

И. Г. РЫСС, М. М. СЛУЦКАЯ и Б. С. ВИТУХНОВСКАЯ

РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ ФТОРИСТЫЙ НАТРИЙ — БУРА — ВОДА ПРИ 25°

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 15 III 1951)

Вопрос о наличии комплексных соединений растворимых нормальных фторидов и боратов до настоящего времени остается спорным.

Берцелиус (1) описал получение двойных соединений $\text{NaBO}_2 \cdot 3\text{NaF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ испарением растворов фтористого натрия и метабората натрия и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 12\text{NaF} \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ * испарением фтористого натрия и буры. А. Базаров (2) повторно получил первое вещество. Так как состав его изменялся при фракционированном выщелачивании и кристаллизации, Базаров считал это вещество смесью.

Этот довод нельзя считать решающим, так как изменение состава может наблюдаться и при инконгруентном растворении соединения.

Уверенный вывод о наличии или отсутствии комплексных или двойных соединений фтористого натрия и буры может быть сделан в результате изучения совместной растворимости этих веществ.

Ниже излагаются результаты изучения этой системы при 25°.

Материалы. Фтористый натрий готовился путем прибавления к химически чистой плавиковой кислоте 95% от теоретически необходимого количества соды, отсасывания осадка и прокаливания его при 600—700° для разрушения возможных примесей NaHF_2 и Na_2SiF_6 . Все операции велись в платиновой посуде.

Продукт был нейтрален по фенолфталеину, не содержал нерастворимого остатка, Cl^- и SO_4^{2-} . При выпаривании с серной кислотой получались теоретические количества сульфата натрия. Химически чистая бура очищалась по указаниям И. Кольтгофа (3).

Метод анализа. Было установлено, что определение фтора в смесях как в виде фтористого кальция (по Берцелиусу), так и в виде фторохлорида свинца (по Штарку) дает сильно колеблющиеся значения. Ввиду этого анализируемые смеси подкислялись для перевода фтора в ион тетрафторбората, после чего фтор осаждался в виде CaF_2 методом, разработанным одним из нас (4).

Предварительная проверка на смесях фтористого натрия и борной кислоты известного состава показала, что этот способ дает воспроизводимые и достаточно точные результаты.

Содержание буры в смесях определялось титрованием щелочью после прибавления хлористого кальция (для осаждения иона фтора), инвертированного сахара и фенолфталеина. Было найдено, что в смесях не образуются нерастворимые щелочью комплексы.

* Или смеси первого вещества с $6\text{NaF} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Термостат. Проведение опытов. Температура термостата автоматически регулировалась с точностью $\pm 0,05^\circ$. Широкие пробирки с растворами, насыщавшимися осадками, укреплялись в раме, вращавшейся в термостате вокруг горизонтальной оси. Вращение пробирок «через голову» обеспечивало интенсивное размешивание их содержимого.

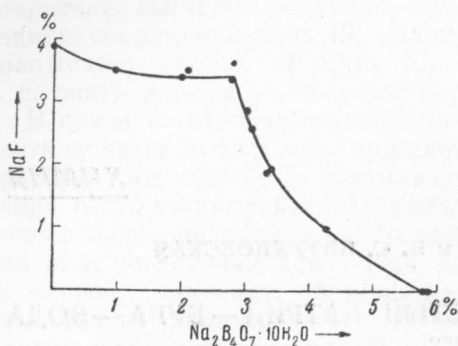


Рис. 1

Пробы растворов отсасывались через нуч-фильтр, погруженный вместе с приемником в тот же термостат. Составы твердых фаз контролировались методом остатков. У части полученных растворов была определена их плотность. Определение велось с помощью пикнометров.

Результаты измерений (см. табл. 1 и рис. 1). Найденная нами растворимость фтористого натрия в воде несколько меньше общепринятых значений этой величины. Если верны литературные данные и мы, несмотря на большую длительность насыщения, не достигали равновесия, то, возможно, соответственно преуменьшены и найденные нами величины растворимости фтористого натрия в растворах буры.

Однако общий характер этой ветви кривой — незначительное снижение растворимости фтористого натрия в присутствии буры — соответствует теоретическим закономерностям.

Так как величина растворимости чистого фтористого натрия в воде не представляла для нас существенного интереса, то этот вопрос нами не исследовался подробнее.

Растворимость буры в воде, определенная нами, превосходно совпала с литературными данными (5). Введение фтористого натрия существенно снижает растворимость буры так, как это обычно наблюдается у тернарных электролитов.

Наши измерения показывают, что нет признаков образования комплексного соединения в растворе, так как при этом должны были бы

Таблица 1

Равновесие в системе фтористый натрий—бура—вода при 25°

Состав раствора в %		d_{25}^{25}	Донная фаза
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	NaF		
—	3,75		NaF
—	3,83		"
0,98	3,48	1,046	"
2,00	3,37		"
2,08	3,43	1,050	"
2,79	4,35	1,054	NaF + Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O
2,77	3,37	1,054	"
2,80	3,58		"
3,02	2,84	1,046	Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O
3,12	2,56		"
3,35	1,87		"
3,39	1,91	1,040	"
4,27	0,99		"
5,81	—		"
5,84	—		"

повыситься аналитически определяемые содержания бора и фтора в растворах. В диаграмме растворимости нет участка, соответствующего образованию новой твердой фазы (двойного или комплексного соединения).

Следует признать, что фтористый натрий и бура не образуют соединений, по крайней мере при 25°.

Днепропетровский металлургический институт
им. И. В. Сталина

Поступило
4 I 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Berzelius, Pogg. Ann., **58**, 503 (1843). ² А. Базаров, Бер., **7**, 1121 (1874). ³ И. Кольтгоф, Объемный анализ, **2**, 1932. ⁴ И. Г. Рысс, Зав. лабор., **16**, 651 (1946). ⁵ U. Sborgi e E. Hallichi, Gazz. chem. Ital., **54**, 263 (1924); H. Menzel, Zs. anorg. allg. Chem., **166**, 71 (1927).