

## Tesis de Posgrado

# Preparación y purificación de borazol

Videla, Gerardo José

1955

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Videla, Gerardo José. (1955). Preparación y purificación de borazol. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0866\\_Videla.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0866_Videla.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Videla, Gerardo José. "Preparación y purificación de borazol". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1955.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0866\\_Videla.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0866_Videla.pdf)

MINISTERIO DE EDUCACION  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

PREPARACION Y PURIFICACION DE BORAZOL

Resumen del trabajo de Tesis presentado  
para optar al título de Doctor en Química  
por

GERARDO JOSE VIDELA

1955

*Res de Tesis 866*

PREPARACION Y PURIFICACION DE BORAZOL

Plantada la necesidad de preparar borazol en los laboratorios de la Comisión Nacional de la Energía Atómica, para su experimentación en la detección y conteo de neutrones térmicos, se inició el estudio de los métodos conocidos y la construcción del equipo necesario para la realización de las experiencias.

Todos los métodos de preparación conocidos hasta el año 1953 exigían la manipulación de diborano, hidruro del boro de difícil obtención y manejo peligroso.

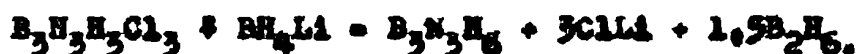
El mismo problema, planteado a partir de ese año a varios investigadores en los EE.UU. de Norteamérica, condujo al estudio de reacciones sin la intervención de diborano y a la creación de técnicas que permitieran la obtención de borazol en cantidades apreciables.

El primero de los métodos experimentados, por Schaeffer y colaboradores, se basa en la reacción siguiente:



y representa un considerable progreso en la eliminación de las dificultades mencionadas anteriormente.

El segundo método fue desarrollado recientemente por H.I. Schlesinger y colaboradores, y consiste en la reducción del B-tricloroborazol con borohidruro de litio:



Aunque los rendimientos son buenos, tiene el inconveniente de la formación de diborano, con los consiguientes problemas para su manipulación. Como la reacción se efectúa en presencia de monoclorobenceno y éter n-butílico, se presenta también la dificultad de la separación del borazol de dichos solventes.

Se describe en este trabajo la obtención de borazol por éstos dos métodos, así como la preparación de los materiales intermedios, ya que algunos de ellos, como por ejemplo el borohidruro de litio, ofrecen interesantes aplicaciones recientemente descubiertas.

Ante las dificultades que aparecen en la preparación de borohidruro de litio, así como su alto costo, se investigaron las posibilidades de aplicar otras reacciones eliminando el mismo, a la preparación de borazol de alta pureza.

Una de éstas reacciones:

ABA

MINISTERIO DE EDUCACION  
UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

-

PREPARACION Y PURIFICACION DE BORAZOL

Trabajo de Tesis presentado  
para optar al título de  
Doctor en Química por

GERARDO JOSE VIDELA

-

1955

-

TESIS 800

50000

Agradezco a la Dirección Nacional de la Energía Atómica, el apoyo prestado para la presentación de éste trabajo.

Agradezco la contribución de los Doctores Mauricio F. Bühler y J.H. Helberger al éxito alcanzado en las experiencias, y del Doctor Arturo E. Cairo, Jefe del Departamento de Química de la Comisión Nacional de la Energía Atómica, padrino de ésta Tesis, con cuya guía e inspiración se iniciaron y continúan éstas investigaciones.

POEMA

A mis hijos Lilliana y Alejandro

## INTRODUCCION

El borazol o "benceno inorgánico",  $B_3N_3H_6$ , fué descubier-  
to por Stock en el año 1926 durante sus célebres experiencias  
con hidruros de boro. La mayoría de las elegantes técnicas de-  
sarrolladas con ése objeto, se siguen utilizando en la actua-  
lidad en éste campo de la Química Inorgánica.

El interés por el borazol ha aumentado recientemente por su  
aplicación en el problema de la detección y contaje de neu-  
trones térmicos. Junto a otros compuestos de boro, se utiliza  
en contadores proporcionales y de escintilación; en los pro-  
porcionales ofrece ciertas ventajas sobre el fluoruro de bo-  
ro (x), y en los de escintilación basados en la reacción nu-  
clear  $B^{10}(n,\alpha) Li^7$ , existen ejemplos en los que el uso del bo-  
razol aumenta 400 veces la eficacia y disminuye 100 veces el  
tiempo de respuesta con respecto a los contadores de fluoru-  
ro de boro (xx).

La falta de estabilidad del borazol ofrece un inconveniente  
serio, pero todo parece demostrar que, en ciertas condiciones,  
puede llegar a obtenerse un material bastante estable para  
su aplicación en contadores. Su extremada sensibilidad a la hu-  
medad, se evita con su manipulación en sistemas de vacío y por  
ello las instalaciones necesarias hacen de éste tipo de tra-  
bajos una verdadera escuela de técnicas avanzadas de labora-  
torio.

Se preparó inicialmente el borazol por descomposición térmi-  
ca del diamoniato de diborano,  $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ , pero las dificultades  
ofrecidas por el método impidieron durante mucho tiempo su  
desarrollo. Recién en 1953 se han descubierto métodos más acce-  
sibles de preparación. Uno de ellos consiste en una reacción  
entre el borohidruro de litio y cloruro de amonio, en ausencia  
de solventes y otro más reciente, en la reducción del B-triclo-  
roborazol disuelto en monoclorobenceno, con borohidruro de li-  
tio, y con formación de diborano como producto secundario.

En el presente trabajo se proponen dos métodos que agregan, a  
las ventajas de los dos anteriores, la eliminación del uso de  
borohidruro de litio de preparación difícil y costosa, y la au-  
sencia de diborano como producto secundario.

(x) J. Kikbride, A fast and efficient neutron detector, Nature  
171, 564 (1953).

(xx) A. E. De Vries y col., Detection of thermal neutrons by bora-  
zole filled proportional counters, Physica XX, 1138-  
1140 (1954)

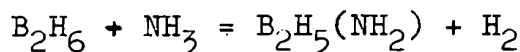
## CAPITULO I

### PREPARACION DE BORAZOL CON DIBORANO Y AMONIACO

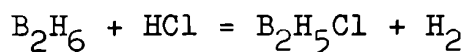
A. Stock y E. Polland (1), prepararon borazol calentando durante 3 horas a 190°C, diamoniato de diborano,  $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ , o la mezcla correspondiente de  $B_2H_6$  y  $NH_3$ , en tubo cerrado de un volumen tal que la presión interna durante la reacción fuera inferior a una atmósfera. Luego enfriaban en aire líquido y abriendo el tubo en la línea de vacío, bombeaban el hidrógeno formado y destilaban el borazol.

Los rendimientos eran de alrededor de un 30%. La relación de hidrógeno formado a diborano empleado era de 4,6/1 y la relación de volúmenes borazol-diborano 1/4,5. La disminución de la temperatura de calentamiento a 150°C bajaba el rendimiento. La disminución del tiempo de calentamiento afectaba poco.

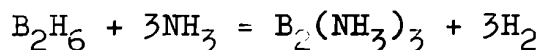
Las reacciones básicas consisten en:



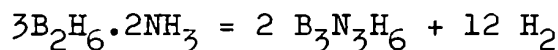
reacción análoga a:



Con exceso de amoníaco:



y con  $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ :



Se producen otras reacciones secundarias que conducen a compuestos del tipo de  $B(NH_2)_x$  y  $B(NH)_x$ .

El borazol obtenido de ésta manera, se sometió a una lenta destilación al vacío, con condensaciones fraccionadas.

A -50°C se condensaban pequeñísimos cristales, insuficientes para un estudio ulterior. A -90°C, borazol prácticamente puro y a -185°C, trazas de borazol y diborano.

Características: El material condensado a -90°C dió valores experimentales para la tensión de vapor que permiten la siguiente expresión:

$$\log p = - \frac{1457,5}{T} + 1,75 \log T - 0,001435 T + 3,2875$$

La curva  $\log p$  en función de  $1/T$  es completamente recta. El punto de ebullición resulta por extrapolación 53°C. La determinación experimental concuerda con ésta cifra.

Punto de fusión: -58°C. La sustancia cristaliza en forma hermosa, ópticamente monoáxica, en tablas de bordes cuadráticos.

El análisis con rayos X dió un diagrama de Debye Scherrer rico en líneas que no admitió una interpretación unívoca.

La densidad, según Stock, es a -57°C = 0,898, a 0°C = 0,824, y a -65°C = 1,000.-



Comportamiento químico:

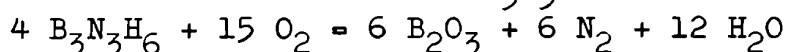
Según las conclusiones de Stock, que posteriormente fueron rectificadas, se mantiene durante meses sin alteración en ausencia de humedad.

Resistencia al calentamiento: se calentó 1,5 ml en tubo de cuarzo:

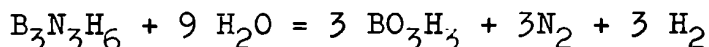
Temperatura $\pm$ C	200	300	400	500	500	500
Tiempo en horas	1/2	1/2	1/2	1/2	6	6
ml de H <sub>2</sub> formado	-	0,04	0,08	0,4	0,8	0,4
borazol sin desc.	-	1,47	1,39	1,11	0,51	0,29
" " descompuesto		0,06	0,08	0,28	0,57	0,25

La fracción descompuesta se transforma en una sustancia incolora no sublimable, de composición (BNH)<sub>x</sub>, que recién a 900 $\pm$ C desprende algo de hidrógeno.

El oxígeno no tiene acción sobre el B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> a la temperatura ambiente. La explosión de una mezcla con chispa eléctrica tiene un color verde violáceo, separando BO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>:



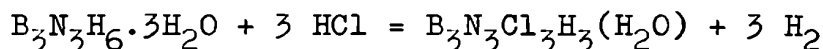
El agua, en caliente, lo hidroliza cuantitativamente a BO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>:



A temperatura ambiente se comienza disolviendo en agua, con reacción neutra. Poco a poco se desprende hidrógeno y la reacción se alcaliniza por el amoníaco.

La solución reciente tiene fuerte poder reductor. Reduce MnO<sub>4</sub>K en frío, Cu(II) a Cu metálico, Ni(II) a Ni gris. En solución acética no hay reducción. Estas son reacciones muy diferentes a las que da el material de partida B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.2NH<sub>3</sub>, el que reduce, por ej. Ni(II) a BNi<sub>2</sub> negro en solución acética.

Si se hace reaccionar B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> con agua a 0 $\pm$ C y se evapora el exceso de agua al vacío, se forma una combinación fija incolora: B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.3H<sub>2</sub>O, sin evidencias de hidrólisis. El compuesto formado reacciona con HCl a temperatura ambiente:



El B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> reacciona cuantitativamente con HCl, fijando 3 moles de ácido.

A temperatura ambiente adiciona 1 1/4 a 1 1/2 moles de amoníaco y forma sustancias vítreas, solubles en amoníaco, sin desprendimiento de hidrógeno. Calentado con amoníaco a 400 $\pm$ C, se producen reacciones análogas, con desprendimiento de hidrógeno, a las que ocurren entre diborano y amoníaco.

Son numerosos los métodos de preparación de borazol partiendo del diamoniato de diborano desarrollados posteriormente. Como

Comportamiento químico:

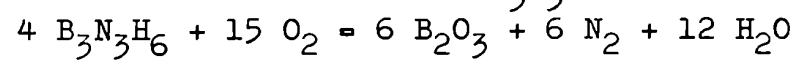
Según las conclusiones de Stock, que posteriormente fueron rectificadas, se mantiene durante meses sin alteración en ausencia de humedad.

Resistencia al calentamiento: se calentó 1,5 ml en tubo de cuarzo:

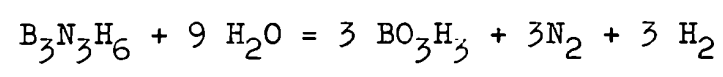
Temperatura °C	200	300	400	500	500	500
Tiempo en horas	1/2	1/2	1/2	1/2	6	6
ml de H <sub>2</sub> formado	-	0,04	0,08	0,4	0,8	0,4
borazol sin desc.	-	1,47	1,39	1,11	0,51	0,29
" " descompuesto	-	0,06	0,08	0,28	0,57	0,25

La fracción descompuesta se transforma en una sustancia incolora no sublimable, de composición (BNH)<sub>x</sub>, que recién a 900°C desprende algo de hidrógeno.

El oxígeno no tiene acción sobre el B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> a la temperatura ambiente. La explosión de una mezcla con chispa eléctrica tiene un color verde violáceo, separando BO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>:



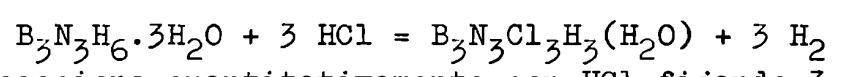
El agua, en caliente, lo hidroliza cuantitativamente a BO<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>:



A temperatura ambiente se comienza disolviendo en agua, con reacción neutra. Poco a poco se desprende hidrógeno y la reacción se alcaliniza por el amoníaco.

La solución reciente tiene fuerte poder reductor. Reduce MnO<sub>4</sub>K en frío, Cu(II) a Cu metálico, Ni(II) a Ni gris. En solución acética no hay reducción. Estas son reacciones muy diferentes a las que da el material de partida B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.2NH<sub>3</sub>, el que reduce, por ej. Ni(II) a BNi<sub>2</sub> negro en solución acética.

Si se hace reaccionar B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> con agua a 0°C y se evapora el exceso de agua al vacío, se forma una combinación fija incolora: B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.3H<sub>2</sub>O, sin evidencias de hidrólisis. El compuesto formado reacciona con HCl a temperatura ambiente:



El B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub> reacciona cuantitativamente con HCl, fijando 3 moles de ácido.

A temperatura ambiente adiciona 1 1/4 a 1 1/2 moles de amoníaco y forma sustancias vítreas, solubles en amoníaco, sin desprendimiento de hidrógeno. Calentado con amoníaco a 400°C, se producen reacciones análogas, con desprendimiento de hidrógeno, a las que ocurren entre diborano y amoníaco.

Son numerosos los métodos de preparación de borazol partiendo del diamoniato de diborano desarrollados posteriormente. Como

ejemplo el de A. Rollier (8), en cuatro etapas:

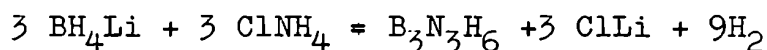
- 1: Preparación de  $F_4BK$  a partir de  $F_4BH$  y  $ClK$
- 2: Preparación de  $Cl_3B$  " " "  $F_4BK$  y  $Cl_3Al$
- 3: Preparación de  $B_2H_6$  " " "  $Cl_3B$  y  $LiAlH_4$
- 4: Reacción de  $B_2H_6$  con  $NH_3$  a la temperatura del aire líquido, y descomposición posterior del mismo a  $200^\circ C$ .

--

## CAPITULO II:

### PREPARACION DE BORAZOL CON $BH_4Li$ y $ClNH_4$

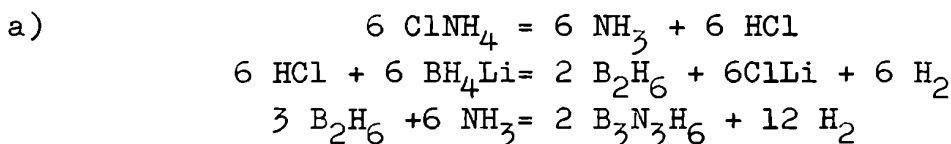
El método de Stock no puede ser adaptado a la preparación en gran escala. Basándose en la obtención del N-trimetilborazol efectuada por Anderson y Schaeffer, G. Schaeffer, R. Schaeffer y H. I. Schlesinger (3) prepararon el borazol aplicando la siguiente reacción:



Se produce borazol a  $230^\circ C$ , y agregando vidrio Pyrex molido a los reactivos sólidos para prevenir su empastamiento, los rendimientos alcanzan al 30-35%. Entre los factores limitativos del rendimiento, el principal es una reacción secundaria entre el borazol formado y el  $ClNH_4$  presente.

Lo importante de éste método es que los rendimientos no son menores que los obtenidos por Stock, ofreciendo la ventaja de no operar con diborano y de poder efectuar la reacción en atmósfera de nitrógeno a la presión atmosférica, en lugar de requerir vasos cerrados y técnicas de alto vacío.

En los recipientes colectores donde el borazol se condensa, aparece un producto secundario no volátil que debe haberse formado en los colectores, sin ser un producto directo de la reacción a alta temperatura. Sus propiedades sugieren que puede tratarse del  $B_2H_6 \cdot 2NH_3$ . Pueden así plantearse dos probables mecanismos de reacción:



La presencia de  $B_2H_6 \cdot 2NH_3$  se puede explicar aceptando que parte de la mezcla de diborano y amoníaco ha escapado sin cambios de la zona de alta temperatura.

b) El borohidruro de amonio sería el primer producto de reacción, el cual, subsiguientemente, se descompondría en hidrógeno y el intermediario  $B_2H_3NH_3$ . Por pérdida posterior de hidrógeno, éste último compuesto formaría el trímero  $(HBNH)_3$ , y por lo tanto, borazol. La formación de  $B_2H_6 \cdot 2NH_3$  debe considerarse en éste caso como el resultado de una reacción secundaria producida en las zonas frías del aparato.

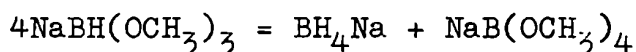
Considerando de interés la preparación de borazol por éste método, lo llevamos a la práctica, poniendo a punto previamente la preparación de los materiales intermedios necesarios.

#### Preparación de intermediarios:

##### BOROHIDRURO DE LITIO

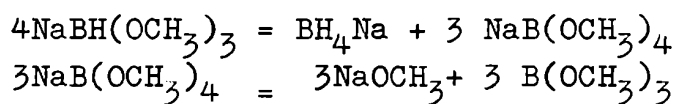
Entre los métodos conocidos para la preparación de borohidruros, se destaca el de H. I. Schlesinger y colaboradores (2), en el que se elimina el uso de diborano.

Las primeras tentativas se iniciaron con un estudio de las condiciones de desproporción del trimetoxiborohidruro de sodio de acuerdo a la ecuación:



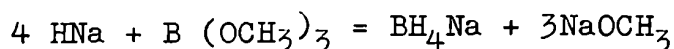
Esta reacción se produce a 230°C, pero los resultados no son satisfactorios.

El hecho de que el tetrametoxiborohidruro de sodio tenga presión de disociación de borato de metilo a la temperatura de la desproporción, sugiere que ésta puede llegar a completarse por remoción continua del borato de metilo al vacío:



El procedimiento mejoró los resultados, pero llevó la liberación de tan solo el 80% de la cantidad calculada de  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ .

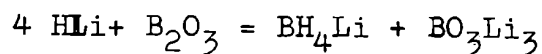
Se desecharon los resultados obtenidos en ésta serie de reacciones, al observar que el HNa y el  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$  en las proporciones correctas reaccionan rápidamente a 225-275°C para producir  $\text{BH}_4\text{Na}$  de 90-96% de pureza y con rendimientos de alrededor de 90% de acuerdo a la ecuación:



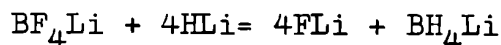
El borato de metilo puede ser reemplazado por ésteres superiores del ácido bórico.

Las reacciones utilizadas se aplican también al caso del litio, aunque aparecen dificultades. Los rendimientos en éste caso no superan el 70% y la extracción del borohidruro de la mezcla con  $\text{LiOCH}_3$  presenta inconvenientes. Aparece también una fuerte tendencia al empastamiento a la temperatura de reacción, y como la temperatura de descomposición del  $\text{LiOCH}_3$  en  $\text{LiOH}$ ,  $\text{C}$  e  $\text{H}_2$  es muy próxima a los 270°C, debe operarse en un ámbito muy estrecho de temperatura.

Otro de los métodos para la preparación de borohidruros, aplicado por H. I. Schlesinger (2), consiste en la reacción entre el  $\text{B}_2\text{O}_3$  y el HNa, que es aplicable al HLi con los mismos resultados:



En ambos casos se obtienen rendimientos del 40%, moliendo juntos los materiales en molino de vidrio a bolas, calentado a 350°C, 48 horas. Varios son los motivos que limitan la aplicación de éste método: el rendimiento bajo, la complicación del equipo y el período excesivamente largo de calentamiento. En éstos momentos se ensaya la reacción:



con resultados aparentemente satisfactorios, y con varias ventajas sobre los métodos conocidos.

Para la preparación de los ésteres del ácido bórico utilizados en éste trabajo, se ha seguido preferentemente la línea descrita por Schlesinger y colaboradores (2). Nos referiremos en especial al borato de metilo, que hemos utilizado preferentemente en la preparación de borohidruro de litio.

Aunque el borato de metilo ha sido preparado por muchos investigadores, los procedimientos descritos son relativamente complicados y los rendimientos resultan relativamente bajos. Unos utilizan reacciones a presión en autoclaves; otros, ácido sulfúrico concentrado. Posiblemente el método más conveniente sea el de Webster y Dennis, en el que se trata el  $\text{B}_2\text{O}_3$  con metanol y se separa el éster del azeótropo borato-metanol por lavado con ácido sulfúrico concentrado. Su rendimiento es del 42% con respecto a la ecuación y tan solo del 21% con respecto al boro convertido en éster. Con el método desarrollado por Schlesinger, es posible obtener borato de metilo por uno de varios caminos alternativos con rendimientos siempre mayores del 90% y de pureza próxima al 100%.

En la reacción del  $\text{B}_2\text{O}_3$  y sus derivados con metanol, el producto es un azeótropo de punto de ebullición igual a 54,6°C que contiene el 75,5% de borato de metilo en peso.

El problema evidente se reduce entonces a:

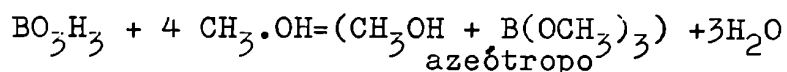
1: conversión de fuentes económicas de boro en azeótropo con rendimientos elevados.

2: recuperación del borato de metilo del azeótropo.

De la reacción  $\text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{CH}_3\text{OH} = \text{B}(\text{OCH}_3)_3 + \text{BO}_3\text{H}_3$ , parecería posible la obtención de borato de metilo libre de alcohol, manteniendo las proporciones estequiométricas. Sin embargo, el destilado consiste en un azeótropo con 71% de rendimiento.

Cuando se utilizan 4 moles de metanol-3 para esterificar y 1 para el azeótropo- por mol de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , el rendimiento en borato como azeótropo es del 99,4%. A pesar de éste rendimiento, el método tiene la desventaja de que solamente se utiliza la mitad del boro presente.

Se evita ésta dificultad convirtiendo cuantitativamente el ácido bórico en borato por metanol adicional:



Se ha recomendado el ácido sulfúrico para completar la reacción, pero es innecesario si el azeótropo se extrae en forma continua mediante una columna eficiente, procedimiento que hemos seguido en nuestras experiencias.

La extracción del metanol en el azeótropo se efectúa con ácido sulfúrico, pero se requieren numerosas extracciones y se pierde por lo menos un 15% de borato. Extrayendo el metanol con ácido sulfúrico de una mezcla de azeótropo con Shell N<sup>o</sup>6, solvente de punto de ebullición 110-128°C, se obtienen mejores resultados.

Otro método es agregar al azeótropo una sustancia, como el S<sub>2</sub>C, que forma un nuevo azeótropo con el metanol de punto de ebullición inferior al del azeótropo borato-metanol. Este método, ensayado en el laboratorio, presentó el inconveniente de ser extremadamente lento, aún utilizando columnas muy eficientes.

Un tercer método, y probablemente el más cómodo y eficiente, es la adición de sales. Aparte de las mencionadas en la bibliografía, se ensayó el sulfocianuro de sodio, a propuesta del Dr. Mauricio Bühler, con excelentes resultados.

--

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### Materiales:

Hidruro de litio: Se utilizó un producto adquirido de la New Metals & Chemicals Ltd, 16 Northumberland Av., London W.C.2, que se presenta en trozos y contiene 92-93% de HLi. Antes de usarlo, se muele en atmósfera de nitrógeno hasta que pase por malla 200.

Acido bórico: Se utilizó un producto comercial con 98,3% de pureza.

Alcohol metílico: se utilizó el producto puro de Atanor S.A.

--

##### Borato de metilo:

En el aparato de la figura 1, provisto de una columna de fraccionamiento con relleno de McMahon y con una eficiencia próxima a los 12 platos teóricos, de una cabeza con separador regulable, de un refrigerante serpentina y de un recipiente colector protegido de la humedad del aire con un tubo secador con Cl<sub>2</sub>Ca, se realizaron varios ensayos con separación continua del azeótropo.

En una operación típica se cargaron 620 grs. de ácido bórico y 3.250 ml de metanol. Al término de 12½ horas de destilación con una relación de reflujo en la cabeza de 1:3 y hasta superar ligeramente la temperatura de 55°C, se recogieron 1233 grs. de azeótropo, y una fracción intermedia hasta 63°C de 37,3 grs, y por último se recuperó el alcohol metílico en un 79%.

El rendimiento final en azeótropo fué de 93,5%, con un contenido de 98,5%.

FIGURA 1

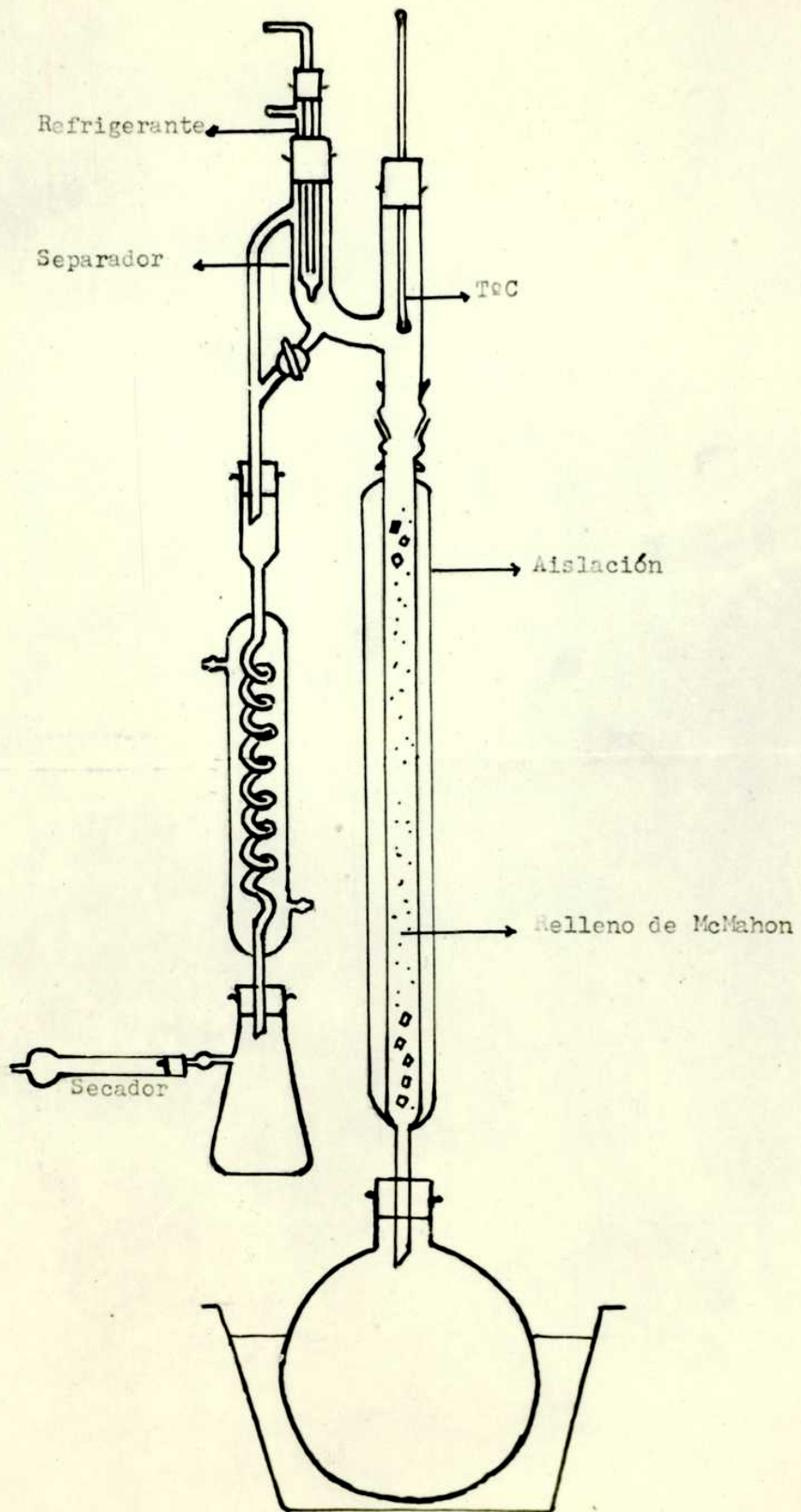
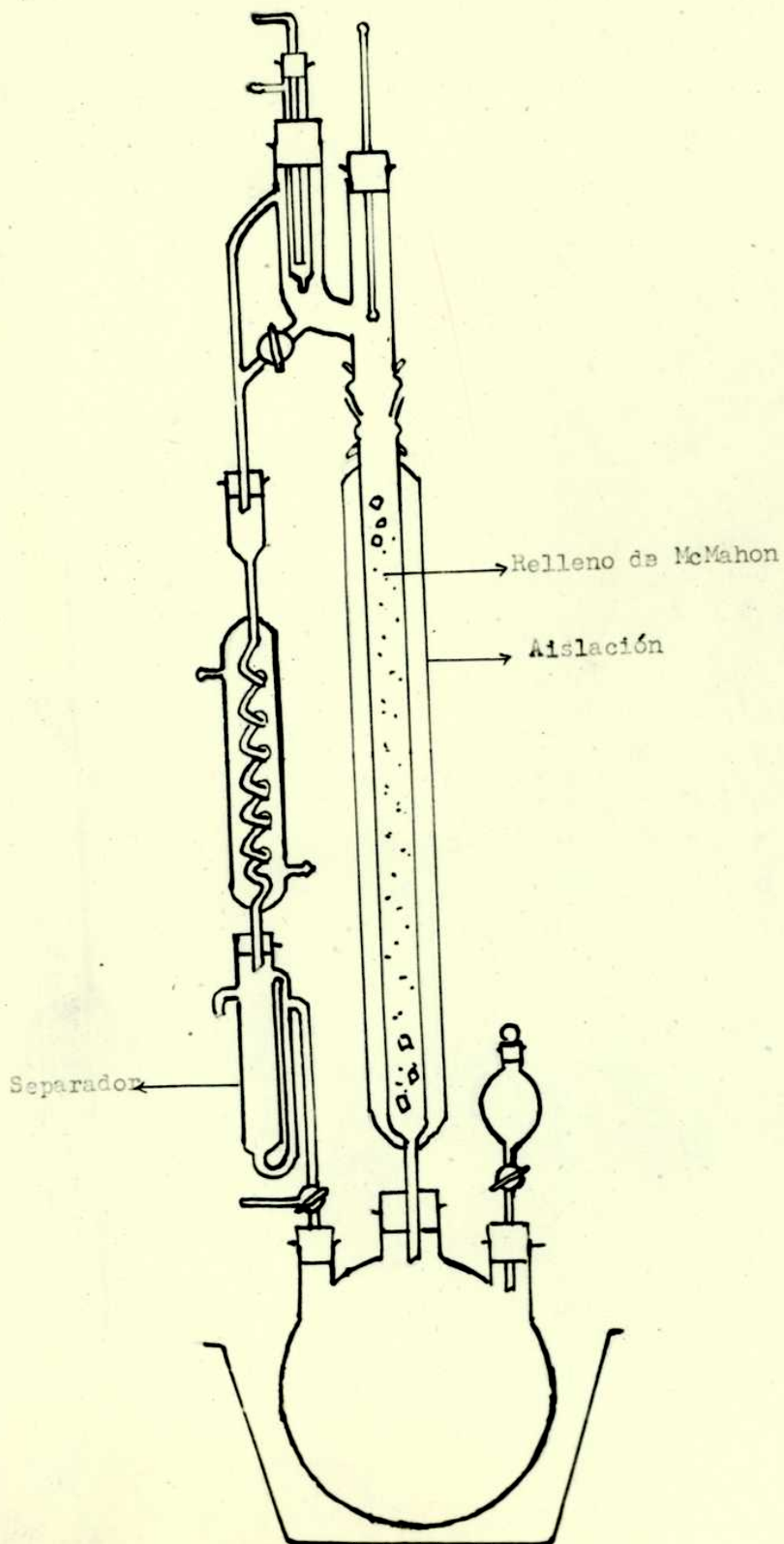


FIGURA 2





Separación del metanol:

Separación azeotrópica: Para la separación azeotrópica con  $S_2C$  se utilizó el aparato de la figura 2, provisto de la misma columna del aparato 1, provisto de un separador continuo. En una carga típica se utilizaron 472 grs. de azeótropo borato de metilo-metanol (98,5%) y 236 grs. de  $S_2C$ .

Con relación alta de reflujo 1:10 se consiguió la separación de dos capas netas en el separador ( $S_2C$ -metanol superior y  $S_2C$  inferior). La presencia de un mínimo de 1,5% de borato de metilo en el separador impide la formación de las dos capas. El éxito de la extracción de metanol depende así de la eficiencia de la columna. En el caso de una carga típica como la mencionada, se completó la extracción al cabo de 70 hs., tiempo que debe acortarse considerablemente con una columna más eficiente.

Separación con ácido sulfúrico: Se extrajo el metanol con ácido sulfúrico del azeótropo, con solvente Shell N<sup>o</sup>6 p. eb. 110-

128°C. Solvente Shell N<sup>o</sup>6 : 385 ml.

Azeótropo : 440 ml.

$SO_4H_2$   $d=1,84$  : 30 ml repartidos en 2 fracciones de 15 ml c/u.

A la mezcla azeótropo-solvente contenida en una ampolla de decantación, se agregó lentamente y agitando, 15 ml. de  $SO_4H_2$ . Se separó la capa inferior (metanol- $SO_4H_2$ ) y se trató la capa superior con otros 15 ml. de ácido.

La capa superior resultante se destiló con columna rectificadora, separando la fracción de punto de ebullición 68,5°C. Se obtuvo un rendimiento de 94%. El borato de metilo obtenido tenía un título de 97,7%. Una segunda rectificación en el aparato de la figura 1, dió un material de 99,9%, con un rendimiento del 94%.

Separación con sales: Se realizaron los siguientes ensayos:

Sal usada:	CLi	ClNa	Cl <sub>2</sub> Ca	SCNNa
grs. de sal por 135 grs de azeótropo	13	30	14	15
Rendimiento%	96	81	89	96
Pureza del borato de metilo%	91,6	98	92,5	98

El metanol se recupera por destilación. Las sales se pueden reciclar calentando al final de la destilación por debajo de 115°C para obtener un material fácil de moler. En caso contrario se forman masas compactas y muy duras.

Borohidruro de litio:

Para preparar el borohidruro de litio utilizamos el aparato de la figura 3, pág. 12, con agitadores dobles de 150 r.p.m. Se evitó el empastamiento adaptando el fondo del recipiente de acero inoxidable a la forma de los agitadores, para eliminar en lo posible los espacios muertos.

En una carga típica se utilizaron: 35,8 grs. de hidruro de litio (malla 200) y 116 grs. de borato de metilo (99,9%). Se eliminó previamente el aire del aparato con una corriente de nitrógeno. Se introdujo rápidamente por la abertura 15 el hidruro de litio iniciando inmediatamente la agitación y el calentamiento. Al cabo de una hora, a la temperatura de 222±C, se inició el agregado de borato de metilo por el embudo de decantación, regulando el ritmo de entrada en 70 gotas por minuto para no sobrepasar la capacidad de reflujo del refrigerante. Se aumentó gradualmente la temperatura, llegando hasta 254±C. Se completó el agregado de borato de metilo, al cabo de 3½ horas. Se interrumpió entonces el calentamiento, manteniendo una hora más la agitación. El aparato se abrió una vez frío en un dry-box, en atmósfera de nitrógeno.

El control de temperaturas debe ser estricto. En experiencias en que se sobrepasó accidentalmente los 275±C, se produjeron descomposiciones rápidas con evolución de hidrógeno y diborano, y la consiguiente inflamación de la mezcla en contacto con el aire.

Extracción del borohidruro de litio:

Para determinar el contenido en borohidruro de litio en la mezcla descargada de la operación anterior antes de proceder a su extracción, se determinó analíticamente la composición de la misma, aplicando las siguientes consideraciones:

1)  $\text{BH}_4\text{Li}$ : se puede calcular mediante la diferencia entre el desprendimiento de hidrógeno producido en solución ácida y en agua, siendo  $\Delta \text{H} . 5,5/22,4 = \% \text{BH}_4\text{Li}$ .

2)  $\text{LiOCH}_3$ : se calculó suponiendo que por cada mol de  $\text{BH}_4\text{Li}$  se forman 3 moles de  $\text{LiOCH}_3$ , siendo  $3 . \text{BH}_4\text{Li} . 38/22 = \% \text{LiOCH}_3$ .

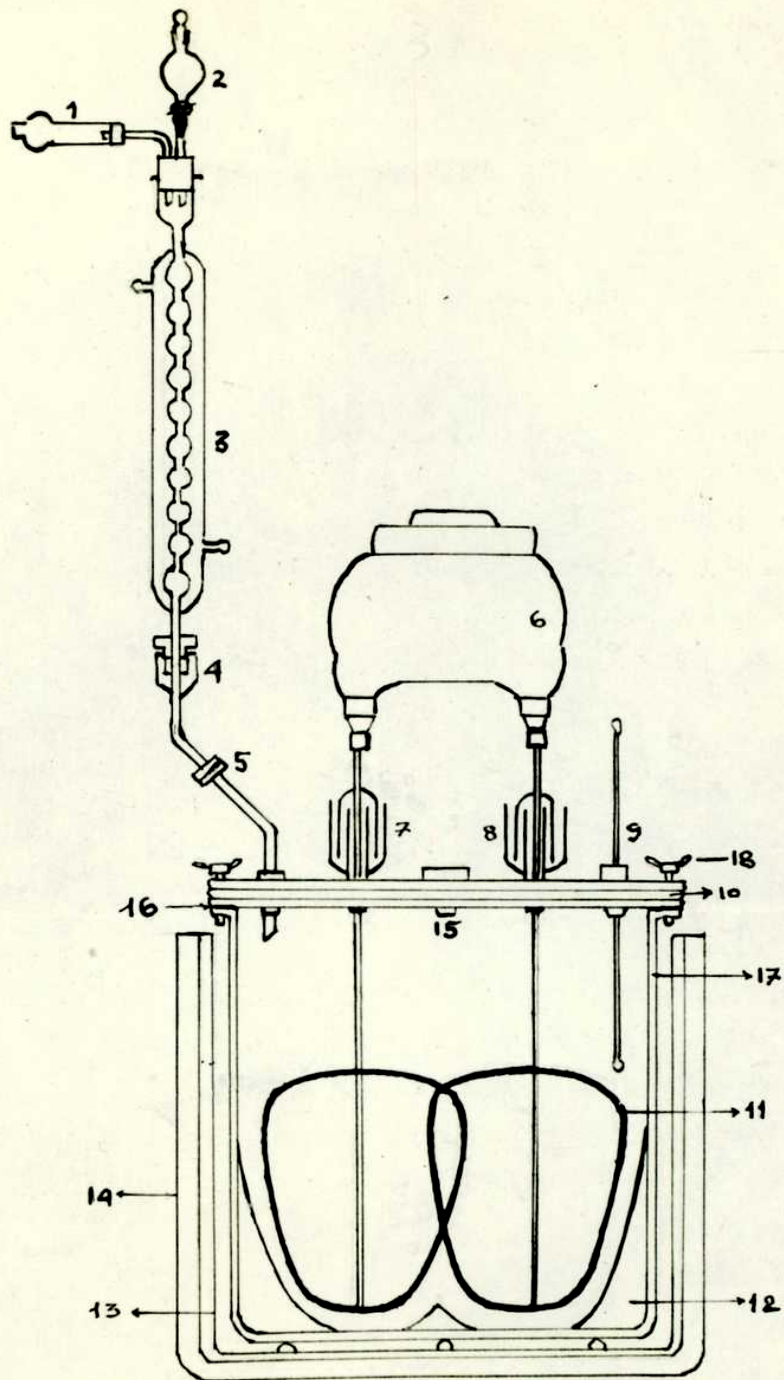
3)  $\text{HLiB}(\text{OCH}_3)_3$ : se calculó con la diferencia entre el boro titulado y el que corresponde al  $\text{BH}_4\text{Li}$  obtenido según 1:  
 $\Delta \text{B} . 112/11 = \% \text{LiBH}(\text{OCH}_3)_3$ .

4)  $\text{HLi}$ : se calculó restando del Li titulado el correspondiente a 1, 2 y 3, siendo  $\Delta \text{Li} . 8/7 = \% \text{HLi}$ .

3) y 4) deben dar el hidrógeno desprendido en agua.

En el caso de la operación típica señalada anteriormente, sobre 150,80 grs. de material final, el análisis arrojó el siguiente resultado:

FIGURA 3



Referencias: 1:Tubo secador con cal sodada.2:Embudo de decantación. 3:Refrigerante a reflujo.4:Prensa estopa.5:Unión doble. 6:Mezclador Chemix de doble paleta.7:8:Cierre a válvula de mercurio.9:Termómetro.10:Aislación de amianto.11:Agitadores de 4 paletas. 12:Pieza de relleno.13:Resistencias para el calentamiento del horno.14:Aislación de amianto. 15: Tapón de seguridad y carga.16:Empaquetadura de amianto grafitado.17:Caja de acero inoxidable.18:Mariposas para ajuste de la tapa.

$$\begin{aligned}
 B &= 7,29\% \\
 Li &= 18,30'' \\
 H_2 (H_2O) &= 34,00'' \\
 H_2 (BO_3H_3) &= 62,20''
 \end{aligned}$$

datos que dan, aplicando las conclusiones anteriores:

$$\begin{aligned}
 BH_4Li &= 8,00\% \\
 LiOCH_3 &= 41,00'' \\
 BHLi(OCH_3)_3 &= 44,40'' \\
 HLi &= 5,50''
 \end{aligned}$$

El rendimiento en Borohidruro de litio, corresponde, según éstos resultados al 60% del teórico.

En varias experiencias realizadas, se obtuvieron resultados bastante concordantes, y de los cuales se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- 1: El rendimiento en  $BH_4Li$  aumenta llevando la temperatura de reacción hasta el máximo posible sin peligros de descomposición, es decir, lo más próxima posible a los  $275\pm C$ .
- 2: El agregado de material de cargas anteriores a las cargas nuevas, disminuye el empastamiento y aumentan los rendimientos.

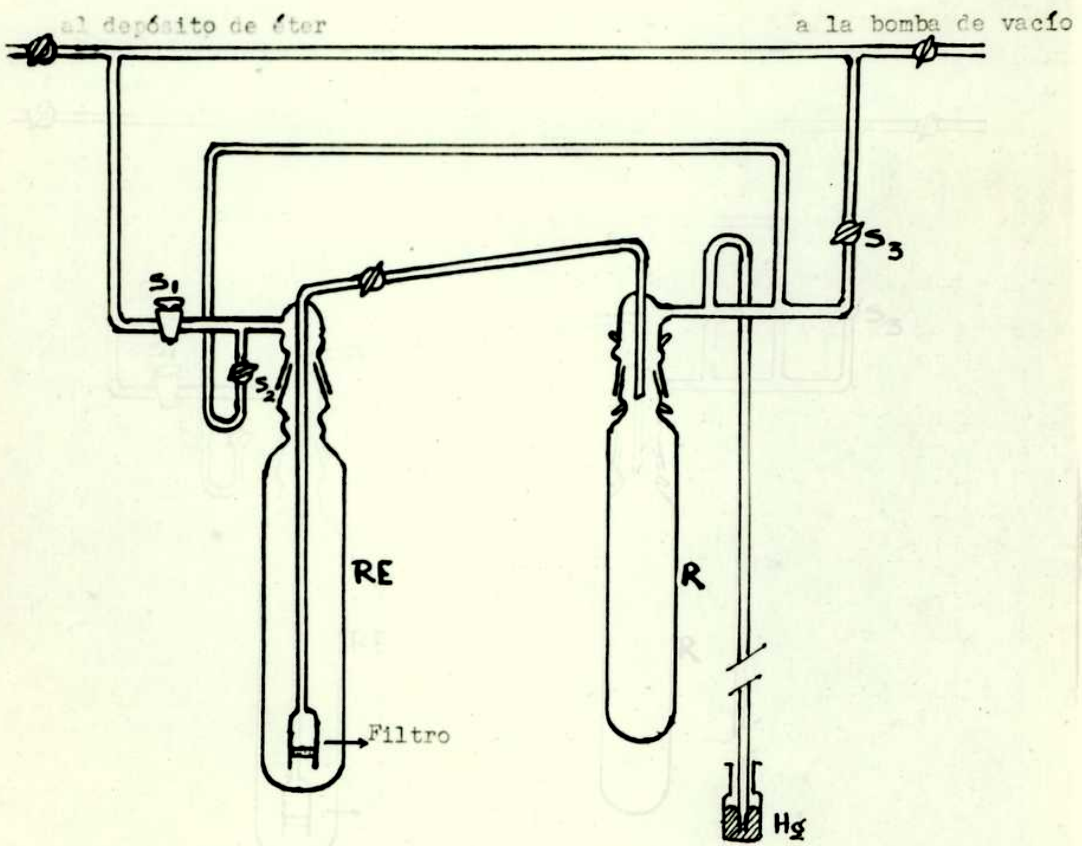
La extracción del  $BH_4Li$  puede efectuarse con varios solventes: piridina, isopropilamina, amoníaco líquido, etc. Se ha utilizado el éter etílico, en el cual la solubilidad del  $BH_4Li$  es de 2,5% a  $19\pm C$ . La extracción ofrece dificultades porque el  $BH_4Li$  forma cristales mixtos con el  $LiOCH_3$ , y debe efectuarse la extracción con cantidades de solventes muy superiores a las necesarias para disolver todo el  $BH_4Li$  de las mezclas, y dejando en contacto el material con el solvente durante períodos muy largos de tiempo. Por otra parte, la sensibilidad del material a la humedad, exige la instalación de equipos especiales.

Para efectuar la extracción con éter etílico, se utilizó el aparato de la figura 4, pág. 14, en la siguiente forma:

El material, contenido en RE, se cubrió con 3 veces su volumen de éter etílico secado y destilado sobre HLi. Se calentó el vaso RE a  $30\pm C$  con la llave esmerilada  $S_2$  abierta. Cuando se igualó la presión en el sistema, se cerró  $S_2$  y se abrió  $S_1$  al aire a través de un tubo secador en la línea. La solución etérea pasó a través del disco sinterizado al colector R. Para repetir la extracción, se destiló el éter a través del disco sinterizado al vaso RE, enfriando éste último con hielo y calentando R a  $35-40\pm C$ , con un baño de maría. La mayor parte del aire se eliminó abriendo  $S_1$  a la bomba de vacío por unos pocos segundos.

Esta operación sirve para desplazar el material acumulado en la placa.

FIGURA 4



Una vez destilado el éter a RE, se calentó éste vaso y se repitió la operación anterior. Se efectuaron 5 extracciones dejando en cada una el éter en contacto con el material alrededor de 1 hora. Después de la última extracción se destiló el éter a un vaso RE duplicado, a 40°C y llevando lentamente la temperatura al final a 100°C. La eliminación de las últimas fracciones de éter, que son las correspondientes al eterato de borohidruro de litio, ofreció grandes dificultades. Se consiguió eliminar totalmente el éter después de 6 horas de calentamiento a 80°C, con un vacío de  $2 \times 10^{-5}$  mm de Hg.

La influencia de éste tratamiento se puede observar en los siguientes datos:

El eterato tratado durante 10 horas a 80°C, con un vacío de 5 mm. de Hg dió en el análisis:

BH<sub>4</sub>Li: 26,2%, CH<sub>3</sub>OLi: 0,70% y éter etílico: 73,00%

Con el mismo material de partida, calentando a 80°C durante 2 horas con un vacío de  $2 \times 10^{-2}$  mm de Hg, el análisis dió:

BH<sub>4</sub>Li : 34,80 %, CH<sub>3</sub>OLi: 0,62% y éter etílico: 64,40%

Elevando la temperatura a 90°C y aplicando un vacío del orden de  $10^{-5}$  mm. de Hg durante 5 horas, se obtuvo un material con 92,3% de borohidruro de litio, el que se utilizó para las experiencias posteriores.

Con una recristalización en éter etílico y eliminación del solvente de los cristales obtenidos en las condiciones anteriores, se obtuvo un material con el 99,30% de pureza.

En cuanto al rendimiento de la extracción, se llegó en todos los casos hasta 96-98% del borohidruro de litio contenido en las mezclas.

#### PREPARACION de BORAZOL

##### Materiales:

Borohidruro de litio: Se utilizó el borohidruro de litio preparado con el método anteriormente descrito, con un contenido en material activo del 92,30%.

Cloruro de amonio: se utilizó cloruro de amonio puro, secado a 120°C y molido a malla 100.

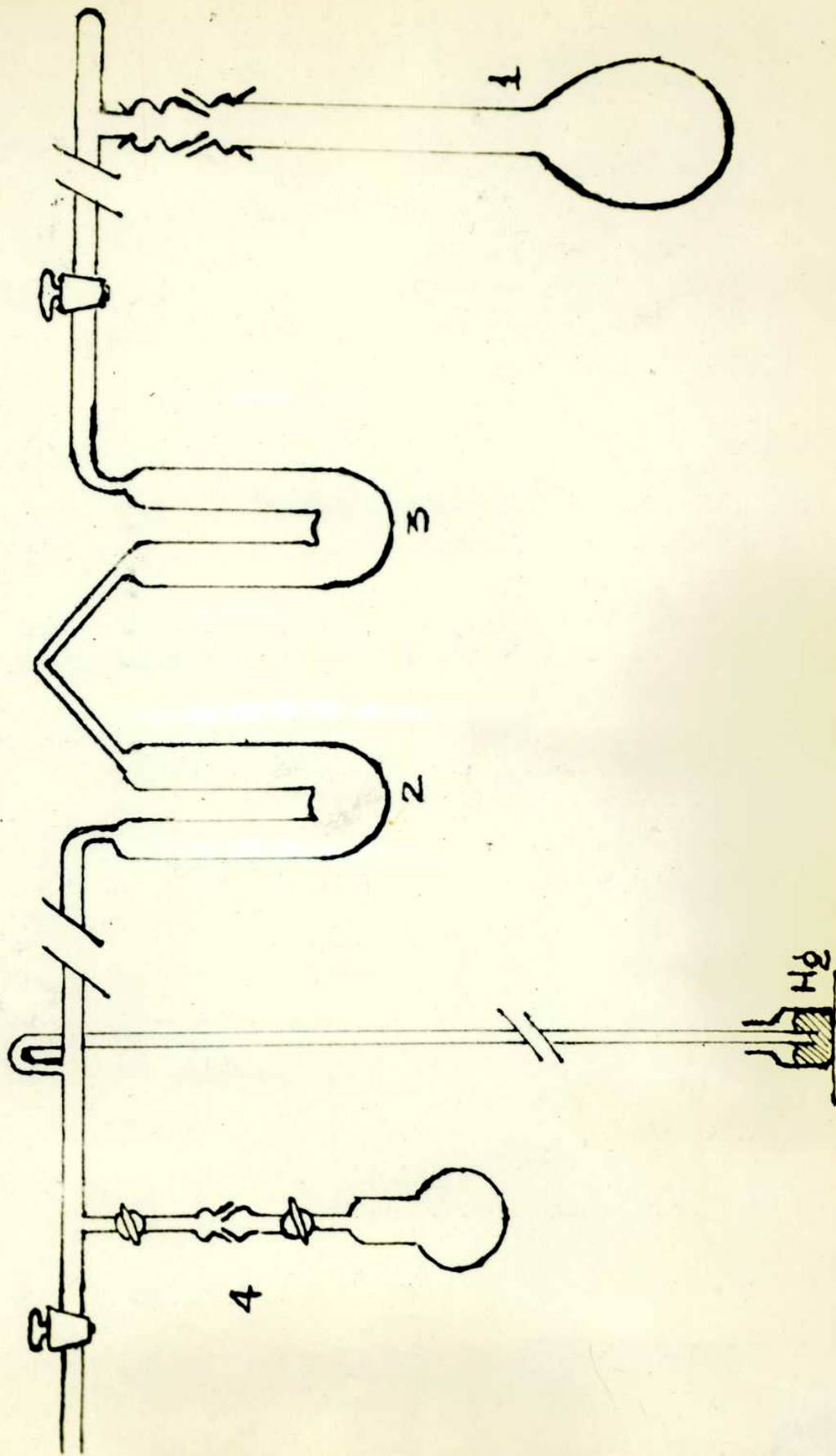
##### Parte experimental:

Se utilizó el aparato de la figura 5, pág. 16, que es el mismo indicado por los autores del método.

En una operación típica, se cargaron en el balón 1, llenado con nitrógeno, 0,133 moles de BH<sub>4</sub>Li y 0,266 moles de ClNH<sub>4</sub>, mezclados previamente en el dry-box con 11 grs. de vidrio Pyrex molido.

Se acopló el balón al aparato, previamente barrido con nitrógeno, se evacuó el mismo y se sumergieron las trampas 2 y 3 en ai-

FIGURA 5



re líquido. El cuello del balón se calentó a 300°C y el bulbo a 290°C con un horno eléctrico.

Iniciada la reacción, descendió la temperatura en el bulbo del balón a 230°C, manteniendo la misma durante el proceso, así como el calentamiento del cuello a 300°C. Se dió por terminada la reacción al cesar el burbujeo de hidrógeno en la trampa de mercurio, lo que sucedió al cabo de 30 minutos. Se interrumpió entonces el calentamiento y se evacuó lenta y cuidadosamente el aparato. Todos los materiales volátiles condensables se retuvieron así en las dos trampas enfriadas con aire líquido. Se destiló el material al colector 4, trasladando el mismo a la línea de vacío para su purificación.

Un fraccionamiento a -80°C permitió la separación de 30 ml de diborano. El material retenido a -80°C era borazol prácticamente puro. Se obtuvieron 0,665 grs. con un rendimiento del 20% sobre el borohidruro de litio utilizado.

La tensión de vapor del borazol aislado, a 0°C, fué determinada en la línea de vacío dando un valor de 84,9 mm; después de una segunda purificación en la línea de vacío se obtuvo borazol con una tensión de vapor de 85,3 mm a 0°C.

Los mejores rendimientos se obtuvieron en experiencias a la presión atmosférica, y relativamente independientes del período de calentamiento. En experiencias en tubo cerrado los rendimientos dependen de dicho período.

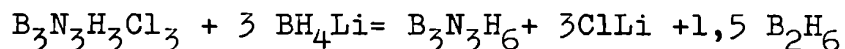
Si se suprime el vidrio Pyrex molido, los rendimientos disminuyen considerablemente.

--

### CAPITULO III:

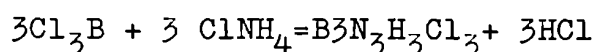
#### PREPARACION DE BORAZOL POR REDUCCION DEL B-TRICLOROBORAZOL

H. Schlesinger y colaboradores (4) obtienen borazol por reducción del B-tricloroborazol con borohidruro de litio, de acuerdo a la siguiente reacción:



Como el material de partida, o sea el B-tricloroborazol se utilizó para estudiar la reducción con HLi, describiremos los procesos ensayados para su obtención.

La reacción utilizada en éste caso es:



efectuando la reacción Schlesinger en presencia de monoclorobenceno. En éstas experiencias se utilizó un método propuesto y desarrollado por el Dr. J.H. Helberger en los laboratorios de la Comisión Nacional de la Energía Atómica, en el que



se hace actuar el  $\text{Cl}_3\text{B}$  sobre el  $\text{ClNH}_4$  por vía seca, en un horno de combustión. En ambos casos los rendimientos son del orden del 35-40%, con varias ventajas en favor del segundo método, aplicado también por C.A. Brown y colaboradores (7).

#### B-tricloroborazol:

##### Parte experimental:

Se hace pasar tricloruro de boro (obtenido a partir de boro elemental y cloro a temperaturas de 500-600°C) a través de una capa de cloruro de amonio mezclado con fibras de amianto lavado y calcinado, colocada en la parte anterior de un tubo de combustión, a una temperatura de 180-220°C. Se desprende HCl en grandes cantidades, mientras el B-tricloroborazol se deposita en las partes frías del tubo. Pasando el cloruro de boro en forma de una mezcla 1:1 con nitrógeno, se consigue un proceso regular y con mejores rendimientos. En la parte de salida del horno se coloca una trampa con  $\text{P}_2\text{O}_5$  para evitar la entrada de humedad al aparato.

A partir de 100 grs. de cloruro de amonio se obtienen unos 40-45 grs. de tricloroborazol impuro, que se purifica por sublimación a alto vacío, a 70°C.

##### Propiedades del material sublimado:

Se presenta en forma de cristales del sistema ortorómbico, incoloros y con un punto de fusión, determinado en capilares cerrados y evacuados, de 83,9-84,5°C.

Es extremadamente sensible a la humedad, con desprendimiento de HCl. Reacciona vigorosamente con un exceso de agua, en forma fuertemente exotérmica para dar  $\text{BO}_3\text{H}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{Cl}^-$ .

Se descompone muy lentamente por encima de 100°C, con desprendimiento de HCl. Calentado por encima de 180°C con HLi, se observa la presencia de  $\text{Cl}_3\text{B}$  entre los productos de descomposición.

##### Reducción con $\text{BH}_4\text{Li}$ :

Una solución de B-tricloroborazol en monoclorobenceno, (150ml) se agrega lentamente a la cantidad apropiada de borohidruro de litio - la cantidad teórica más un pequeño exceso - suspendida en 150 ml de éter n-butílico, contenidos en un vaso de reacción llenado con nitrógeno. El vaso está provisto de un agitador con cierre de mercurio, embudo de decantación y un condensador mantenido a -80°C, para prevenir las pérdidas de borazol así como su contaminación con mono y dicloroborazol.

El diborano producido se fija en una torre conteniendo trimetoxiborohidruro de litio. Para la separación del borazol de los solventes empleados se utiliza una columna de destilación de 25 cm. de longitud y 1 cm. de ancho, con hélices de vidrio de 2 mm., encerrada en una camisa espejada y al vacío. Se recoge el borazol entre 52-53°C, y se purifica después en la línea de vacío, con rendimientos del 50%.

CAPITULO IV:METODOS PROPUESTOS PARA PREPARAR BORAZOL

Aunque los métodos estudiados y descriptos anteriormente, ofrecen varias ventajas con respecto a los que utilizan diborano, creímos conveniente estudiar las posibilidades de ensayar algunos caminos que eliminaran el uso de borohidruro de litio, que, como se ha visto en el capítulo II, ofrece varios inconvenientes en su preparación y resulta demasiado costoso.

Se plantearon así tres reacciones posibles:

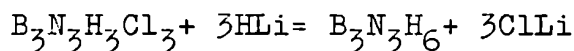
- 1) Reducción del tricloroborazol con hidruro de litio.
- 2) Reacción entre  $\text{BF}_4\text{Li}$ ,  $\text{ClNH}_4$  e  $\text{HLi}$ .
- 3) Reacción entre  $\text{BF}_4\text{NH}_4$  e  $\text{HLi}$ .

Se consiguieron resultados concretos en las reacciones 1 y 2. En los ensayos realizados con la 3, los primeros resultados no son satisfactorios, aunque no se descarta la posibilidad de mejorarlos aplicando técnicas más adecuadas.

---

REDUCCION DEL B-TRICLOROBORAZOL CON HIDRURO DE LITIO

La posibilidad de efectuar la reacción:



resulta imposible en condiciones normales por la inactividad del hidruro de litio. A temperaturas inferiores a  $180^\circ\text{C}$ , el calentamiento de tricloroborazol con  $\text{HLi}$  produce solamente una descomposición parcial del primero, con desprendimiento de  $\text{HCl}$ . Por encima de  $180^\circ\text{C}$ , se observa la formación, junto con  $\text{HCl}$  y  $\text{Cl}_3\text{B}$ , de compuestos volátiles nitrogenados. Aislando éstos materiales volátiles, se consiguió identificar entre los mismos una gran proporción de borazol y menores cantidades de monocloroborazol y dicloroborazol. Quedaba entonces por establecer las condiciones apropiadas para la intensificación de éste proceso.

Fundamentalmente, la actividad del  $\text{HLi}$  empleado y el grado de división del mismo, son los factores más importantes. La existencia de diversos grados de  $\text{HLi}$  más o menos activos, así como las posibilidades de activación consideradas ya por H. Schlesinger (2) en la preparación de  $\text{BH}_4\text{Li}$ , indican que puede conseguirse un material apto para la reacción que nos ocupa. Por ejemplo, el calentamiento prolongado a  $250-300^\circ\text{C}$  en atmósfera inerte, activa marcadamente los materiales inactivos. En las experiencias realizadas, hemos encontrado diferencias fundamentales en las dos formas, que sería interesante considerar relacionándolas con las estructuras reticulares de las mismas, o con sus correspondientes energías de solvatación.

Las condiciones necesarias para reducir el B-tricloroborazol se cumplen si se activa previamente el HLi, si se realiza la reacción a temperaturas superiores a 180°C y si se arrastra el tricloroborazol hacia la zona de reacción mediante una corriente de hidrógeno, el cual facilita también el arrastre del borazol formado hacia las trampas de condensación.

Operando así, y graduando convenientemente la velocidad de paso de la mezcla hidrógeno-tricloroborazol, se consigue recoger en las trampas borazol con un 10% de derivados clorados, con un rendimiento del 60%. Una purificación posterior en la línea de vacío permite la obtención de borazol puro, con un rendimiento de 45-49%.

#### PARTE EXPERIMENTAL

##### Materiales:

Hidruro de litio: se utilizó el mismo material empleado en la preparación de borohidruro de litio, molido en atmósfera de nitrógeno hasta malla 200.

B-tricloroborazol: se utilizó un material preparado por el método descrito en el capítulo III, purificado por sublimación en alto vacío.

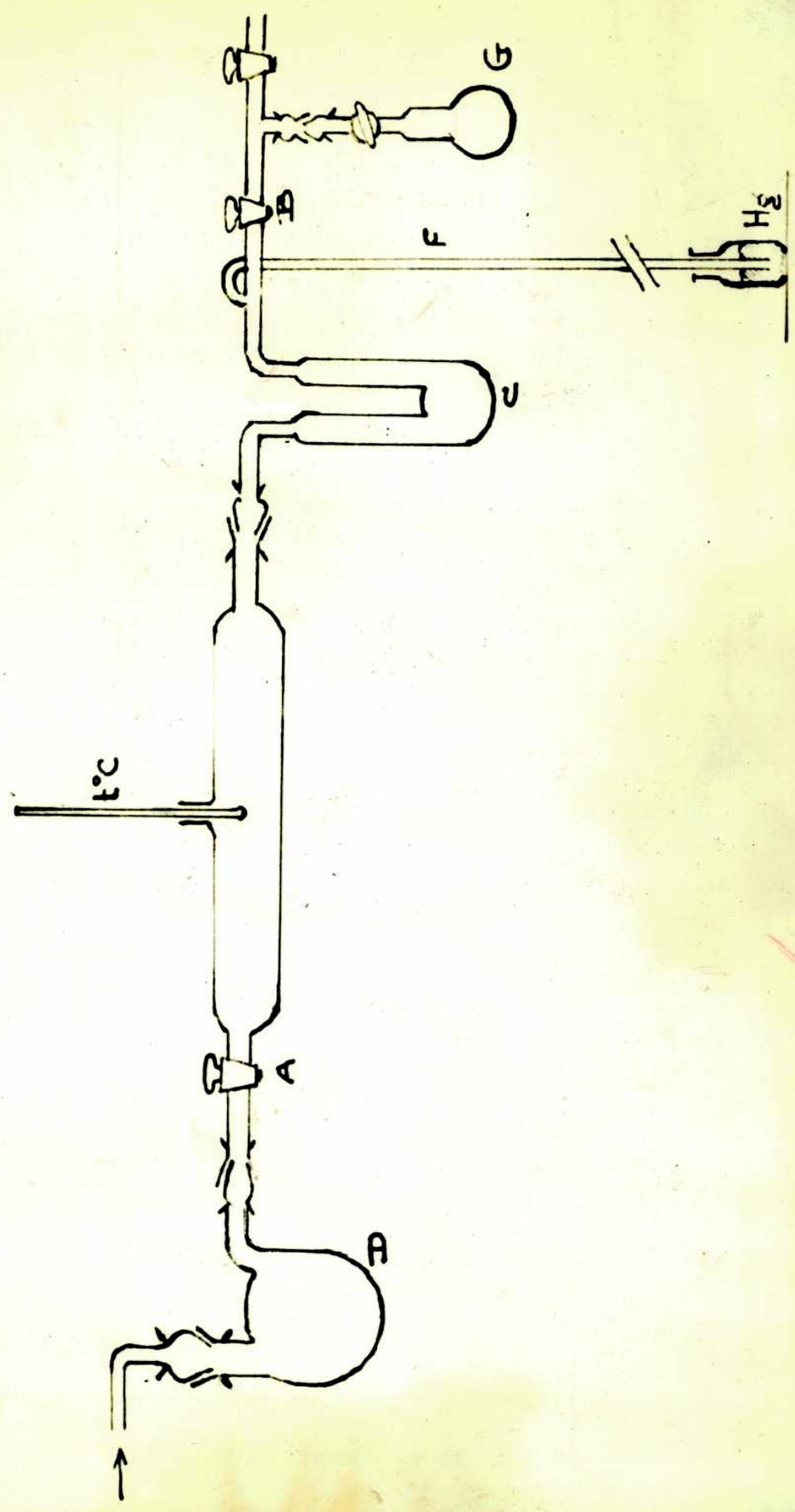
##### Activación del hidruro de litio:

En el horno horizontal del aparato de la figura 6, pág. 21, previamente purgado con nitrógeno libre de oxígeno, se colocan 12 grs. de hidruro de litio mezclados con 25 grs. de fibra de amianto lavado y calcinado. Se hace circular una corriente de hidrógeno y se calienta el horno durante 10 minutos a 100°C. Luego se interrumpe el paso de hidrógeno, se cierran las llaves A y B y se lleva la temperatura a 300°C, durante 2 horas, después de lo cual se interrumpe el calentamiento y, abriendo la llave A, se hace pasar hidrógeno durante el período de enfriamiento.

##### Reducción del B-tricloroborazol:

Se introducen 46 grs. de B-tricloroborazol en el balón D del aparato y se lo calienta a 100°C. Manteniendo el horno de reducción a 180°C, cargado con los 12 grs. de hidruro de litio activados según la forma antes descrita, se hace pasar hidrógeno a una velocidad tal que la operación finalice en 40-50 minutos, controlando la marcha de la misma por la cantidad de cloroborazol arrastrada desde D. Los productos volátiles condensables se redogen en la trampa C enfriada con aire líquido. Se obtiene 14,5 grs. de producto crudo. Un primer fraccionamiento a -90°C a la trampa G, da 14 grs, o sea un rendimiento de 58,8% de borazol libre de impurezas volátiles, pero con un 10%

FIGURA 6



de derivados clorados. Una serie de purificaciones en la línea de vacío permite la obtención de borazol puro.

El producto crudo aislado tiene una temperatura de fusión próxima a los  $-60\pm C$ , una tensión de vapor de 76 mm a  $0\pm C$ , y el 85% destila entre 50 y  $60\pm C$ .

Es bastante estable en vaso cerrado. En presencia de humedad se descompone rápidamente y reacciona vigorosamente con un exceso de agua, con desprendimiento de hidrógeno. Reduce en frío soluciones de  $MnO_4K$  y arde con llama verde azulada.

Análisis: Calculado para  $B_3N_3H_6$ : B, 40,7% ; N, 51,9%.

Hallado : B, 39,7" ; N, 50,5" ; Cl: 4,0%

--

#### Purificación en la línea de vacío:

Para purificar los materiales obtenidos en ésta parte del trabajo, como en las reacciones entre  $BF_4Li$ ,  $HLi$  y  $ClNH_4$ , se utilizó una línea de vacío construida en el Gabinete de vidrio de la Comisión Nacional de la Energía Atómica, cuyo esquema general reproduce la figura 7, pág. 23. El equipo de vacío consta de una bomba mecánica Leybold S2, y de una difusora de silicona, que permitió trabajar en muy alto vacío. Las trampas de condensación de los materiales puros están provistas de válvulas de Stock, con flotadores a mercurio, para evitar el contacto con lubricantes.

Para purificar el borazol obtenido por el método que nos ocupa, se conectó el balón G conteniendo el material, a la embocadura 1 de la línea, y enfriando con aire líquido, se procedió a evacuar la línea hasta obtener un vacío en todo el sistema de  $1,5 \text{ mm de Hg} \times 10^{-3}$ . Se cerró entonces la comunicación a la bomba de difusora y se enfriaron las trampas 2, 3 y 4 a  $-45$ ,  $-80$  y  $-185\pm C$  respectivamente.

Retirando el baño de aire líquido del balón 1, se comunicaron alternativamente con él las trampas a  $-185$ , a  $-80\pm$ , y a  $-45\pm C$ , procediendo en cada caso a una destilación cuidadosa, con una diferencia de presión de apenas 1mm sobre la presión inicial de equilibrio.

Por cada 14 grs de material introducidos en la línea, se obtuvo en los colectores:

1) Colector a  $-45\pm C$  : 3 grs

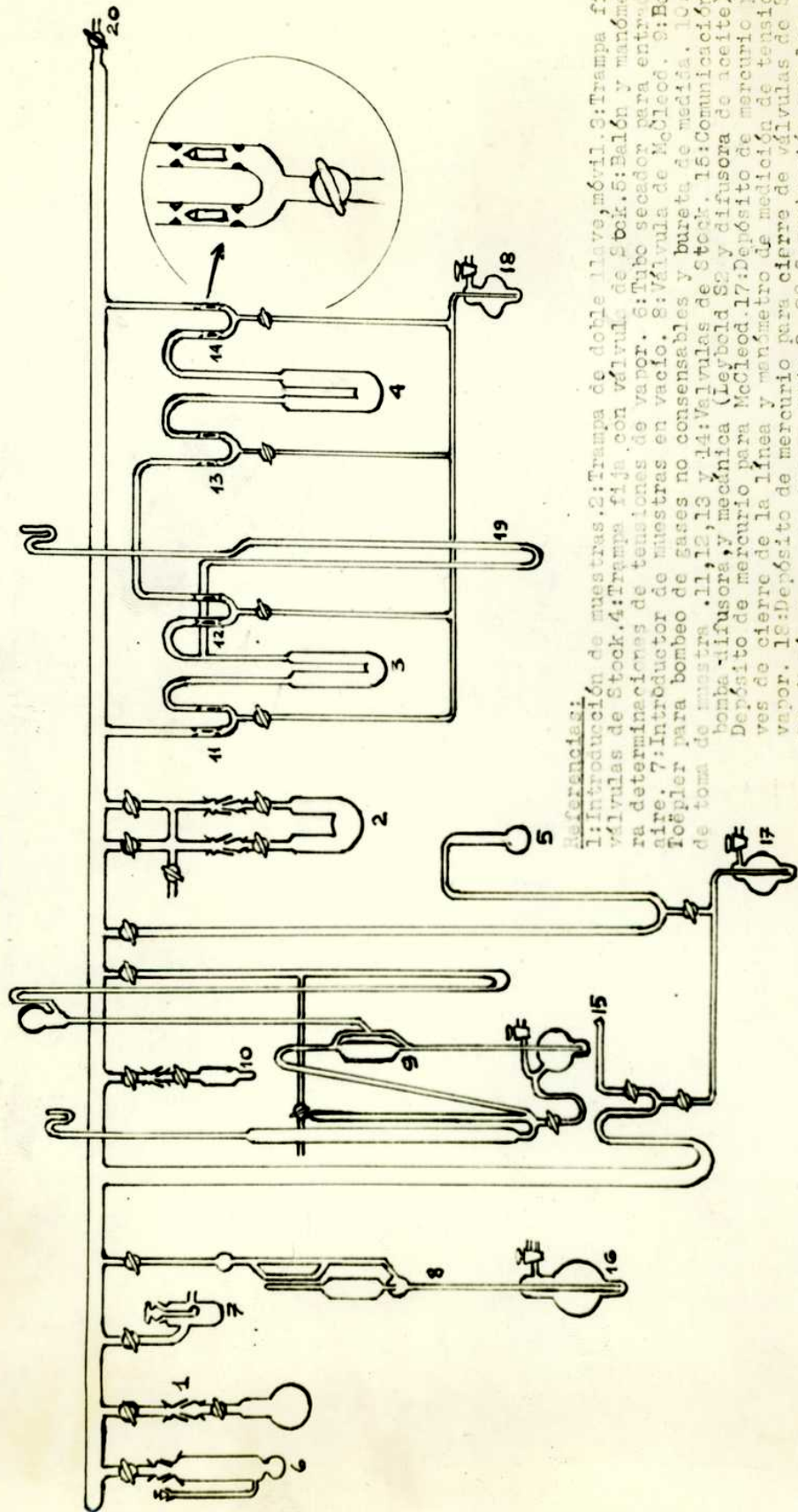
2) Colector a  $-80\pm C$  : 10,2"

3) Colector a  $-185$ " : 0,7"

#### Propiedades:

Colector 1: El material recogido era una masa amorfa, blanca, con inclusión de pequeños cristales. Temperatura de fusión próxima a los  $30\pm C$ . Humea fuertemente al aire húmedo y reacciona vigorosamente con un exceso de agua, con muy poco desprendimiento de hidrógeno.

FIGURA 7



Referencias:  
1: Introducción de muestras. 2: Trampa de doble llave móvil. 3: Trampa fija con válvulas de Stock. 4: Trampa fija con válvula de Stock. 5: Balón y manómetro para determinaciones de tensiones de vapor. 6: Tubo secador para entrada de aire. 7: Introducutor de muestras en vacío. 8: Válvula de McCleod. 9: Bomba de Toëpler para bombeo de gases no consensables y bureta de medida. 10: Balón de toma de muestra. 11, 12, 13 y 14: Válvulas de Stock. 15: Comunicación a la bomba difusora y mecánica (Leybold SG y difusora de aceite). 16: Depósito de mercurio para McCleod. 17: Depósito de mercurio para llaves de cierre de la línea y manómetro de medición de tensiones de vapor. 18: Depósito de mercurio para cierre de válvulas de Stock. 19: Manómetro para trampa fija. 20: Comunicación con los equipos de producción de borazol.

Análisis: B,23,00%; N,36,3%; Cl,40,3%

Todo indicaba que se trataba de una mezcla de borazol, monocloro y dicloroborazol, con fuerte predominio de éste último. No se realizó un fraccionamiento del material, ni reconocimiento individual de los componentes de la mezcla.

Colector 2: El material de éste colector era borazol prácticamente puro. Punto de fusión =  $-58 \pm C$ . Se presentó en forma de hermosas agujas de bordes cuadráticos al estado sólido. Las determinaciones de tensiones de vapor arrojaron los siguientes resultados:

$-31 \pm C = 12,6 \text{ mm}$

$0 \pm C = 85,2 \text{ "}$

$15 \pm C = 170,2 \text{ "}$

y se efectuaron en el dispositivo 5 de la línea de vacío.

Análisis: El análisis se efectuó después de una hidrólisis en tubo cerrado con  $SO_4H_2 N$ , durante 1 hora a  $150 \pm C$ .

Calculado para  $B_3N_3H_6$ : B,40,7% ; N,51,9%

Hallado : B,40,4% ; N,51,4% Cloro: Vestigios.

Se aplicó el método de dosaje de  $B_3N_3H_6$ , que mide la cantidad de hidrógeno desprendida con HCl concentrado.

Hidrógeno calculado: 7,53%; hidrógeno hallado: 7,34%

La presencia de vestigios de cloro se puede eliminar por una nueva rectificación, obteniendo borazol con una tensión de vapor a  $0 \pm C$  de 85,3 mm, y con un rendimiento del 49%.

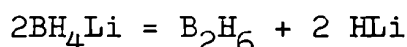
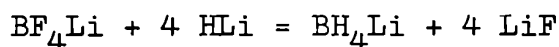
Colector 3: Estaba constituido el material recogido por mezclas de borazol, derivados clorados y un exceso de diborano. No se intentó la separación de los mismos, procediéndose solamente a su identificación.

Conclusiones: El método propuesto permite obtener borazol puro, por reducción del B-tricloroborazol con HLi activado, y con rendimientos variables entre 45 y 49%. Ofrece la ventaja de eliminar el uso de borohidruro y no se forman grandes cantidades de diborano; en los cuidados que debe tenerse en la rectificación en la línea de vacío para eliminar los productos clorados, estribaría su mayor dificultad.

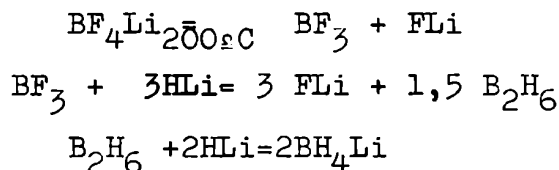
PREPARACION DE BORAZOL A PARTIR DE  $\text{BF}_4\text{Li}$ ,  $\text{ClNH}_4$  e  $\text{HLi}$

Teniendo presente la reacción utilizada por Schaeffer y colaboradores (3) descripta en el capítulo II, pág. 4, se trató de sustituir en la misma el borohidruro de litio, por una reacción que pudiera formarlo in situ, entre sustancias que no tuvieran acción sobre el borazol. Esto resulta imposible con las reacciones ya conocidas, todas las cuales se efectúan con materiales capaces de reaccionar con borazol, en especial a la temperatura del proceso.

Entre otros ensayos realizados, se comprobó cualitativamente que calentado hasta cerca de  $200^\circ\text{C}$  fluoborato de litio con hidruro de litio, podía aislarse del producto de la reacción una sustancia soluble en éter etílico, cuyo comportamiento químico era el de un borohidruro. Un calentamiento más intenso de la mezcla, daba lugar al desprendimiento de diborano. Ambas reacciones podrían interpretarse así:

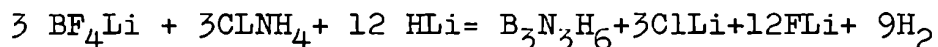


El probable mecanismo de formación de  $\text{BH}_4\text{Li}$  sería:



La formación de borohidruro a una temperatura inferior a la necesaria para la producción de borazol por la citada reacción de Schaeffer, hace posible un acoplamiento de las reacciones, especialmente si se tiene en cuenta que ninguna de las sustancias introducidas reacciona apreciablemente con el borazol a  $250^\circ\text{C}$ .

De ésta manera, la reacción queda planteada así:



Se efectuaron ensayos en distintos aparatos, adoptando finalmente el mismo descrito en el capítulo II, fig 5, utilizado por Schaeffer para preparar borazol con borohidruro de litio y cloruro de amonio.

Se realizaron experiencias modificando las proporciones de las sustancias reaccionantes y las temperaturas óptimas para la iniciación y mantenimiento de la reacción.

Los resultados obtenidos permiten asegurar que éste método ofrece, por su simplicidad, varias ventajas sobre el anterior. En la actualidad se estudia la reacción entre el  $\text{F}_4\text{BLi}$  y el  $\text{HLi}$ , puesto que la misma puede resultar un interesante camino para la preparación de  $\text{BH}_4\text{Li}$ , habiendo llegado hasta la fecha a la obtención de resultados promisorios.



PARTE EXPERIMENTAL:

Materiales:

Hidruro de litio: se utilizó el mismo material descrito anteriormente, molido a malla 200 en atmósfera de nitrógeno.

Cloruro de amonio: se utilizó cloruro de amonio puro secado a 180°C y molido a malla 200.

Fluoborato de litio: se lo preparó neutralizando una solución concentrada de ácido fluobórico con carbonato de litio. Una vez filtrado el exceso de carbonato de litio y algo de fluoruro de litio formado, se llevó a seco la solución en baño de maría, eliminando trazas de ácido bórico por lavado con alcohol absoluto. Finalmente se lo secó durante 3 horas a 100°C, a presión reducida. El análisis indicó un contenido en  $F_4BLi$  de 97,9%.

Preparación de borazol:

Se utilizó el mismo aparato descrito en el capítulo II, fig. 5 y en líneas generales, se procedió en la forma de aquel método.

En una operación típica se colocó en el balón 1, lleno de nitrógeno una mezcla de 14,1 grs de fluoborato de litio, 9,2 grs. de cloruro de amonio y 4,8 grs. de hidruro de litio, mezclados con 25 grs. de vidrio Pyrex triturado.

Acoplado el balón al aparato, se evacuó el mismo y se sumergieron las trampas 2 y 3 en aire líquido; se inició la operación calentando el balón a 290°C, y el cuello del mismo a 300°C. Iniciado el burbujeo de hidrógeno en la trampa de mercurio, bajó la temperatura en el bulbo del balón a 250°C, temperatura que se mantuvo durante la reacción. Al cabo de 2 horas cesó totalmente el burbujeo de hidrógeno, dando por finalizada la reacción. Se interrumpió el calentamiento y se evacuó lenta y cuidadosamente el aparato.

El material condensado en las trampas 2 y 3 se transfirió a -80°C al balón 4, eliminando de ésta manera 40 cc. de diborano, mientras quedaron retenidos en 4,1,95 grs. de borazol casi puro, con un rendimiento del 43% del teórico.

El borazol así obtenido, antes de purificar en la línea de vacío, tiene una tensión de vapor a 0°C = 85,2 mm y un punto de fusión de -58%. Análisis: Calculado: B, 40,7%; N, 51,9%. Hallado: B, 40,6%; N, 51,7%.

En ensayos realizados variando las condiciones operatorias y las proporciones de materiales reaccionantes, así como suprimiendo la carga de vidrio Pyrex molido, se obtuvieron los resultados que figuran en las tablas siguientes:

T <sub>2</sub> C Inicial	T <sub>2</sub> C final	ClNH <sub>4</sub>	BF <sub>4</sub> Li	HLi	Pyrex	Rendimiento % material
290	250	9,2g	14,1g	4,8g	25g	43
290	250	9,2	14,1	9,6	25	41,2
290	250	9,2	28,2	4,8	25	42
290	230	9,2	14,1	4,8	25	38
290	230	9,2	14,1	9,6	25	35
290	200	9,2	14,1	4,8	25	30,2

Utilizando una carga de 9,2g de cloruro de amonio, 14,1 de BF<sub>4</sub>Li y 4,8 grs. de HLi, y 250<sub>2</sub>C, se cambiaron los tiempos de calentamiento posterior al cese de burbujeo de hidrógeno y se modificó la carga de vidrio Pyrex, con los siguientes resultados:

Tiempo de calentamiento		Pyrex molido	Rendimiento %
Con burbujeo de H <sub>2</sub>	Posterior		
2 horas	1 hora	25 grs.	43
2 horas	2 "	25 "	42,4
2 "	3 "	30 "	42,2
2 "	2 "	40 "	43,2
2 "	1 "	5 "	18,0
2 "	1 "	0 "	9,1

De éstos resultados se deduce que influye considerablemente en el rendimiento la presencia de carga inerte, disminuyendo las posibilidades de empastamiento. El calentamiento prolongado después del cese del desprendimiento de hidrógeno no tiene influencia apreciable sobre el rendimiento, así como variaciones discretas de las sustancias reaccionantes con respecto al BF<sub>4</sub>Li.

#### Purificación en la línea de vacío:

Se acopló el balón 4 a la embocadura 1 de la línea de vacío ya descrita-fig.7- enfriando el mismo con aire líquido y llevando el sistema a una presión de  $1,5 \times 10^{-3}$  mm de Hg. Cerrada la comunicación a la bomba difusora, se llevó el contenido del balón a -80<sub>2</sub>C, bombeando el diborano residual con la bomba de vacío hasta recuperar el vacío inicial. La operación de bombeo debe efectuarse con mucho cuidado para evitar pérdidas de borazol así como el desarrollo de espuma. Se efectuó luego una destilación lenta y cuidadosa a la trampa 2, enfriada a -65<sub>2</sub>C, llevando lentamente a la temperatura ambiente el balón 1. El material condensado en 2 representa el 98% del material inicial, manteniéndose así los rendimientos iniciales en borazol.

#### Propiedades:

Se presenta en forma de un líquido transparente a la temperatura ambiente, incoloro, que solidifica a -58<sub>2</sub>C en forma de her-

mosos cristales en forma de agujas con bordes cuadráticos.

Punto de ebullición: 53±C.

Tensión de vapor a 0±C= 85,3 mm

Presenta comportamiento químico correspondiente a borazol puro.

Análisis: Calculado: B,40,7%;N,51,9%. Hallado: B,40,6%;N,51,8%.

Conclusiones:

El método propuesto permite la obtención de borazol puro, con rendimientos de alrededor de 45%, eliminando el uso de borohidruro de litio. La posibilidad de realizar la experiencia en aparatos a la presión atmosférica y en ausencia de diborano, permite su adopción como método regular de preparación en el laboratorio.

CAPITULO V:

ALGUNAS CONSTANTES FISICAS DEL BORAZOL  
Y ESTABILIDAD

Practicamente han sido determinadas gran parte de las constantes físicas del borazol, pero periódicamente aparecen rectificaciones de las mismas a medida que se perfeccionan los métodos de determinación, ya que se trata de un material muy sensible a la humedad que debe manipularse en sistemas cerrados y al vacío.

Para la determinación de densidad, punto de fusión, índice de refracción y tensiones de vapor, se han seguido fundamentalmente las indicaciones de L.E. Eddy y colaboradores (6).

Se prepara en éstos momentos el instrumental necesario para efectuar mediciones de viscosidad, y constante dieléctrica.

Densidad: Se hicieron determinaciones al vacío, con muestras obtenidas por el último de los procedimientos de obtención de borazol descriptos:

T±C	-35	-9,5	5	9	27	37	41
D	0,898	0,872	0,858	0,855	0,824	0,820	0,817

valores todos ligeramente superiores a los encontrados por Stock.

Punto de fusión: Como promedio de varias determinaciones resulta: 57,6±C

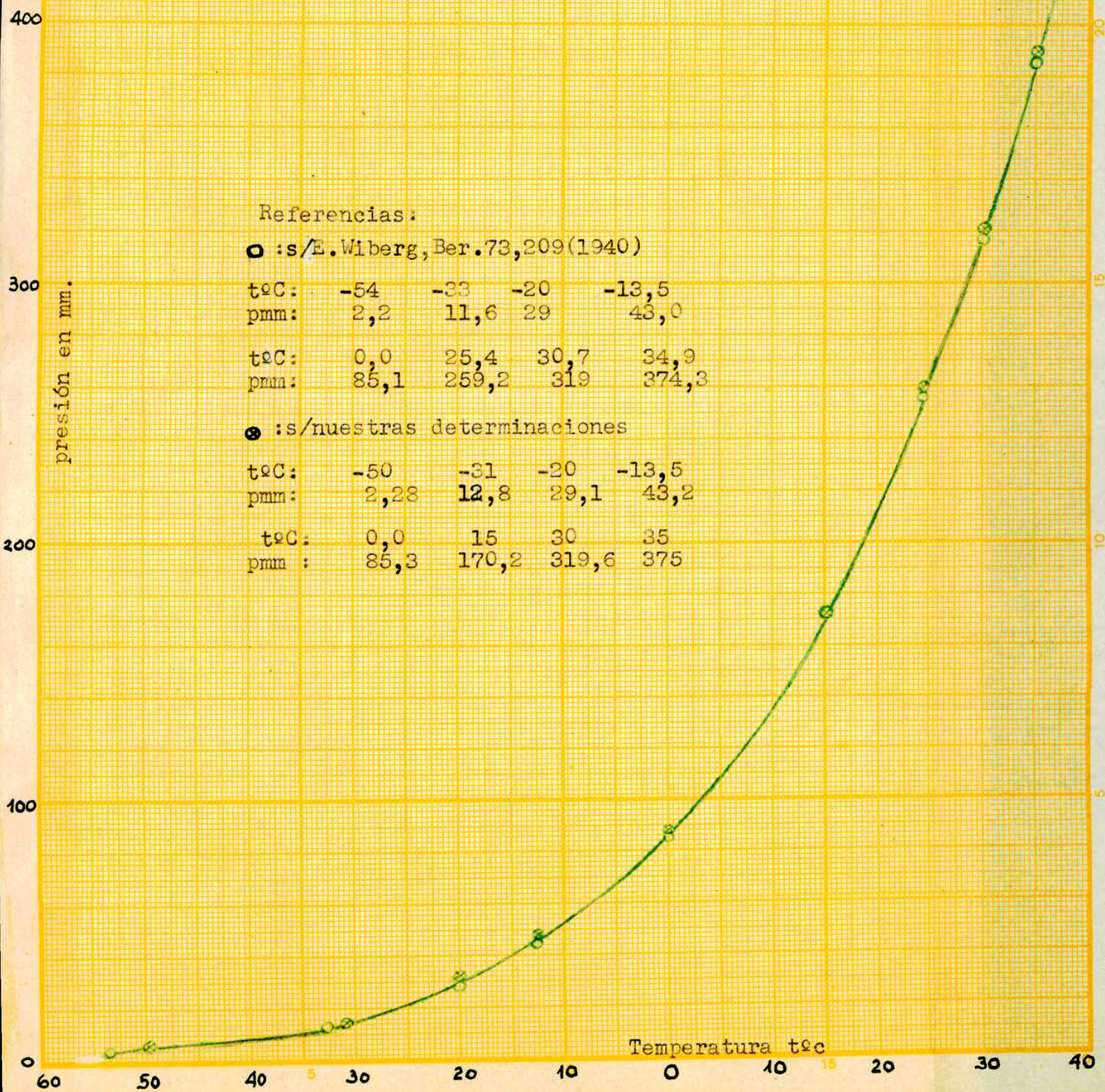
Índice de refracción:  $n^{20} = 1,3821$ .

Tensión de vapor:

Los valores hallados para la tensión de vapor a distintas temperatura figuran en el gráfico de la figura 8, pág.29 y resultan ligeramente superiores a los encontrados por Wiger en sus

FIGURA 8

Tensiones de vapor del borazol en función de la temperatura.-



Referencias:

○ :s/E.Wiberg, Ber.73,209(1940)

t°C:	-54	-33	-20	-13,5
pmm:	2,2	11,6	29	43,0

t°C:	0,0	25,4	30,7	34,9
pmm:	85,1	259,2	319	374,3

● :s/nuestras determinaciones

t°C:	-50	-31	-20	-13,5
pmm:	2,28	12,8	29,1	43,2

t°C:	0,0	15	30	35
pmm:	85,3	170,2	319,6	375

determinaciones (5), pero coinciden con los de Schlesinger y colaboradores (4).

ESTABILIDAD:

Este problema ha recibido preferente atención, especialmente en la actualidad, porque el uso del borazol en contadores de neutrones exige la máxima estabilidad posible.

Según las primeras observaciones de Stock, el borazol aislado por su método se conservaba sin descomposición por bastante tiempo. Observaciones posteriores demostraron que al estado gaseoso se conserva mucho tiempo sin alteración, pero al estado líquido se descompone el 10% por mes (3).

Sobre éste aspecto hemos observado dos hechos fundamentales:

1: La estabilidad aumenta con mayores grados de pureza del borazol. Un material puro, rectificado cuidadosamente varias veces en la línea de vacío, posee una estabilidad mayor que el material original.

2: La estabilidad aumenta en presencia de algunos solventes.

Se determinó la estabilidad midiendo la cantidad de hidrógeno formado en función del tiempo, a la temperatura ambiente.

En ésa forma se reunieron los siguientes datos:

Borazol con tensión de vapor de 85,3 mm a 0°C:

Muestra	Rectificaciones	Tiempo	cc H <sub>2</sub>	T	H <sub>2</sub>	T	H <sub>2</sub>
2,5 ml	1	30 días	0,04	40	0,08	45	0,12
"	"	60 "	0,40	65	0,72		
2,5 ml	2	30	0,00	40	0,02	45	0,05
"	"	60 "	0,10	65	0,15		
2,5 ml	4	30 "	0,00	40	0,00	45	0,00
"	"	60 "	0,00	65	0,00		

Borazol con solventes (mezclas 1:1) : Se utilizaron los solventes comunmente usados en escintiladores líquidos con los siguientes resultados:

Benceno-borazol	2,5 ml.	Tiempo	cc H <sub>2</sub>	T	H <sub>2</sub>	T	H <sub>2</sub>
		30 días	0,00	45	0,00	65	0,04
Tolueno-borazol	" "	30 "	0,00	45	0,00	65	0,00
Xileno-borazol	" "	30 "	0,00	45	0,00	65	0,01

---

Los resultados anteriores sugieren que la estabilidad del borazol depende en especial del grado de pureza del mismo.

Muestras muy puras conservadas en tubo cerrado en el laboratorio desde hace varios meses, no presentan alteración apreciable, y se realizan ensayos en éstos momentos sobre estabilidad a temperaturas superiores a la ambiente.

La estabilidad, como puede observarse, es mayor en presencia de los solventes ensayados, lo que facilita su aplicación al llenado de contadores de neutrones a escintilación.

----

CONCLUSIONES

Después de realizar una revista de los métodos conocidos para la preparación de borazol, y de aportar algunas conclusiones referentes a la preparación de intermediarios y de borazol por dichos métodos, se proponen:

- 1) Dos nuevos métodos de preparación aplicables a una producción regular en el laboratorio, sin los inconvenientes de la manipulación de diborano y de la obtención de borohidruro de litio.
- 2) Algunos criterios para el control <sup>de la</sup> estabilidad, problema muy importante en las aplicaciones del borazol.

Todas las investigaciones referentes a las aplicaciones del borazol, así como su comportamiento en contadores de neutrones, continúan en éstos momentos en el Departamento de Química de la Comisión Nacional de la Energía Atómica, y en sus resultados influirán seguramente las conclusiones aportadas por éste trabajo.

---oOo---



# FOENBA

## Bibliografía

- (1) Stock, A. y Pohland, E.,  
Borwasserstoff IX  $B_3N_3H_6$ ,  
 Ber., 59B-2215 (1926).
- (2) Schlesinger H.I., and Brown, H.C.,  
New Developments in the Chemistry of Diborane and the Borohydrides,  
 J. Am. Chem. Soc., 75, 186-224 (1953).
- (3) Schaeffer, G.W., Schaeffer, R. y Schlesinger H.I.,  
The Preparation of Borazole and its Reactions with Boron halides,  
 J. Am. Chem. Soc., 73, 1612 (1951).
- (4) Schaeffer, R., Steindler, M., Hohstedt, L., Smith, H.S., Eddy, L.B., and Schlesinger H.I.,  
Preparation of Borazole by the Reduction of Trichloroborazole,  
 J. Am. Chem. Soc., 76, 3303 (1954).
- (5) Wiberg, E., und Bolz, A.,  
Das "anorganische Benzol"  $B_3N_3H_6$ ,  
 Ber., 73, 209 (1940).
- (6) Eddy, L.E., Smith, S.H., Miller, R.R.,  
Some Physical Properties of borazole,  
 J. Am. Chem. Soc., 77, 2105 (1955).
- (7) Brown, C.A., and Lambengryler, J.A.,  
B-trichloroborazole,  
 J. Am. Chem. Soc. 77, 3699 (1955)
- (8) Rollier, M.A.,  
Struttura pseudo-bencenica dal borazolo,  
 Gazz. Chim. Ital. 81, 272 (1951)