

И. Г. РЫСС и А. Г. ЭЛЬКЕНБАРД

К ТЕРМОХИМИИ ФТОРО-БОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 22 V 1953)

В течение последних лет И. Г. Рыссом были синтезированы представители неизвестных ранее классов фторо-борных комплексов: KBF_3OH ⁽¹⁾ и $\text{K}_2\text{B}_3\text{F}_4\text{O}_3\text{OH}$ ⁽²⁾. И. Г. Рысс и М. М. Слуцкая ⁽³⁾ синтезировали и гидроксотрифтороборат натрия. В настоящей работе дана термохимическая характеристика этих соединений.

Измерения были проведены в обычном калориметре с изотермической оболочкой и посеребренным калориметрическим стаканом. Отсчеты изменения температур производились по градуированному метастатическому термометру на 5° с помощью отсчетной трубы. Определение «водяного числа» калориметра и теплоемкости растворов производилось электрическим методом. Сопротивление константанового нагревателя, впаянного в тонкостенную стеклянную спираль, было определено с помощью образцовой катушки сопротивлений на 10 ом и потенциометра ППТВ. Перепад напряжения на нагревателе во время определения теплоемкости также определялся потенциометром ППТВ.

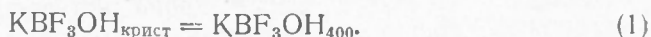
Температура комнаты, в которой производились измерения, менялась в различные дни. Перед каждым опытом температура воды в оболочке выравнивалась с комнатной; так как оболочка была достаточно хорошо теплоизолирована, то изменения ее температуры во время опыта были пренебрежимо малы. Поправки на тепловой обмен калориметрического стакана с оболочкой не превышали 4—5%. К сожалению, мы были вынуждены измерять тепловые эффекты процессов при разных температурах ($21,5$ — 26°), но вряд ли температурные коэффициенты тепловых эффектов настолько значительны, чтобы это могло иметь существенное значение.

Результаты измерений

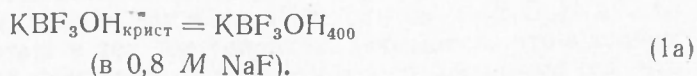
Были измерены теплоты растворения 0,05 моля KBF_3OH и 0,025 моля $\text{K}_2\text{B}_3\text{F}_4\text{O}_3\text{OH}$ в 20 мол. воды, а также в 0,8 M растворах NaF содержащих то же количество воды. Введение NaF способствует частичному подавлению гидролиза комплексов. Замещение гидроксила на фтор в $\text{BF}_3\text{OH}'$ в этих условиях не происходит ^(2,3); вероятно, то же относится и к $\text{B}_3\text{F}_4\text{O}_3\text{OH}''$. Гидролиз солей мог бы быть подавлен в большей степени введением борной кислоты или HF , но присутствие этих веществ могло вызвать неконтролируемые реакции.

Были измерены также теплоты разложения тех же количеств солей стехиометрически необходимыми количествами щелочи. Так как растворы борной кислоты и фтористого натрия химически взаимодействуют ^(2,4), то были измерены и теплоты смешения этих веществ при концентрациях, соответствующих образующимся при разложении солей щелочью.

Ниже приведены результаты измерений в термохимической шкале, $Q = -\Delta H$.



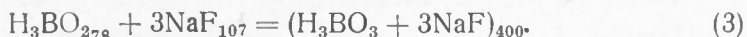
При 25,5° $Q_1 = -7,28; -7,22$ ккал; среднее $-7,25$ ккал / моль.



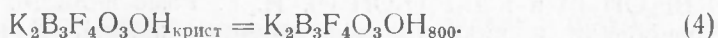
При 25,5° $Q_{1a} = -7,18$ ккал / моль.



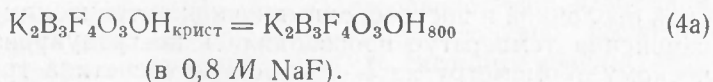
$Q_2 = 12,46$ ккал (25°) и $12,61$ ккал (26°); среднее $12,53$ ккал / моль.



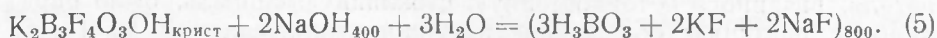
При 25° $Q_3 = 0,284$ ккал.



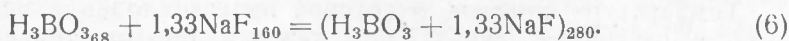
$Q_4 = -19,38$ (21,5°) и $-18,63$ (23,6°); среднее $-19,0$ ккал / моль.



$Q_{4a} = -16,77$ (23,5°) и $-17,03$ (22,5°); среднее $-16,9$ ккал / моль.



При 25° $Q_5 = 0,487$ и $0,535$ ккал; среднее $0,51$ ккал.



При 25° $Q_6 = 0,38$ ккал.

Нижний индекс при формулах указывает, как обычно принято, число молей воды на моль вещества.

Обсуждение результатов

Уравнения (3) и (6) показывают, что даже в разбавленных растворах наблюдается экзотермическое взаимодействие растворов фтористого натрия и борной кислоты. Химический характер его еще не изучен, поэтому в уравнениях конечное состояние обозначается включением формул этих веществ в общие скобки. Те же процессы должны наблюдаться и в реакциях (2) и, соответственно, (5), увеличивая общее количество выделенного тепла.

Комбинируя уравнения (1), (2) и (3), находим для



$$Q_7 = Q_1 + Q_3 - Q_2 = 19,50 \text{ ккал.}$$

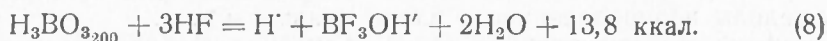
$\text{KBF}_3\text{OH}_{400}$ в этом уравнении не представлен в ионном виде, так как ион $\text{BF}_3\text{OH}'$ подвержен гидролизу, степень которого неизвестна; вряд ли она значительна, как указывает и малое различие теплот процессов (1) и (1a).

Томсен⁽⁵⁾ определил теплоту смещения раствора $\text{H}_3\text{BO}_{3200}$ с разными количествами плавиковой кислоты. Во всех случаях 1 грамм-атом бора приходился после смещения реагентов на 600 мол. воды.

Томсен нашел, что в зависимости от молярного отношения $\text{HF} / \text{H}_3\text{BO}_3 = n$ выделяются следующие количества тепла:

n	1	2	3*	4	6	кал/моль H_3BO_3
Q	4566	9300	13732	14740	14568	
Q'	4566	4650	4578	3685	2428	кал/моль HF

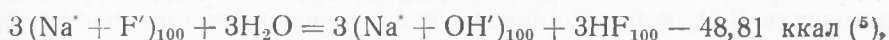
Так как количество тепла, выделяемого на каждый моль HF , пропорционально количеству HF до $n = 3$, и так как образование BF_4^- в разбавленных растворах H_3BO_3 и HF является медленным процессом (6), И. Г. Рысс (7) принял, что измеренная Томсеном теплота реакции соответствует процессу



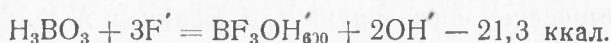
Если сложить уравнение (8) с



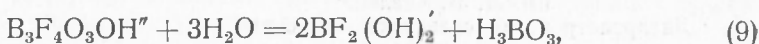
и



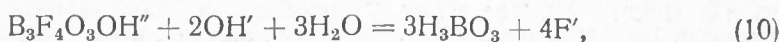
то получим



Эта величина на 1,8 ккал отличается от найденной нами Q_7 . Различие может быть вызвано меньшей степенью гидролиза BF_3OH^- в опытах Томсена (в кислой среде); возможно, играет роль и неполнота диссоциации $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{BF}_3\text{OH}^- + \text{H}^+$. Бесспорно, данные Томсена не относятся к образованию HBF_4 , как принято в термодимических справочниках. Скорее можно предположить, что при $n = 3$ процесс не проходил полностью до образования H^+ и BF_3OH^- , а часть реагентов осталась в виде HF и $\text{BF}_2(\text{OH})_2$. Более полная реакция образования HBF_3OH могла наблюдаться при $n = 4$ и 6; теплота реакции (8) может быть принята за 14,65 ккал (среднее из найденных для $n = 4$ и 6). Сравнение теплот процессов (4) и (4а) показывает, что введение F^- частично подавляет гидролиз $\text{B}_3\text{F}_4\text{O}_3\text{OH}''$, протекающий эндотермически. Вероятно, первая стадия гидролиза протекает по уравнению



осложняемому дальнейшим гидролизом $\text{BF}_2(\text{OH})_2$. Высокая концентрация F^- может существенно подавить вторую стадию гидролиза, но не гидролиз по уравнению (9), тем более, что F^- связывает борную кислоту. Поэтому вычисляемая комбинированием уравнений (4а), (5) и (6) теплота разложения $\text{B}_3\text{F}_4\text{O}_3\text{OH}''$ щелочью



$$Q_{10} = -3Q_6 + Q_{4a} - Q_5 + X = 16,42 + X,$$

где X — теплота, поглощаемая при гидролизе в 0,8 М NaF .

Комбинирование уравнений (2), (3), (5) и (6) приводит к



$$Q_{11} = 3(Q_2 - Q_3 + Q_6) - Q_5 = 37,2 \text{ ккал.}$$

* В т. 1, стр. 231, Томсен привел несколько более низкую величину — 12816 кал (опыт № 454).

Выделение тепла на 1 моль щелочи (9,3 ккал) больше, чем при полном разложении KBF_3OH . В связи с этим вероятно, что разложение KBF_3OH щелочью в концентрированном растворе проходит ступенчато.

Вычисление стандартных теплот образования кристаллических гидроксогидрофторбората и тетрафторотрибората калия затруднено наличием противоречий в термохимии соединений бора. Так, для теплоты образования стекловидной окиси бора за последние 15 лет предлагались величины от 281 до 349 ккал/моль. Это вызывает значительную неопределенность и в теплотах образования ряда других соединений бора, термохимически связанных с B_2O_3 ; для кристаллической H_3BO_3 пределы неопределенности вдвое меньше и т. п.

А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов⁽⁸⁾, исходя из открытого А. Ф. Капустинским⁽⁹⁾ правила термохимической логарифмики, считают наиболее достоверной величиной теплоты образования кристаллического B_2O_3 341 ± 3 ккал/моль.

До получения вполне достоверных опытных данных о теплоте образования B_2O_3 нецелесообразно вводить изменения в теплоты образования других соединений бора. Целесообразно опираться в расчетах на величины, приведенные в наиболее подробном и распространенном термохимическом справочнике Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинского⁽¹⁰⁾. В этом случае вычисления дают следующие величины теплот образования: $\text{KBF}_3\text{OH}_{\text{крист}} + 419,3$ ккал/моль, $\text{K}_2\text{B}_3\text{F}_4\text{O}_3\text{OH}_{\text{крист}} + 857,7$ ккал/моль.

Нужно оговорить, что производимые с помощью справочника⁽¹⁰⁾ расчеты теплот реакций с участием B_2O_3 и BF_3 приводят к ошибочным результатам, так как, к сожалению, приведенные в справочнике теплоты образования этих веществ не согласованы с приведенными в том же справочнике теплотами образования других соединений бора.

Изменение принятой в справочнике⁽¹⁰⁾ теплоты образования растворенной борной кислоты приведет к такому же изменению теплоты образования KBF_3OH и утроенному изменению теплоты образования $\text{K}_2\text{B}_3\text{F}_4\text{O}_3\text{OH}$.

Днепропетровский металлургический институт
им. И. В. Сталина

Поступило
3 I 1953

Днепропетровский сельскохозяйственный
институт

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ И. Г. Рысс, ДАН, 54, 327 (1946). ² И. Г. Рысс, М. М. Слуцкая, Изв. Сектора платины, 26, 216 (1951). ³ И. Г. Рысс, М. М. Слуцкая, ЖОХ, 22, 41 (1952). ⁴ И. Г. Рысс, М. М. Слуцкая, Б. С. Витухновская, ЖПХ, 25, 148 (1952). ⁵ J. Thomsen, Thermochem. Untersuch., Leipzig, 1, 1882; 2, 1882; Systemat. Durchführ. thermochem. Untersuch., Stuttgart, 1906. ⁶ И. Г. Рысс, ЖОХ, 19, 1836 (1949). ⁷ И. Г. Рысс, ДАН, 52, 421 (1946). ⁸ А. Ф. Капустинский, О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, 218 (1952). ⁹ А. Ф. Капустинский, там же, 568, 581 (1948). ¹⁰ Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и сотр., Термические константы неорганических веществ, изд. АН СССР, 1949.