

PENGQING HUAHEWU

硼氢化合物

郑学家 主编



化学工业出版社

硼氢化合物

郑学家 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书共分八章,其中包括:硼氢化合物发现发展简史,分类及命名;硼烷类硼氢化合物;硼氢化钠;另外还专门介绍了锂、钾、铯、镁、铟、钽及铀等 20 多个硼氢化物品种;在书中还简要介绍了硼氢化物的衍生物;为了查阅使用,在书中还介绍了硼氢化物如硼烷和硼的金属硼氢化物之分析检测方法,硼氢化物的物化数据以及硼氢化物的毒性、安全防护及工业卫生。本书适合从事无机硼、有机硼化合物研究的人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

硼氢化合物/郑学家主编. —北京:化学工业出版社,
2011.8

ISBN 978-7-122-11506-5

I. 硼… II. 郑… III. 硼烷类-化合物 IV. O613.8

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 107660 号

责任编辑:靳星瑞

文字编辑:糜家铃

责任校对:郑捷

装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 12 字数 214 千字 2011 年 10 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:78.00 元

版权所有 违者必究

前言

新中国成立初期，国内曾出版过《硼烷的制备》、《硼烷高能燃料》（编写和译文的合订本）以及《硼氢化物译丛》。

到目前国内还没有硼氢化物的专著。

编者曾经在 20 世纪 70 年代接受半导体元件生产急需之高纯度（纯度要求 99.99%）元素硼的课题任务，所采用的工艺路线是“硼烷型裂解法”。

而后，根据国内外对硼氢化物发展的需要，如国外某一个国家就需要硼氢化钠生产的专门方案，编者主持和亲身参加了编制工作，同时掌握已收集的一些硼氢化物的大量信息资料和相关数据。

为编写本书，编者一起对国内外该方面的信息进行了专门收集和查阅，可以说基本掌握了这个领域的发展动态和动向，为此而编写了本书。

本书共分八章，其中包括：硼氢化物发现发展简史、组成及命名、硼烷类化合物，这是一大类硼氢化合物；硼氢化钠，我们花了较大气力在该方面信息资料的收集和整理上，它是一个重要的硼氢化物；另外还专门介绍了锂、钾等七种常用的硼氢化物；同时还专门介绍了如镁、铯、铷、钡及铀等 13 个硼氢化物品种；我们还专门安排了一章大篇幅介绍了当前制（储）氢的研究、技术及发展前景；在书中还简要介绍了硼氢化物的衍生物；本着查阅实用方便的原则，我们在书中还介绍了硼氢化物（如硼烷和硼）的金属硼氢化物之分析检测方法。书中最后设置了三个附录。

由于硼氢化物在高新技术领域及当代工业中有着重要和广泛的应用，我们也在书中尽可能较全面地从产品的合成工艺以及它们的应用方面进行论述和介绍，使读者能够从中受益或者有所启迪。

本书由郑学家担任主编，乃学瑛、宋明志、王国胜、王延顺、姜英、杨惠

明、赵传立任副主编。

其他参编人员有：韦小茵、袁春华、刘吉平、吴清波、郑吉岩、陈新志、关玉姣、宋爽洁、朱成财、成雪清，最后由郑学家统编整理完成。

本书在编写出版过程中，得到化学工业出版社领导、编辑、中国化工学会无机酸碱专业委员会领导的大力支持和鼓励，我们向他们致以诚挚的谢意。

同时也对编写本书起到借鉴和参考作用的专著、论文和相关文献的作者们致以崇高的敬意！

尽管我们为编写本书做了很多努力，但书中可能还存在许多不足之处，敬请读者提出批评和宝贵意见。

编者

2011年4月

目录

第 一 章 硼氢化物概述

第一节 发现发展简史..... 1

第二节 产品组成、命名及分类..... 3

第 二 章 硼烷类化合物

第一节 硼烷概述..... 5

第二节 二硼烷..... 7

 一、特性..... 7

 二、制备..... 7

第三节 四硼烷..... 8

 一、特性..... 8

 二、制备..... 9

第四节 五硼烷 [9] 9

 一、特性..... 9

 二、制备 10

第五节 五硼烷 [11] 10

 一、特性 10

 二、制备 11

第六节 六硼烷	11
一、特性	11
二、制备	12
第七节 十硼烷	12
一、特性	12
二、制备	13
第八节 硼烷的应用	14
第九节 作为高能燃料的硼烷类硼氢化物的发展	15

第 ③ 章 硼氢化钠

第一节 概述	19
一、特性	19
二、制备	20
三、硼酸三甲酯-氢化钠制取硼氢化钠工艺	22
四、 MgH_2 与脱水硼砂室温下球磨反应合成硼氢化钠工艺	27
五、从偏硼酸钠制取硼氢化钠的循环工艺	32
六、硼砂法制取硼氢化钠——国外另一条硼氢化钠制取工艺	38
七、电化学法-电解法制取硼氢化钠	42
第二节 硼氢化钠发展前景	49

第 ④ 章 锂、钾、铝、铍、钙、铷及锌的金属硼氢化物

第一节 硼氢化锂、硼氢化钾与硼氢化铷	52
一、硼氢化锂	52
二、硼氢化钾	52
三、硼氢化铷	54
第二节 硼氢化铝	54
第三节 硼氢化铍	55
第四节 硼氢化钙	56
第五节 硼氢化锌	59

第 五 章 其他硼氢化物

第一节 硼氢化镁	60
第二节 硼氢化铯	66
第三节 硼氢化铟与硼氢化钡	67
第四节 硼氢化亚铜	68
一、特性与制备方法	68
二、硼氢化亚铜配合物	69
三、其他硼氢化亚铜配合物	70
第五节 钪基硼氢化物	71
一、钪基双金属硼氢化物	71
二、 $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{THF}$	73
第六节 硼氢化钛	73
第七节 硼氢化锆	75
一、特性	76
二、制备	77
三、用途	77
第八节 硼氢化铪	78
第九节 硼氢化钇	79
一、特性	79
二、制备	80
三、用途	81
第十节 硼氢化锰	81
一、特性	81
二、制备	83
三、用途	83
第十一节 硼氢化铷	84
一、特性	84
二、制备	86
三、用途	87
第十二节 硼氢化钽和硼氢化铁	87
一、硼氢化钽	87

二、硼氢化铁	88
--------------	----

第 六 章 硼氢化物制（储）氢

第一节 硼氢化物制（储）氢开发研究	89
一、硼氢化物热分解制氢的研究	91
二、硼氢化钠水解制/储氢的研究	93
三、硼氢化锂制/储氢的研究	111
四、硼氢化钾制/储氢的研究	112
第二节 硼氢化物水解制（储）氢技术	113
第三节 硼氢化物制（储）氢发展前景	123

第 七 章 硼氢化物的衍生物

第一节 乙硼（氢）胺	125
第二节 硼氢氮杂苯	125
第三节 硼氢化钠、锂的衍生物	126
第四节 手性硼试剂	128
第五节 烷基硼试剂	131
第六节 BH_3 的各种配位化合物	134
第七节 三烷基硼氢化锂	135

第 八 章 硼氢化物的产品分析测试方法

第一节 二硼烷的分析测试方法	136
第二节 硼氢化钠的分析测试方法	139
第三节 硼氢化钾的分析测试方法	142

附录

附录一 硼烷系列和几种金属硼氢化物的物理化学数据	146
--------------------------------	-----

附录二 主要金属硼氢化物——硼氢化钠制备所用主要原料..... 152

附录三 硼氢化物的毒性及工业卫生..... 158

参考文献

第一章

硼氢化物概述

第一节 发现发展简史

虽然远在 19 世纪末~20 世纪初就有化学家开始研究硼氢化合物，但一直到 1912 年，德国化学家 Stock 发明了在高真空中制备挥发物的技术，才制成了丁硼烷，接着得到一系列的硼烷。Stock 为硼烷化学的发展奠定了基础。他把 1933 年以前的研究成果都总结在一部书中，书名是“硼和硅的氢化物” (*Hydrides of Boron and Silicon*)。

硼烷在早期之所以引起兴趣，是由于它们具有特殊的物理化学性质，并且它们的化学结构给原子价学说带来了新的问题。因此，Stock 的研究工作在完成了一种制备方法之后，主要着重于硼烷的各种化学反应，涉及它们的化学结构式。

使用有机化合物的结构式无法圆满地解释硼烷的分子结构。乙硼烷 (B_2H_4) 只有 12 个价电子，而构成像有机乙烷那样的分子却需要 14 个价电子；换句话

说，乙硼烷不可能有 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{B}-\text{B}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 这样的结构式，其他硼烷的分子也不能用习惯的

结构式来表示。这给研究化学键的科学家们提出了需要解决的具有根本性质的问题。

从 20 世纪 30 年代初~40 年代末的这二十年时间，许多科学家，特别是物理化学家，利用各种不同的方法来研究硼烷的分子结构。他们使用的实验方法有 X 射线衍射、拉曼光谱、红外光谱、电子衍射等。从事这方面工作的科学家有前

苏联的 Hekpcob、美国的 Schlesinger Burg 及德国的 Mulliken 等人。硼烷分子的结构已经利用氢键理论得到解决。

在研究硼烷结构的同时，有许多无机化学家进行了硼烷化学反应的实验，得出不少新的衍生物。

尽管从 1912 年以后的三十多年时间中，硼烷在理论方面和化学反应方面有了很丰富的研究成果，但是制备方法却长期停留在产率低和难控制的实验室阶段。一直到第二次世界大战之后，由于铀的分离和高能燃料的需要，才使硼烷的制备方法得到迅速发展。从化学方面来说，硼烷的制备现已有六种不同方法；如果从原料和技术方面的差别来看，制备方法更有多种不同之处。

所谓硼的双氢化合物如硼氢化钠，它是个极为重要的金属硼氢化合物。

20 世纪 40 年代以来，硼氢化钠一直是制造二硼烷的重要原料，它又以当时作为火箭推进剂而著名。它是已经商品化的重要还原剂，多年来它的用途又逐渐扩大，如作为高效纸漂白剂等。

在第二次世界大战前，硼氢化物很少被人所知。如上所述，Stock 和他的同事们在 1920 年和 1930 年用酸解硼镁石的方法在实验室制成了大量二硼烷和毫克量级的高级硼烷和氯化物，向人们充分展示了一个化学上完整的新领域。由于军需的刺激，使通常需要花费几十年时间完成的计划大大提前了，而且把理论研究的时间压缩至几年。有的公司在 1950 年间向美国政府提供以吨计的高级硼烷。当时，这是一项被列入头等保密的计划。

硼烷用来作为高能燃料，液化硼烷不单单是用于装配在航空器上的空气吸入式发动机中，而且使用硼烷产生的能量大大超过烃类燃料。由于它具有较强的自然燃性和很强的毒性，还有其他技术上、经济上的原因，所以至今硼烷并未被投入军工生产。

不管包含的效果有多大，不管美国已经耗费的几亿美元的成本，硼烷带给商业上有价值的东西仍是支离破碎的。事实上除了少数情况例外，硼烷只能作为燃料和推进剂。即使毒性不能成为排除它作为民用燃料的原因，但成本也是很成问题的，它在经济效益上是不合理的。但是要排除两个例外情况：①把硼氢化合物作为还原剂使用；②把硼烷作为高温聚合的母体使用。

早在 1881 年，琼斯 (Jones) 等人发现在硼化镁 (Mg_3B_2) 和盐酸反应放出的气体中，有少量硼氢化合物存在，由于当时缺乏对潮气敏感和对氧敏感的物质进行分离和提纯的技术和设备，对硼氢化合物的研究因此受到了限制。直到 1921 年，主要由斯托克 (A. Stock) 建立了低温高真空分馏技术设备来分离和提纯这类化合物，这类化合物的研究才得到了发展。

四硼烷 (B_4H_{10}) 是第一个被发现的硼氢化合物，后来又发现了其他硼氢化

合物,近年来发现了新的高级硼烷。

由于硼氢化合物特殊的化学性质和特殊的化学结构,所以化学家们在原子价学说领域发现存在新的问题,但是直到1946年左右,这类化合物才找到了实际用途。近几年来硼氢化合物已投入工业生产,在高能燃料方面得到应用。

我国在20世纪60年代,武汉大学、中国科学院大连化学物理研究所研制成功硼烷化物及其衍生物,并成功地应用到国防工业中。70年代辽宁省化工研究院成功合成了硼烷,其裂解出的高纯度定形元素硼用到半导体的元件制造上。

本章所指的硼氢化合物包括两大类:硼烷类化合物和硼酸双氢化合物,这两方面的产品都是目前发展尖端技术所必需的。硼烷类化合物主要是充当高能量的燃料使用,硼酸双氢化合物除充当硼烷生产的原料外,在有机合成工业及军事上都有重要的用途。

美国三氯化硼的售价自1948年以来每年都有所下降,但对生产硼烷来说仍然不够理想,由上述原因看来,硼烷生产的关键是提高效率,以改善目前收率低的状态,这是今后硼烷生产研究需要着重进行的方向。

第二节 产品组成、命名及分类

由于硼氢化合物的分子式和碳氢化合物有相似之处,硼氢化合物一般称为“硼烷”,其英文名为Boranes。 BH_3 作为单体,事实上是不存在的,可是它有許多衍生物,仿照有机烷属化合物和其命名原则,我们称 BH_2 为甲硼烷,而具有 BH_4 这样的原子团且联系在金属原子上的化合物,如 NaBH_4 (硼氢化钠)、 LiBH_4 (硼氢化锂)等和硼烷有密切的关系。

在组成方面,如硼烷可用通式表示 B_nH_{n+4} ,式中 $n=2、5、6$ 或 10 及 B_mH_{m+6} ,式中 $m=4$ 或 5 。

本书将硼氢化合物分属三大类进行介绍。

第一类,硼烷类,包括二硼烷、四硼烷、五硼烷、六硼烷、十硼烷;

第二类,金属硼氢化合物,即所谓的双氢化合物,如硼氢化钠、硼氢化钾以及锂、铝、铍、钙、铷及锌的硼氢化合物等;

第三类,硼氢化合物的衍生物,这一类为硼氢化合物的有机化合物,如乙硼氨、硼氢氮杂苯、硼氢化钠(锂)的衍生物等。

虽然在20世纪初,德国科学家A. Stock运用当时最先进的高真空技术,弄清了挥发的、对空气十分敏感的、极毒的硼与氢化合物的基本组成是 B_nH_{n+4} 和 B_mH_{m+6} 。半个多世纪以后,经过无机、有机化学家们的共同努力,硼烷及其衍

生物化学逐渐发展起来。在实验室研究领域，主要有美国化学家 H. T. Schlesinger、A. B. Burg 和 H. C. Brown 对硼烷化学做出了杰出的贡献，但强大的推动力来自第二次世界大战后。早在 20 世纪 50 年代初，美国由于原子能工业的需要，试图通过 UBH_4 来分离铀同位素，因而大力促进了硼氢化合物的研究。接着，由于宇宙航行、火箭技术发展的需要，当时美国和苏联两个大国也曾投资上亿美元和等额卢布，在硼烷化学领域中从事高能燃料的探索研究。1957~1958 年，美国 Olin 公司建厂，配合空军、陆军的 HEF（高能燃料）工程生产基本的硼氢化合物 B_2H_6 、 B_5H_9 、 $B_{10}H_{14}$ ；同时，Callery 公司配合海军 ZIP 工程，也开始生产硼烷原料。然而在应用试验中遇到了一系列困难，如价值昂贵、毒性大以及燃烧难以完全等技术障碍，以致作为航空喷气燃料的添加剂、火箭推进剂的高能组分——硼基高能燃料难以实际使用。20 世纪 50 年代后，由于液体和固体推进剂化学的新成就、空气结构研究的新进展和发动机设计的迅速发展已经不依赖于“硼基高能燃料”而达到高能化学推进的目的，所以使它处于次要的地位。

在硼化合物的工业应用方面，仍以无机硼化合物，如硼砂、硼酸、硼酸钙、过硼酸钠、碱金属氢硼酸盐和二元硼化物等化工产品为主，而研究部门进行的基础和应用基础研究成果主要是在学科方面。在基础理论领域，1976 年 Lipscomb 和 1979 年 Brown 分别在化学结构和合成方面获得了诺贝尔奖。

在应用方面，它目前还属于高技术领域，它的特点是少而精。

碳硼烷类推进剂组可作高燃速调节剂，在高分子新材料方面可作为耐高温硅硼橡胶和含硼抗辐射材料。在生化药物方面，推进了治脑瘤的技术和发现了一些硼杂环药物。此外，在半导体工业中应用于硼源掺杂的新工艺，还有氮化硼等新工艺；硼烷类手性试剂在不对称合成和选择性还原方面也有其独特应用。

第二章

硼烷类化合物

第一节 硼烷概述

公认的并经研究的硼烷共有六种，它们的分子式是： B_2H_6 ， B_4H_{10} ， B_5H_9 ， B_5H_{11} ， B_6H_{10} ， $B_{10}H_{14}$ 。除了这六种硼烷之外， B_6H_{12} 一度被视为是存在的，后来未经证实。另外在质谱仪中曲线中发现有 B_9H_{13} 存在的迹象，可是却未能将它提取出来。Stock 等人曾得到过铬黄色的相对分子质量不明的 $(BH)_x$ 固体，但无法加以提纯。

这六种硼烷的分子式可以归为以下两类：



硼烷间除了具有互变性（见后述）外，还有如表 2-1 所示的几种反应。

表 2-1 硼烷的几种反应

反 应	说 明
$B_2H_6 + 3O_2 \longrightarrow B_2O_3 + 3H_2O$	氧化：极纯的硼烷在干燥空气或氧气中并不自燃，但是如有微量杂质存在，就可立即发生自燃现象。因此，在制备硼烷时，还是应当和空气隔绝。硼烷燃烧后的产物是氧化硼和水
$B_2H_6 + 6Cl_2 \longrightarrow 2BCl_3 + 6HCl$	卤化：二硼烷能和卤素发生反应，它和氯的反应很剧烈，生成氯化氢和三氯化硼
$B_2H_6 + BCl_3 \rightleftharpoons B_2H_5Br$	二硼烷和溴或碘反应能分别产生 B_2H_5Br 和 B_2H_5I 。 B_2H_5Cl 是极不稳定的

续表

反 应	说 明
$\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}_3\text{BO}_3 + 6\text{H}_2$	水解:各种硼烷水解反应的速度大不相同。二硼烷极易水解,戊硼烷和癸硼烷却只有加热后才逐渐水解。水解产物为硼酸及氢
$\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{RCH}=\text{CH}_2 \longrightarrow 2(\text{RCH}_2\text{CH}_2)_3\text{B}$ $\text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{100^\circ\text{C}} 2(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B} + 6\text{H}_2$	和有机物的反应:硼烷可以和多种有机化合物发生反应,如硼烷可以和不饱和烃发生剧烈的放热反应而产生许多高分子化合物,如果在液态空气的温度下冷却,反应可以有效地控制
$\text{B}_2\text{H}_6 + 4\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow 2\text{HB}(\text{OCH}_3)_2\text{B} + 4\text{H}_2$ $\text{B}_2\text{H}_6 + 4\text{CH}_3\text{COH} \longrightarrow 2\text{HB}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ $\text{B}_2\text{H}_6 + 4\text{CH}_3\text{COCH}_3 \longrightarrow 2\text{HB}[(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2]_2$ $\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \longrightarrow 2\text{HB}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	硼烷和醇类、醛类、酮类及酯类在低温时就可以发生反应
$\text{B}_3\text{H}_6 \cdot (\text{NH}_3)_2, \text{B}_4\text{H}_{10} \cdot (\text{NH}_3)_4, \text{B}_5\text{H}_9 \cdot (\text{NH}_3)_4, \text{B}_{10}\text{H}_{14} \cdot (\text{NH}_3)_6$ $\text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{CO} \rightleftharpoons 2\text{BH}_3\text{CO}(\text{羰基甲硼烷})$ $2\text{Na}^+ + [\text{B}_2\text{H}_6]^{2-}, 2\text{Na}^+ + [\text{B}_4\text{H}_{10}]^{2-}$ $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot [\text{NH}(\text{CH}_3)_2]_2, \text{B}_2\text{H}_6 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2 \text{ 等、}$ $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot [(\text{CH}_3)_2\text{O}]_2 \text{ (仅在低温下存在)}$	生成配位化合物的反应:硼烷很容易从具有孤对电子的化合物中接受两个电子而生成配位化合物,如同氨、CO、碱金属、有机胺和醚反应生成的硼烷的配位化合物

硼烷在制备方法上前后经历了早期的 19 世纪 50 年代阶段及其后期的新出现的制取方法阶段。中国科技情报所的文献指出早期的制备方法。

(1) 硼化镁法

这个方法在真空系统中制得纯 B_4H_{10} , 再由 B_4H_{10} 制得 B_2H_6 , 所以这是最早的一种制备方法。这个方法所用的原料是 B_2O_3 和极细的镁粉。将 B_2O_3 和镁粉加热后得出硼化镁 (Mg_3B_2), Mg_3B_2 加盐酸就生成微量的硼烷混合物, 可以用液态空气将其冷凝为液体。这种产品主要包括 B_2H_{10} 和 B_6H_{12} 。

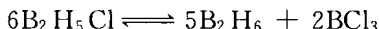
1912~1931 年期间, 硼化镁法是制备硼烷的唯一方法, 但这个方法的缺点很突出, 制备具有一定活性的 Mg_3B_2 需要相当复杂的过程, 产品的收率很低, 最早的结果还不够理论值的 1%, 163g 的 Mg_3B_2 仅得到气态 B_4H_{10} 120mL 和微量的己硼烷。后来利用磷酸使产率略有提高, 可是总收率还低于 11%。该方法还有一个缺点, 即所得产品的杂质很多, 提纯的手续十分繁杂。为了避免硅化合物这类难以分离的杂质, 曾经利用过硼化铍 Be_2B_3 来代替硼化镁, 但结果仍是缺点很多。

现在除了己硼烷 (B_6H_{12}) 有时还利用这一方法来制取外, 其他硼烷都已不再使用硼化镁法了。

(2) 放电法

这个方法比硼化镁法产率高且容易控制, 可以说在硼烷制备方面大大提高了。放电法和用氢气和氯化硼为原料, 进行反应的条件为: 把氯化硼 (BCl_3)

冷却到 -40°C ，通入纯氢气。将含有 BCl_3 蒸气的氢在 10mmHg ($1\text{mmHg} = 133.322\text{Pa}$) 压力下，经 $12\sim 15\text{kV}$ 电压的放电作用，气体中每 10g 分子氢含 1g 分子 BCl_3 。每通过一次放电作用，约有 30% 的 BCl_3 变成 $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ，而 $\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 极易达到下列平衡反应：



经过放电后的气体应立即加以冷凝。

硼烷在制造工艺方面的演变过程先后经历以下阶段。

20 世纪 50 年代后期研究出来的硼烷制备法，如果细加区别，可以说有好多种，大体上可以区分为四种。其中三种利用卤化硼为原料，一种用氧化硼为原料。还有金属还原干法和氢化金属还原法等发明的卤化硼醚溶液法及铝还原湿法，这中间以醚溶液法的研究最详细，得到了多方面的发展，事实上已成为工业上大规模制硼烷的方法。下面几种硼烷的合成工艺是徐文祥等人所论述和介绍的。

第二节 二 硼 烷

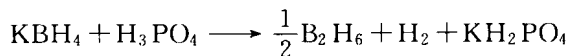
一、特性

二硼烷（也称为乙硼烷）分子式 B_2H_6 ，相对分子质量 27.688 。以上所述二硼烷有各种合成方法，又各有其特点。

二硼烷为无色气体，熔点为 -165.5°C ，沸点为 -92.5°C ，相对密度为 $0.477(-122^{\circ}\text{C})$ 及 $0.577(-183^{\circ}\text{C})$ ，遇水分解变成氢及硼酸。蒸气压为 $(3.00 \times 10^4 \pm 133)\text{Pa}(-111.6^{\circ}\text{C})$ 。红外光谱带为 $3670\text{cm}^{-1}(\text{w})$ 、 $2625\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 、 $2558\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 、 $2353\text{cm}^{-1}(\text{w})$ 、 $1853\text{cm}^{-1}(\text{m})$ 、 $1602\text{cm}^{-1}(\text{vs})$ 、 $1197\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 、 $1178\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 、 $1154\text{cm}^{-1}(\text{s})$ 、 $973\text{cm}^{-1}(\text{m} \cdot \text{sh})$ 。可以储存，但长期存放时可转变为氢及高级硼烷。

二、制备

这里介绍的是用硼氢化钾及磷酸制备的工艺：



如图 2-1 所示，在一个 50mL 的双口烧瓶中，放入一个高效磁性搅拌棒，一个口安装肘形加料管，另一个口连接与真空系统相连的四个串联的 U 形管捕集器，用以从中取出反应生成物。为了观察反应期间的气体压力，最好安装水银压