

И. Г. РЫСС и М. М. СЛУЦКАЯ

О РАВНОВЕСИИ ГИДРОЛИЗА ТЕТРАФТОРОБОРНОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 3 III 1947)

Блюм, Лискомб, Дженкс и Бейли⁽¹⁾ отметили невозможность титрования кислотности тетрафтороборатных растворов, служащих для свинцевания. Позднее Блюм и Гаринг⁽²⁾ отметили безуспешность попыток титрования HBF_4 , так как результаты титрования зависят от разбавления и длительности стояния растворов после разбавления. Керн и Джонс⁽³⁾ также указали на невозможность точного титрования HBF_4 . Они ошибочно считали, что им удастся при титровании щелочью разложить первоначально образующийся в начале титрования NaBF_4 .

Травер и Малапрад⁽⁴⁾ провели несколько отрывочных опытов, показавших, что HBF_4 частично превращается в другую кислоту, анион которой легко разлагается щелочью (ион BF_4^- разлагается щелочью чрезвычайно медленно). Равновесное содержание HBF_4 уменьшается с понижением концентрации раствора. Равновесие может быть достигнуто и со стороны смесей $4\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$.

Ранее нами⁽⁵⁾ было показано, что равновесие гидролиза BF_4^- передается уравнением



для которого

$$\lg K = -\frac{707}{T} - 0,25, \quad \Delta H = 3,23 \text{ ккал}, \quad \Delta F_{298}^\circ = 3,57 \text{ ккал}. \quad (2)$$

Естественно предположить, что в растворах HBF_4 наблюдается то же равновесие, возможно, осложненное наличием и других равновесий, при наличии избытка H_3BO_3 .

Материалы. Химически чистая плавиковая кислота содержала 39,15% HF и 0,2% H_2SiF_6 ; серная кислота в ней не могла быть обнаружена.

Дважды перекристаллизованная борная кислота была нейтральна по метилоранжу. Содержание H_3BO_3 в ней, определенное титрованием 0,1N NaOH в присутствии инвертированного сахара и фенолфталеина, равнялось 100%.

0,1N NaOH , приготовленный из металлического натрия, хранился в опарафиненной бутылки.

Проведение опытов и их результаты. Растворы различной концентрации, но обладающие постоянным соотношением $\frac{\text{HF}}{\text{H}_3\text{BO}_3} \cong 4$, были получены разбавлением исходного раствора, содержавшего 8 мол. HF и 2 мол. H_3BO_3 на 1000 г воды*.

* Образование воды при взаимодействии HF и H_3BO_3 не учитывалось ввиду зависимости выхода BF_4^- от концентрации.

Растворы, сохранявшиеся в опарафиненных колбах при комнатной температуре (11—18°), анализировались через 72 часа и повторно через 504 часа. В шести растворах, полученных смешением разбавленных растворов HF и H₃BO₃, проанализированных через 72 часа после окончания измерения скорости образования HBF₄ при 30°*, отношение $\frac{HF}{H_3BO_3}$ могло несколько отличаться от отношения в остальной серии опытов.

К анализируемой пробе раствора прибавлялся незначительный

Таблица 1

Влияние начальной концентрации на равновесие гидролиза HBF₄ при 11—18°

Начальная концентрация HF мол/1000 г H ₂ O	Выход в долях от стехиометрически возможного					K·10 ³
	через 72 часа	через 504 часа	Остаток от измерен. скорости образования HBF ₄	По Траверу и Малапрад (4)		
				из HBF ₄	из H ₃ BO ₃ +4HF	
8,00	0,927	0,918	—	—	—	11,5; 14,6
5,00	0,923	0,919	—	—	—	8,0; 8,9
3,00	0,919	0,919	—	—	—	5,4; 5,4
2,00	0,911	0,911	—	—	—	4,3; 4,3
1,50	0,905	—	—	—	—	3,7
1,236	—	0,899	—	—	—	3,5
0,856	—	—	—	0,886	—	3,1
0,800	0,885	—	—	—	—	3,0
0,600	0,870	0,869	—	—	—	2,9; 3,0
0,480	—	—	—	—	0,85	3,2
0,428	—	—	—	0,886	—	2,2
0,400	0,855	0,853	—	—	—	2,5; 2,5
0,300	0,842	0,840	—	—	—	2,2; 2,3
0,263	—	—	0,847	—	—	1,9
0,268	—	—	0,822	—	—	2,7
0,210	0,813	—	—	—	—	2,2
0,1388	—	—	0,728	—	—	2,2
0,1388	—	—	0,765	—	—	2,5
0,1200	—	—	—	—	0,735	2,9
0,1030	0,748	0,757	—	—	—	2,1; 2,0
0,0788	—	—	0,690	—	—	2,7
0,0788	—	—	0,690	—	—	2,7
0,0600	—	—	—	—	0,55	5,5

избыток щелочи, оттитровывавшейся после прибавления инвертированного сахара. По убыли титруемой кислотности вычислялся выход BF₄ в долях от стехиометрически возможного**.

Данные опытов приведены в табл. 1, где приведены и результаты, вычисленные из опытов Траверы и Малапрад. Все результаты укладываются на общую кривую.

Гидроксофтороборная кислота (или, что то же самое, моногидрат фтористого бора) [BF₃OH]H является сильной кислотой⁽⁵⁾, значительно более сильной, чем плавиковая кислота. Поэтому уравнения (1) и (2) должны описывать условия равновесия и в этом случае. Диссоциация HF в растворах должна быть значительно подавлена — и расчеты и опыт показывают, что концентрация F⁻ весьма низка.

* Неопубликованные измерения. Растворы перед анализом равновесного состава имели температуру 15—20°.

** При образовании 1 г иона BF₄⁻ связывается 4 г-экв. кислоты.

Идеальная константа равновесия реакции может быть выражена уравнением

$$K = \frac{M_0}{4} \frac{(1-\varphi)^2}{\varphi}, \quad (3)$$

где M_0 — начальная молярность HF; φ — выход BF_4' в долях от стехиометрически возможного.

Вычисленные значения K также приведены в табл. 1. Они близки к найденным при изучении гидролиза растворов KBF_4 ($2,2$ — $2,8 \cdot 10^{-3}$ при 20 — 25°)⁽⁵⁾. Систематический рост константы в области высоких концентраций связан, возможно, не только с прогрессирующим отклонением от идеальных законов, но и с неполной диссоциацией $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Предположение о том, что $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ является слабой кислотой, приводило бы к схеме равновесия гидролиза:



$$K = \frac{1-\varphi}{\varphi} \neq f(M_0), \quad (4)$$

Таблица 2

Влияние температуры на выход HBF_4 в смеси $0,0788 M$ по HF и $0,0197 M$ по H_3BO_3

Температура, °C	Выход	$K \cdot 10^3$
20,0	0,690	2,7
60,75	0,614	4,8
90,0	0,55	7,3

что явно противоречит опыту. Не удовлетворяет опыту и предположение об образовании более чем одной молекулы HF.

Для выяснения влияния температуры смесь HF и H_3BO_3 ($M_0 = 0,0788$) выдерживалась в резиновых колбах при $60,7$ и 90° . Анализ проб, отбравшихся через определенные промежутки времени, показал, что состояние равновесия практически достигалось при $60,7^\circ$ в течение 100 мин., а при 90° — в течение 15 мин. Приведенные в табл. 2 результаты указывают, что при повышенных температурах равновесие соответствует схеме (1) — (2).

В растворах „тетрафтороборной кислоты“ наряду с H^+ и практически не титрующимся щелочью BF_4' присутствуют значительные количества легко разлагаемого щелочью BF_3OH и HF, приводящих к невозможности алкалометрического титрования „ HBF_4 “. Разбавление раствора и повышение температуры увеличивает степень гидролиза BF_4' и соответственно повышает расход щелочи.

Отмеченное Блюмом и Гарингом⁽²⁾ влияние длительности стояния растворов после разбавления объясняется медленностью разложения BF_4' в растворе⁽⁶⁾, несмотря на каталитическое действие H^+ ⁽⁷⁾. Отмеченная Керном и Джонсом⁽³⁾ вторая ступень титрования „ HBF_4 “ соответствует разложению $\text{BF}_3\text{OH}'$, а не разложению NaBF_4 , как они ошибочно полагали.

Днепропетровский металлургический институт им. И. В. Сталина,
г. Днепропетровск

Поступило
3 III 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Blum, F. Liscomb, Z. Jencks, W. E. Bailey, Trans. Am. Electrochem. Soc., 36, 243 (1917). ² W. Blum, H. E. Haring, ibid., 40, 287 (1921). ³ E. Kern, T. Jones, ibid., 57, 273 (1930). ⁴ A. Travers, L. Malaprade, Bull. Soc. Chim., 47, 778 (1930). ⁵ И. Г. Рысс, ДАН, 52, 421 (1946). ⁶ И. Г. Рысс и М. М. Слуцкая, Бюлл. Всесоюзн. хим. об-ва им. Менделеева, № 9, 37 (1940). ⁷ И. Г. Рысс, Зав. лаборат., 651 (1946); ЖОХ, 16, 531 (1946).