Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 6

ХИМИЯ

Г. М. ПАНЧЕНКОВ, В. М. МОИСЕЕВ и Ю. А. ЛЕБЕДЕВ

О РАЗЛОЖЕНИИ ФТОРОБОРАТОВ АРИЛДИАЗОНИЯ КАК МЕТОДЕ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ФТОРИСТОГО БОРА

(Представлено академиком А. В. Топчиевым 25 IX 1954)

Известно, что почти все методы получения фтористого бора дают загрязненный газ, причем главное загрязнение — фтористый кремний — удалить очень трудно. В литературе описан лишь один метод получения чистого фтористого бора: термическое разложение фторобораторов арилдиазония по реакции

$$ArN_2BF_4 \rightarrow ArF + N_2 + BF_3. \qquad (1)$$

По данным ряда авторов ([1–4]) полученный таким способом фтористый бор разбавлен только азотом и после отделения от последнего столь чист, что может быть использован для определения его физических констант. Однако эти данные нельзя считать достоверными, так как авторы, использовавшие фтористый бор, полученный разложением фторобораторов арилдиазония, либо вовсе не производили определения чистоты этого газа ([3]), либо считали его чистым лишь на основании косвенных признаков ([4]).

В нашей работе было произведено масс-спектрометрическое определение содержания фтористого кремния во фтористом боре, полученном разложением фторобората фенилдиазония по реакции

$$C_6H_5N_2BF_4 \xrightarrow{\sim 120^\circ} C_6H_5F + N_2 + BF_3. \qquad (2)$$

Фтороборат фенилдиазония готовился диазотированием свежеперегнанного технического анилина азотистокислым натрием и осаждением полученного раствора фторобораторатом аммония. Осажденная соль была промыта дестиллированной водой, спиртом и эфиром и высушена в вакууме.

Разложение соли производилось в стеклянной колбе, которая осторожно нагревалась коптящим пламенем газовой горелки. Смесь фторбензола, азота и фтористого бора разделялась при помощи двух серий ловушек, одна из которых охлаждалась смесью сухого льда с ацетоном, а другая — жидким азотом; ловушки можно было откачивать масляным форвакуумным насосом.

Содержание фтористого кремния во фтористом боре определялось на масс-спектрометре сравнением высот пиков ионов $B^{11}F_2^+$ ($M = 49$) и $Si^{28}F_3^+$ ($M = 85$) при неизменном ионизирующем напряжении. Для разных образцов фтористого бора, но полученных одним и тем же методом, отношение высот этих пиков колебалось довольно сильно, однако порядок величины этого отношения сохранялся. Для фтористого бора, полученного из фторобората фенилдиазония по реакции (2), при ионизирующем напряжении, равном 100 в, отношение

$$f_{100\text{ в}} = \frac{\text{высота } B^{11}F_2^+}{\text{высота } Si^{28}F_3^+} \qquad (3)$$

колебалось от 95 до 60; среднее его значение было равно 80. Для фтористого бора, полученного из фторобората калия (последний же получен из технических борной и плавиковой кислот и азотнокислого калия чистого) по реакции

$$6\,KBF_4 + B_2O_3 + 6H_2SO_4 \rightarrow 8BF_3 + 6KHSO_4 + 3H_2O, \qquad (4)$$

$f_{100\,в}$ колеблется от $^1/_3$ до $^1/_5$, а для фтористого бора, полученного из фторобората аммония по реакции (4) с NH_4BF_4 вместо KBF_4, $f_{100\,в}$ колеблется от 14 до 3.

Между молярными концентрациями фтористого бора и фтористого кремния в газовой смеси, подаваемой в масс-спектрометр, и высотой пиков $B^{11}F_2^+$ и $Si^{28}F_3^+$ существует соотношение

$$l = \frac{[BF_3]}{[SiF_4[} = K_V \frac{\text{высота } B^{11}F_2^+}{\text{высота } Si^{28}F_3^+} = K_V f_V, \qquad (5)$$

где при постоянном ионизирующем напряжении K_V — константа, которую мы называем относительным сечением ионизации фтористого бора и фтористого кремния в ионном источнике масс-спектрометра. Очевидно, для определения этой константы нужно знать: 1) отношение концентраций BF_3 и SiF_4 в анализируемом образце; 2) отношение высот пиков $B^{11}F_2^+$ и $Si^{28}F_3^+$ в этом же образце.

Последнее отношение непосредственно измеряется на масс-спектрометре, первое же отношение в анализируемых смесях мы решили иметь заранее известным. Для этого мы изготовили две газовые смеси, вводя в предварительно эвакуированный стеклянный сосуд сперва фтористый кремний до давления m (мм рт. ст.), а затем смесь газов, полученных по реакции (2) и пропущенных сквозь ловушки, охлаждаемые смесью сухого льда с ацетоном; в результате полное давление в сосуде становилось равным n мм рт. ст.

Фтористый кремний готовился по реакции

$$SiO_2 + 2CaF_2 + 4H_2SO_4 \rightarrow SiF_4 + 2Ca(HSO_4)_2 + 2H_2O \qquad (6)$$

и тоже очищался пропусканием сквозь ловушки, охлаждаемые смесью сухого льда с ацетоном. Полученные смеси анализировались затем на масс-спектрометре.

Для первой из наших смесей (смеси I) мы имели: $n = 692 \pm 2$ мм, $m = 236 \pm 2$ мм, $\frac{n-m}{2} = 228 \pm 2$ мм, $f_{101\,в} = 0{,}102 \pm 0{,}06$; для второй из смесей (смеси II): $n = 372 \pm 2$ мм, $m = 190 \pm 2$ мм, $\frac{n-m}{2} = 91 \pm 2$ мм, $f_{100\,в} = 0{,}055 \pm 0{,}03$.

Если бы фтористый бор, полученный по реакции (2), был свободен от фтористого кремния, то в наших смесях величина $\frac{n-m}{2}$ представляла бы парциальное давление фтористого бора (и азота), величина m — парциальное давление фтористого кремния и было бы справедливым уравнение:

$$l = \frac{[BF_3]}{[SiF_4]} = \frac{n-m}{2m}. \qquad (7)$$

На самом деле фтористый бор, полученный по реакции (2), содержит примесь фтористого кремния. Предположим, что вся эта примесь образовалась из примеси $(C_6H_5N_2)_2SiF_6$ в $C_6H_5N_2BF_4$ в результате реакции

$$(C_6H_5N_2)_2SiF_6 \xrightarrow{t^\circ} SiF_4 + 2N_2 + 2C_6H_5F. \qquad (8)$$

Обозначим через a парциальное давление в миллиметрах рт. ст. фтористого бора, а через x — парциальное давление в миллиметрах рт. ст. фтористого кремния в газовой смеси $N_2 + BF_3 + SiF_4$, полученной по реакции (2) (т. е. разложением смеси солей $C_6H_5N_2BF_4 + (C_6H_5N_2)_2SiF_6$) и помещенной в наш стеклянный сосуд. Тогда будем иметь:

$$n - m = a_{BF_3} + a_{N_2} + x_{SiF_4} + 2x_{N_2} = 2a + 3x, \tag{9}$$

откуда

$$a = \frac{n - m - 3x}{2}; \quad l = \frac{[BF_3]}{[SiF_4]} = \frac{a}{m + x} = \frac{n - m - 3x}{2(m + x)}. \tag{9а}$$

При малых значениях x (9а) переходит в (7).

Значение x колеблется между нулем и малой величиной α. Из литературных данных, повидимому, следует, что $\alpha < 0{,}01\,a$, иначе трудно оправдать использование фтористого бора, полученного по реакции (2), для определения его физических констант. Легко видеть (так как $x \ll m$), что даже в случае $\alpha = 0{,}1\,a$ колебания x в интервале $[0, \alpha]$ не слишком изменяют величину l в (9а), а значит, и величину K_V в (5). Поэтому, приписав величине x любое значение в указанном интервале, мы сможем найти в первом приближении величину K_V из анализа смесей I и II.

Возьмем самый неблагоприятный случай: $x = 0{,}1\,a$. Тогда для смеси I из (9), (9а) и (5) получим $a = 198$ мм, $l = 0{,}775$, $K_{100\,в} = l / f_{100\,в} = 7{,}60$.

Воспользовавшись этим значением $K_{100\,в}$, произведем оценку количества SiF_4 во фтористом боре, полученном по реакции (2). Для него $f_{100\,в} = 80$. Из (5) и (9а) получим $l = a / x = 608$.

Теперь, зная примерное количество SiF_4 во фтористом боре, можно из анализа смеси I или II найти значение $K_{100\,в}$ во втором приближении. Для смеси I имеем: $x = a / 608$; $n - m = 2a + 3x = 2{,}0049\,a$, откуда $a = 227{,}4$, $l = \frac{a}{m + x} = 0{,}962$.

Пренебрежем теперь величиной x и вычислим l по формуле (7). Получим: для смеси I $l = 0{,}966$, для смеси II $l = 0{,}479$.

Оценим точность определения l. Из (7) обычным способом (находя $d \ln l$ и заменяя дифференциалы ошибками опыта) получим:

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{\Delta n + \Delta m}{n - m} + \frac{\Delta m}{m}. \tag{10}$$

Из (7) и (10) находим:

$$\begin{aligned} &\text{для смеси I } l = 0{,}966 \pm 0{,}017, \\ &\text{для смеси II } l = 0{,}479 \pm 0{,}016. \end{aligned} \tag{11}$$

Разность $\frac{n - m}{2m} - \frac{a}{m + x} = 0{,}966 - 0{,}962 = 0{,}004$ оказывается меньше, чем ошибка определения l. Это значит, что примесью SiF_4 во фтористом боре из фторобората фенилдиазония можно пренебречь и подсчитывать l по формуле (7).

Из (5) и (11) находим:

$$\begin{aligned} &\text{для смеси I } K_{100\,в} = 9{,}52, \\ &\text{для смеси II } K_{100\,в} = 8{,}78. \end{aligned} \tag{12}$$

Оценим точность определения $K_{100\,в}$. Из (5) получим:

$$\frac{\Delta K_V}{K_V} = \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta f_V}{f_V}. \tag{13}$$

Из (11), (12) и (13) находим:

$$\text{для смеси I } K_{100\,в} = 9{,}52 \pm 0{,}72,$$
$$\text{для смеси II } K_{100\,в} = 8{,}78 \pm 0{,}62.$$

В среднем: $K_{100\,в} = 9{,}15 \pm 0{,}67$.

Вследствие значительной ошибки в определении $K_{100\,в}$ имеет смысл принять для этой величины округленное значение:

$$K_{100\,в} = 9.$$

Пользуясь этим значением, легко рассчитать количество фтористого кремния в образцах фтористого бора, о которых говорилось выше. Так, для образцов, полученных по реакции (2), $f_{100\,в} = 80$, что соответствует 0,14 мол. % SiF_4 в этих образцах. Колебаниям $f_{100\,в}$ от 95 до 60 соответствуют колебания содержания SiF_4 от 0,12 до 0,18 мол. %. Для образцов из KBF_4 (см. выше), полученных по реакции (4), $f_{100\,в}$ колеблется от $^1/_3$ до $^1/_5$; следовательно, фтористого кремния в них содержится 25—36 мол. %. Для образцов фтористого бора из NH_4BF_4 $f_{100\,в}$ колеблется от 14 до 3, что соответствует содержанию в них SiF_4 от 0,79 до 3,5 мол. %.

Итак, фтористый бор, полученный разложением фторобората фенилдиазония, содержит гораздо меньше фтористого кремния, чем фтористый бор, полученный обычными методами из обычных реагентов, и может быть использован в ряде случаев в качестве чистого газа. В то же время для некоторых целей его чистота недостаточна.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. S. Booth, D. R. Martin, Boron Trifluoride and its Derivatives, N. Y.—London, 1949. [2] Фтор и его соединения, Сборн. под ред. Саймонса, ИЛ, 1953. [3] Don M. Jost et al., J. Chem. Phys., 6, 424 (1938). [4] E. Wiberg, W. Mäthing, Ber., 70 B, 690 (1937).