

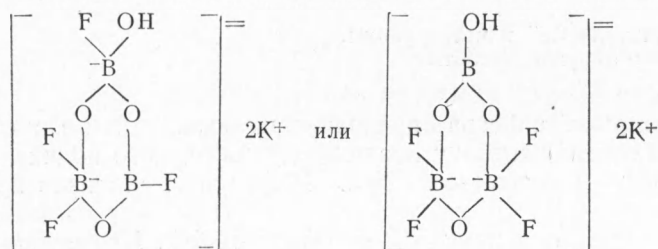
И. Г. РЫСС

ТРИМЕРНЫЕ ДИФТОРООРТОБОРАТЫ НАТРИЯ И КАЛИЯ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 26 III 1954)

Давно высказывавшиеся ⁽¹⁾ предположения об образовании мало устойчивой при обычной температуре и летучей при нагревании фторокиси бора $B_3O_3F_3$ недавно подтверждены ⁽²⁾. Это соединение, повидимому, содержит характерное для химии бора шестичленное борокислородное кольцо и может рассматриваться как замещенный фтором бороксол $B_3O_3H_3$.

Первое комплексное соединение, являющееся производным фторозамещенного бороксола, было получено автором ⁽³⁾ еще в 1950 г. Вероятное строение его изображается формулами:



Это соединение было условно названо тетрафторотриборатом калия.

Можно ожидать, что в результате координирования фторо- или гидроксозамещенным бороксолом разного числа ионов фтора удастся получить и ряд других циклических комплексов. Одно из подобных соединений описано ниже.

Синтез $Na_3B_3O_3F_6$. К 0,2 моля борной кислоты, растертым с 21 мл воды, было прибавлено при размешивании 0,2 моля $NaHF_2$. Произошло эндотермичное (температура упала от 23 до 13°) почти полное растворение осадков. Вязкий маслянистый раствор отфильтровывался чрезвычайно трудно, так как фильтр закристаллизовывался. При прибавлении равного объема спирта к фильтрату сперва произошло разделение на два слоя, через некоторое время нижний слой закристаллизовался. Осадок являлся сферолитами — агрегатами мельчайших анизотропных кристаллов. Он был промыт небольшим количеством холодной воды, спиртом и эфиром. Состав этого образца (образец А) описан ниже.

При повторении опыта в аналогичных условиях был получен образец В.

Образец С был получен в сходных условиях, но на 0,2 моля H_3BO_3 было взято 75 мл воды. Этим была исключена кристаллизация на фильтре. При прибавлении равного объема спирта к фильтрату выделилось незначительное количество фтористого натрия. После отделения его и прибавления к фильтрату половинного объема спирта выделилась маслянистая жидкость, закристаллизовавшаяся через некоторое время.

0,1 М раствор соли имеет рН 5,42. При прибавлении избытка Ca^{++} рас-

твор приобретает резко кислую по метилоранжу реакцию и может быть оттитрован подобно гидроксогидрофторборатам или тетрафтороборату. Вторичное титрование щелочью после введения фенолфталеина и инвертированного сахара позволяет определить содержание бора.

Содержание натрия определялось выпариванием навески соли в платиновом тигле с несколькими каплями 40 % HF, сушением при 140—150° и взвешиванием в виде NaBF_4 . Этот метод более быстр и удобен, чем обычно применяемое удаление бора и взвешивание в виде Na_2SO_4 . Точность его была доказана проверкой на образцах х. ч. буры и KBF_3OH ; при переводе взвешенных тетрафтороборатов в сульфаты происходило теоретическое изменение веса осадков.

Таблица 1

Образцы	Найдено в %		Для NaOBF_2 или $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ вычислено в %		NaOH в мэкв на 1 г соли при титровании			
	Na	F	Na	F	найденно		для NaOBF_2 или $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ вычислено	
					I**	II*	I*	II**
A	26,08; 26,01	43,25	26,19	43,27	11,22	11,50	11,387	11,387
B	26,02; 26,28	42,40			10,92	11,28		
C	26,08; 26,20	43,52			10,70	11,38		

* В присутствии Ca^{++} и метилоранжа.

** Титрование борной кислоты.

Общее содержание фтора определялось осаждением в виде CaF_2 по описанному ранее (4) способу после предварительного подкисления навески небольшим количеством HCl. Результаты анализов приведены в табл. 1.

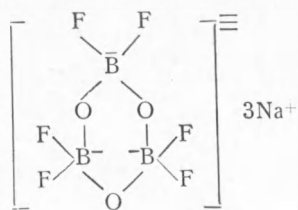
Растворимость соли при 15,0° близка к 19,5%. Насыщенный раствор имеет плотность около 1,2 г/мл и весьма вязок. Последнее позволяет полагать, что в растворе происходит полимеризация вещества. При испарении капли насыщенного раствора образуется стекловидная масса, кристаллизующаяся в сферолиты через длительный промежуток времени.

Вопрос о том, является ли соль мономером или тримером, вряд ли может быть решен, исходя из криоскопических измерений: $\text{Na}_3[\text{B}_2\text{O}_3\text{F}_6]$ или 3NaOBF_2 при полной диссоциации на ионы образуют 4 или, соответственно, 6 ионов; так как в разбавленных растворах возможен гидролиз анионов, а в концентрированных растворах значительны отклонения от идеальных растворов и возможны процессы полимеризации, то ожидаемое различие температур замерзания еще снижается.

Более надежные результаты может дать измерение высаливающего влияния Na^+ , которое должно быть значительно более резко выражено для $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$. Растворимость соли в 4,16 M NaJ при 15° оказалась равной 0,06 моля $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ на 1000 г воды. Если исходить из законов идеальных растворов, то растворимость NaOBF_2 должна была бы равняться 1,44 моля/1000 г воды (или, в пересчете на $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$, 0,48 моля/1000 г воды); вычисленная для $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ растворимость должна равняться 0,2 моля/1000 г воды.

То, что растворимость соли даже ниже вычисленной для тримера, связано с тем, что коэффициент активности NaJ уже в 3,5 M NaJ превышает единицу и что, напротив, истинное значение произведения растворимости $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ меньше вычисленного из растворимости как вследствие отклонения от законов идеальных растворов, так и вследствие полимеризации анионов в насыщенном растворе.

Бесспорно, что соль не является мономером; вероятнее всего, это тример, структура которого может быть выражена как



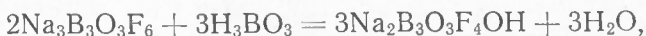
Интересно, что при попытках проведения реакции двойного обмена насыщенного раствора $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ с насыщенным водным раствором KJ выделяется не ожидаемый осадок $\text{K}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$, а осадок $\text{K}_2[\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_4\text{OH}]$.

Если в насыщенный раствор $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ ввести избыток KJ, отфильтровать осадок $\text{K}_2\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_4\text{OH}$ и высолить маточник спиртом, то выделяется осадок, близкий по составу к $\text{K}_3[\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6]$.

Любопытно, что после смешения NaHF_2 и H_3BO_3 в отношениях, соответствующих уравнению реакции



из раствора удалось выделить борную кислоту и $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$, но не $\text{Na}_2\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_4\text{OH}$. Точно так же при растворении $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$ и борной кислоты в количествах, соответствующих реакции



из раствора удалось выделить только исходные компоненты.

Вопрос о том, почему анион $\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6'''$ легче выделяется в виде натриевой соли, а $\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_4\text{OH}''$ — в виде калиевой, заслуживает дальнейшего выяснения.

Днепропетровский
металлургический институт
им. И. В. Сталина

Поступило
3 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ O. Ruff, A. Braidà et al., Zs. anorg. allg. Chem., **206**, 59 (1932); F. Baumgarten, W. Bruns, Ber., **72B**, 1753 (1939). ² J. Goubeau, H. Keller, Zs. anorg. allg. Chem., **267**, 1 (1951). ³ И. Г. Рысс, М. М. Слущкая, Изв. сектора платины, **26**, 216 (1951). ⁴ И. Г. Рысс, Зав. лаб., **16**, 1651 (1946).