

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<sup>(1)</sup> отметили невозможность титрования кислотности тетрафтороборатных растворов, служащих для свинцевания. Позднее Блюм и Гаринг<sup>(2)</sup> отметили безуспешность попыток титрования  $\text{HBF}_4$ , так как результаты титрования зависят от разбавления и длительности стояния растворов после разбавления. Керн и Джонс<sup>(3)</sup> также указали на невозможность точного титрования  $\text{HBF}_4$ . Они ошибочно считали, что им удастся при титровании щелочью разложить первоначально образующийся в начале титрования  $\text{NaBF}_4$ .

Травер и Малапрад<sup>(4)</sup> провели несколько отрывочных опытов, показавших, что  $\text{HBF}_4$  частично превращается в другую кислоту, анион которой легко разлагается щелочью (ион  $\text{BF}_4^-$  разлагается щелочью чрезвычайно медленно). Равновесное содержание  $\text{HBF}_4$  уменьшается с понижением концентрации раствора. Равновесие может быть достигнуто и со стороны смесей  $4\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$ .

Ранее нами<sup>(5)</sup> было показано, что равновесие гидролиза  $\text{BF}_4^-$  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  $\text{HBF}_4$  наблюдается то же равновесие, возможно, осложненное наличием и других равновесий, при наличии избытка  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

**Материалы.** Химически чистая плавиковая кислота содержала 39,15%  $\text{HF}$  и 0,2%  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ; серная кислота в ней не могла быть обнаружена.

Дважды перекристаллизованная борная кислота была нейтральна по метилоранжу. Содержание  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в ней, определенное титрованием 0,1N  $\text{NaOH}$  в присутствии инвертированного сахара и фенолфталеина, равнялось 100%.

0,1N  $\text{NaOH}$ , 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.  $\text{HF}$  и 2 мол.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  на 1000 г воды\*.

\* Образование воды при взаимодействии  $\text{HF}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  не учитывалось ввиду зависимости выхода  $\text{BF}_4^-$  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 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, проанализированных через 72 часа после окончания измерения скорости образования HBF<sub>4</sub> 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 HBF<sub>4</sub> при 11—18°

Начальная концентрация HF мол/1000 г H <sub>2</sub> O	Выход в долях от стехиометрически возможного					K·10 <sup>3</sup>
	через 72 часа	через 504 часа	Остаток от измерен. скорости образования HBF <sub>4</sub>	По Траверу и Малапрад (4)		
				из HBF <sub>4</sub>	из H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> +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 BF<sub>4</sub> 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) [BF<sub>3</sub>OH]H является сильной кислотой<sup>(5)</sup>, 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<sup>-</sup> весьма низка.

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

\*\* При образовании 1 г иона BF<sub>4</sub> 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;  $\varphi$  — выход  $\text{BF}_4'$  в долях от стехиометрически возможного.

Вычисленные значения  $K$  также приведены в табл. 1. Они близки к найденным при изучении гидролиза растворов  $\text{KBF}_4$  ( $2,2$ — $2,8 \cdot 10^{-3}$  при  $20$ — $25^\circ$ )<sup>(5)</sup>. 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  $\text{HBF}_4$  в смеси  $0,0788 M$  по HF и  $0,0197 M$  по  $\text{H}_3\text{BO}_3$

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  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $M_0 = 0,0788$ ) выдерживалась в резиновых колбах при  $60,7$  и  $90^\circ$ . Анализ проб, отбравшихся через определенные промежутки времени, показал, что состояние равновесия практически достигалось при  $60,7^\circ$  в течение 100 мин., а при  $90^\circ$  — 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  $\text{H}^+$  и практически не титрующимся щелочью  $\text{BF}_4'$  присутствуют значительные количества легко разлагаемого щелочью  $\text{BF}_3\text{OH}$  и HF, приводящих к невозможности алкалометрического титрования „ $\text{HBF}_4$ “. Разбавление раствора и повышение температуры увеличивает степень гидролиза  $\text{BF}_4'$  и соответственно повышает расход щелочи.

Отмеченное Блюмом и Гарингом<sup>(2)</sup> влияние длительности стояния растворов после разбавления объясняется медленностью разложения  $\text{BF}_4'$  в растворе<sup>(6)</sup>, несмотря на каталитическое действие  $\text{H}^+$ <sup>(7)</sup>. Отмеченная Керном и Джонсом<sup>(3)</sup> вторая ступень титрования „ $\text{HBF}_4$ “ соответствует разложению  $\text{BF}_3\text{OH}'$ , а не разложению  $\text{NaBF}_4$ , как они ошибочно полагали.

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

Поступило  
3 III 1947

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

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