sodowa i amonowa w temp. 60°C ulegają zbryleniu i jak gdyby nadtapiają się. Po stracie wody krystalizują.

zacyjnej zmienia się ich wygląd zewnętrzny, również sól potasowa powyżej 90°C rozpada się na drobniejsze kryształy.

A) WIDMA ABSORPCYJNE PRÓBEK BOROMRÓWCZANU SODU
SUSZONYCH W RÓŻNYCH TEMPERATURACH
(RYC. 1)

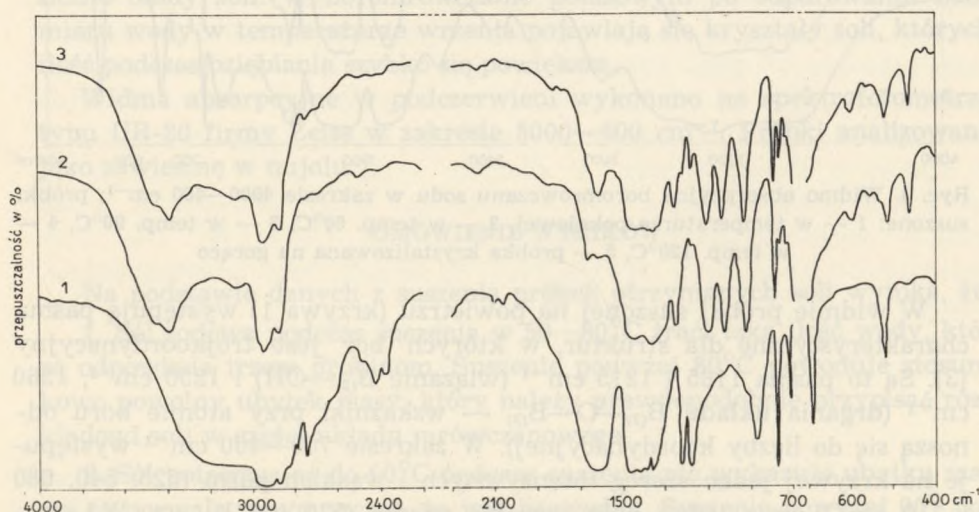


Ryc. 1. Widmo absorpcyjne boromrówczanu sodu w zakresie $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$; próbki suszone: 1 — w temperaturze pokojowej, 2 — w temp. 60°C , 3 — w temp. 90°C , 4 — w temp. 120°C , 5 — próbka krystalizowana na gorąco

W widmie próbki suszonej na powietrzu (krzywa 1) występują pasma charakterystyczne dla struktur, w których bor jest trójkoordynacyjny [3]. Są to pasma 1185 i 1215 cm^{-1} (wiązanie $\text{B}_{(3)}\text{—OH}$) i 1250 cm^{-1} , 1360 cm^{-1} (drgania układu $\text{B}_{(3)}\text{—O—B}_{(3)}$ — wskaźniki przy atomie boru odnoszą się do liczby koordynacyjnej). W zakresie $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ występuje na krzywej jeden szereg intensywnych i wąskich pasm (525 , 540 , 680 i 710 cm^{-1}) oraz jedno dość szerokie pasmo (575 cm^{-1}), wg Własowej i Waliaszki [3] obecność pasm wąskich i intensywnych w tym zakresie świadczy o łańcuchowej budowie połączeń tlenowych boru. Za łańcuchową budową tego związku może przemawiać także obecność pasm układu B—O—B . W zakresie powyżej 3000 cm^{-1} bardzo wyraźnie występuje pasmo dosyć szerokie i intensywne z maksimum przy 3100 cm^{-1} , które Szwarz i Jewinsz [5] przypisują również drganiom układu B—OH . Pasma 3560 cm^{-1} związane jest z obecnością wody krystalizacyjnej, a absorpcja w zakresie $3400\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$ świadczy o obecności mię-

dzymolekularnych wiązań wodorowych. Obecność układu mrówczanowego w związku charakteryzuje się pasmami: intensywnym i szerokim ($1650\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$) oraz wąskim 780 cm^{-1} , odpowiadającymi drganiom grup $\text{C}=\text{O}$ i $\text{O}-\text{C}=\text{O}$. Próbką suszona powyżej 60°C (krzywa 2 na ryc. 1) wykazuje stopniowe zmniejszanie się intensywności pasm charakterystycznych dla boru trójkordynacyjnego, a pojawienie się słabo jeszcze zaznaczonego pasma 920 cm^{-1} charakterystycznego dla boru czterokordynacyjnego. W widmie próbki suszonej do 90°C znika pasmo 3560 cm^{-1} , co pokrywa się z utratą wody krystalizacyjnej, zmniejszają się i zanikają pasma absorpcyjne w zakresie $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, natomiast zwiększa się intensywność pasma 920 cm^{-1} i zmniejsza się intensywność pasm boru trójkordynacyjnego (krzywa 3 na ryc. 1). W widmie próbki suszonej do 120°C (krzywa na ryc. 1) znika pasmo 3100 cm^{-1} , co może świadczyć o zaniku wiązań $\text{B}-\text{OH}$. Boromrówczan sodu otrzymany na gorąco (krzywa 5 na ryc. 1) ma widmo prawie identyczne jak widmo próbki otrzymanej na zimno i suszonej w temperaturze pokojowej.

B) WIDMA ABSORPCYJNE PRÓBEK BOROMRÓWCZANU POTASU
SUSZONYCH W RÓŻNYCH TEMPERATURACH
(RYC. 2)

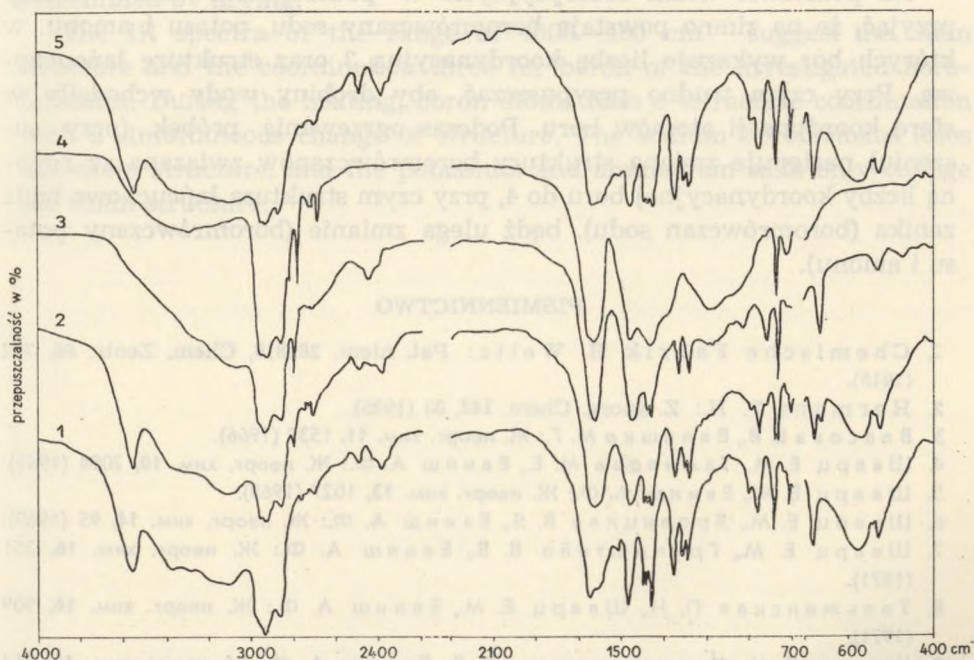


Ryc. 2. Widmo absorpcyjne boromrówczanu potasu w zakresie $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$; próbki suszone: 1 — w temperaturze pokojowej, 2 — w temp. 120°C , 3 — próbka krystalizowana na gorąco

Boromrówczan potasu otrzymany przez krystalizację na zimno i suszony w temperaturze pokojowej daje w widmie absorpcyjnym intensywne pasma 1180 i 1218 cm^{-1} , świadczące o obecności atomów boru trójkordynacyjnego (krzywa 1 na ryc. 2). W zakresie $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ występują dwa intensywne pasma (515 i 685 cm^{-1}) oraz analogicznie do boro-

mrówczanu sodu pasmo 713 cm^{-1} przemawiające za łańcuchową budową związku. Duże pochłanianie w zakresie $1460\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$ może wskazywać na drgania walencyjne wiązania B—O. Brak jest w tej próbce pasma świadczącego o obecności wody krystalizacyjnej, co zgadza się z wynikami suszenia. Pasma członu mrówczanowego w boromrówczanie potasu występują analogicznie jak w boromrówczanie sodu. Po wysuszeniu soli do 120° zmieniło się jej widmo absorpcyjne (krzywa 2 na ryc. 2) w kierunku zaniku pasm charakterystycznych dla atomów boru trójkordynacyjnego i powstania pasm boru czterokordynacyjnego (drgania walencyjne układów $B_{(4)}\text{—O}$ i $B_{(4)}\text{—O—B}_{(4)}$), a mianowicie 1265 , 1105 , 1030 i 930 cm^{-1} . Również zakres $700\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ uległ zmianie, powstały nowe pasma (460 , 555 cm^{-1}), zmniejszyła się intensywność pasma 515 cm^{-1} , a pasmo 685 cm^{-1} uległo przesunięciu do 700 cm^{-1} . Zmiany te wskazują na zachowanie, a nawet na pogłębienie struktury łańcuchowej. Widmo próbki boromrówczanu potasu otrzymanego przez krystalizację na gorąco (krzywa 3 na ryc. 2) jest bardzo podobne do widma próbki suszonej w temp. 120°C .

C) WIDMA ABSORPCYJNE PRÓBEK BOROMRÓWCZANU AMONU
SUSZONYCH W RÓŻNYCH TEMPERATURACH
(RYC. 3)



Ryc. 3. Widmo absorpcyjne boromrówczanu amonu w zakresie $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$; próbki suszone: 1 — w temperaturze pokojowej, 2 — w temp. 60°C , 3 — w temp. 80°C , 4 — w temp. 120°C , 5 — próbka krystalizowana na gorąco

W widmie próbki otrzymywanej w temperaturze pokojowej (krzywa 1 na ryc. 3) występują pasma drgań walencyjnych układu $B_{(3)}-OH$ (1170 i 1215 cm^{-1}). W zakresach $3400-2700\text{ cm}^{-1}$ i $1470-1350\text{ cm}^{-1}$ obserwuje się bardzo duże pochłanianie, które w pierwszym z wymienionych zakresów może być wywołane przez drgania wiązań $N-H$ grupy amonowej, międzymolekularnych wiązań wodorowych i obecnością różnie związanej wody. W drugim zakresie mogą się przejawiać drgania walencyjne układu $B_{(3)}-O-B_{(3)}$, wiązania $N-H$ grupy amonowej oraz wiązania $C-H$. Istnienie w związku członu mrówczanowego, podobnie jak w boromrówczanach sodu i potasu, charakteryzują pasma $1550-1650\text{ cm}^{-1}$ i 780 cm^{-1} . O łańcuchowej strukturze boromrówczanu amonu otrzymywanego przez krystalizację w temperaturze pokojowej świadczą dwa intensywne pasma 670 i 535 cm^{-1} . W miarę suszenia w widmach próbek boromrówczanu amonu zaczyna pojawiać się pasmo drgań walencyjnych $B_{(4)}-O$, a zmniejsza się intensywność pasm charakterystycznych dla atomów boru trójkoordynacyjnego, zmniejsza się również intensywność 780 i 1630 cm^{-1} i pojawia się pasmo 1700 cm^{-1} , co świadczy o rozkładzie soli. Próbka otrzymana na gorąco (krzywa 5 na ryc. 3) ma widmo podobne do próbek suszonych do temp. 60°C .

Na podstawie widm absorpcyjnych w podczerwieni raczej należy przyjąć, że na zimno powstają boromrówczany sodu, potasu i amonu, w których bor wykazuje liczbę koordynacyjną 3 oraz strukturę łańcuchową. Przy czym trudno przypuszczać, aby drobiny wody wchodziły w sferę koordynacji atomów boru. Podczas ogrzewania próbek (przy suszeniu) następuje zmiana struktury boromrówczanów związana ze zmianą liczby koordynacyjnej boru do 4, przy czym struktura łańcuchowa bądź zanika (boromrówczan sodu), bądź ulega zmianie (boromrówczany potasu i amonu).

PIŚMIENNICTWO

1. Chemische Fabrik H. Weitz.: Pat. niem. 282819, *Chem. Zentr.* 86, 772 (1915).
2. Hermans P. H.: *Z. anorg. Chem.* 142, 83 (1925).
3. Власова Е. В., Валяшко М. Г.: *Ж. неорг. хим.* 11, 1539 (1966).
4. Шварц Е. М., Тамилова М. Е., Евинш А. Ф.: *Ж. неорг. хим.* 10, 2084 (1965).
5. Шварц Е. М., Евинш А. Ф.: *Ж. неорг. хим.* 13, 1027 (1968).
6. Шварц Е. М., Яровицкая В. Я., Евинш А. Ф.: *Ж. неорг. хим.* 14, 95 (1969).
7. Шварц Е. М., Грундштейн В. В., Евинш А. Ф.: *Ж. неорг. хим.* 16, 351 (1971).
8. Тельженская П. Н., Шварц Е. М., Евинш А. Ф.: *Ж. неорг. хим.* 16, 909 (1971).
9. Шварц Е. М., Корчененкова Л. Я., Евинш А. Ф.: *Ж. неорг. хим.* 16, 913 (1971).
10. Колачева В. Г., Шварц Е. М., Беньковский В. Г., Леонов И. Г.: *Ж. неорг. хим.* 15, 401 (1970).

РЕЗЮМЕ

Кристаллизацией растворов борной кислоты и соответствующего формиата при комнатной температуре были получены бороформаты натрия, калия и аммония. Определено в них также содержание воды.

Характер изученных инфракрасных спектров ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) свидетельствует о цепочной структуре и треугольной координации бора в исследуемых бороформатах.

Во время нагревания изменяется структура соединений и бор принимает тетраэдрическую координацию, при этом в бороформиате натрия исчезает цепочная структура, а в бороформатах калия и аммония цепочная структура изменяется.

SUMMARY

By the crystallization at room temperature of stoichiometric aqueous solutions of boric acid and corresponding formates, boroformates of sodium, potassium and ammonium were obtained, the water content was determined by drying.

The IR spectra of the range of $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ suggest the chain structure and the coordination three for boron of the investigated boroformates. During the heating, boron atoms take a tetraedric coordination with a simultaneous change of structure. The sodium boroformate loses the chain structure, and the potassium and ammonium salts only change the chain structure.

