

И. Г. РЫСС и М. М. СЛУЦКАЯ

## О ГИДРОКСОТРИФТОРОБОРАТАХ И НОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ФТОРА И БОРА\*

Вопрос о существовании других классов комплексных соединений фтора и бора, кроме описанных еще Берцелиусом [1] тетрафтороборатов, оставался длительное время дискуссионным. Берцелиус [2] описал полученную им «фтороборную кислоту», для которой он привел формулу  $B_2O_3 \cdot 6HF \cdot 2H_2O$  (или  $BF_3 \cdot 2.5 H_2O$ ). Он же получил двойное соединение из 1 моля  $H_3BO_3$  и 3 молей  $NaF$ , состав которого им не был определен. Им описано и получение двойных соединений  $NaBO_2 \cdot 3NaF \cdot 4H_2O$  (выпариванием растворов  $NaF$  и  $NaBO_2$ ) и  $Na_2B_4O_7 \cdot 12NaF \cdot 22H_2O$  или смеси  $NaBO_2 \cdot 3NaF \cdot 4H_2O$  и  $6NaF \cdot B_2O_3 \cdot 14H_2O$  (испарением растворов  $NaF$  и буры).

А. Базаров [3] повторно выделил описанное Берцелиусом вещество из раствора  $NaF$  и  $NaBO_2$ . Найдя, что оно разлагается при фракционированной кристаллизации, Базаров признал это вещество смесью. Он полагал, что и «фтороборная кислота» Берцелиуса не является индивидуальным соединением, так как она не этерифицируется [3] и разделяется на фракции при перегонке [4].

Гасселен [5] также не смог изолировать и этерифицировать «фтороборную кислоту» и присоединился к взглядам Базарова на нее. Нейтрализуя кислоту едким кали по метиловому оранжевому, он получил осадок состава  $BF_2OH \cdot KF$ . Эта соль титровалась едким кали в присутствии синей Пуары 4 СВ (интервал перехода от  $pH = 11$  до  $pH = 13$  [6]) с расходом 1 моля щелочи на 3 моля соли.

Ряд кислот сложного состава описал Ландольф [7], но его работы изобилуют явными методическими ошибками и не заслуживают серьезного внимания. Абegg, Фокс и Герц [8] сложным путем выделили натриевую соль какой-то кислоты, содержащую 25,9% Na, но не установили ее полного состава. Г. И. Петренко [9] выделил из продуктов взаимодействия фтористого аммония и борной кислоты вещество, состав которого

приблизительно соответствовал формуле  $NH_4-O-B(F)(O)H$ , но не изучил его химических свойств и не доказал его индивидуальности.

\* Доложено на V Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений в Киеве 26 мая 1950 г. на утреннем заседании.

Травер и Малапрад [10] показали, что в водных растворах  $\text{HBF}_4$  происходит частичное обратимое превращение ее в какую-то другую кислоту. Они синтезировали взаимодействием  $\text{KHF}_2$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  соль, которой приписали состав  $\text{K}_2\text{B}_2\text{F}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ . Кроме того, при частичном термическом разложении  $\text{KBF}_4$ , по их мнению, образуется  $\text{K}_2\text{BF}_5$ , который, как и  $\text{K}_2\text{B}_2\text{F}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ , титруется щелочью.

В 1933 г. Меервейн и Панивиц [11, 12] показали, что «фтороборная» кислота Берцелиуса является дигидратом фтористого бора, обладающим свойствами сильной кислоты. Клинкенберг и Кетелаар [13] нашли, что дебайеграмма замороженного при  $-60^\circ$  дигидрата фтористого бора сходна с дебайеграммой  $\text{NH}_4\text{BF}_4$ , и сочли это доказательством того, что  $\text{BF}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  является гидроксониевой солью гидроксофтороборной кислоты  $\text{H}_3\text{O}[\text{BF}_3\text{OH}]$ .

Взаимодействием этерата фтористого бора с эфирной суспензией  $\text{NaOH}$  или  $\text{KOH}$  (в отношении 1 : 1) Меервейн и Панивиц [12] получили обладающие щелочной реакцией вещества, которые они приняли за  $\text{NaOH} \cdot \text{BF}_3$  и  $\text{KOH} \cdot \text{BF}_3$ . Позднее нами [14] было показано, что это неоднородные смеси, состав которых формально близок к указанным формулам, так как продукты взаимодействия взятых реагентов нерастворимы в эфире.

Клинкенберг [15] получил  $\text{NaOH} \cdot \text{BF}_3$  тем же методом и нашел, что дебайеграмма его идентична с найденной для  $\text{NaBF}_4$ . Он измерил упругость диссоциации  $\text{NaBF}_4$  и  $\text{NaOH} \cdot \text{BF}_3$ , для которых дал уравнения

$$\text{NaBF}_4 \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{BF}_3; \quad \lg p_{1\text{ММ}} = -\frac{36,50}{T} + 6,63;$$

$$\text{NaOH} \cdot \text{BF}_3 \rightleftharpoons \text{NaOH} + \text{BF}_3; \quad \lg p_{2\text{ММ}} = -\frac{40,24}{T} + 6,99.$$

Клинкенберг считал различие в величине упругости диссоциации доказательством различия веществ. На самом деле, найденные им различия  $p_1$  и  $p_2$  незначительно превышают рассеяние точек и могут быть объяснены некоторым различием состава расплава. Второе уравнение невозможно химически. Повидимому, он исследовал  $\text{NaBF}_4$ , загрязненный примесью  $\text{NaBO}_2$ . Поэтому остается недоказанным и утверждение Клинкенберга, что  $\text{NaBF}_3\text{OH}$  изоморfen с  $\text{NaBF}_4$ .

Было описано и получение дигидроксофтороборной кислоты  $\text{HBF}_2(\text{OH})_2$  [16, 17], разлагаемой водой. Вопрос о существовании иона  $\text{BF}_2(\text{OH})_2^+$  в водном растворе не ставился авторами. Не были получены и соли ее с металлами.

Исследование равновесия гидролиза  $\text{BF}_4'$  [18] привело к выводу, что общепринятое уравнение гидролиза его с образованием борной кислоты и  $\text{HF}$  ошибочно. Первая стадия гидролиза  $\text{BF}_4'$  определяется равновесиями



Для первого из них  $\Delta H = 3,23$  ккал;  $\Delta F^0_{298} = 3,57$  ккал;  $\Delta S^0_{298} = -1,4 \frac{\text{кал}}{\text{°С}}$ ;  $\lg K = -\frac{707}{T} - 0,25$ .

То же равновесие определяет и гидролиз свободной  $\text{HBF}_4$  [19]. При этом было выяснено, что ион  $\text{BF}_3\text{OH}'$  вследствие дальнейшего гидролиза обладает кислотой реакцией и титруется щелочью с расходом трех молей

щелочи\* на граммион — резкое противоречие с данными Меервейна [12] и Гасселена [5].

Проверка [14] показала, что метод Гасселена приводит к получению смеси (или твердого раствора?)  $\text{KBF}_4$  и  $\text{KBF}_3\text{OH}$ . По способу Меервейна [12] получается неоднородная смесь.

Путь к получению чистого  $\text{KBF}_3\text{OH}$  был указан исследованиями скорости взаимодействия плавиковой и борной кислот в водном растворе [20]. Было установлено, что после быстрого образования  $\text{BF}_3\text{OH}^+$  происходит относительно медленное бимолекулярное взаимодействие  $\text{HF}$  с недиссоциированной частью  $\text{HBF}_3\text{OH}$  [21]. Низкая кислотность раствора и высокая концентрация ионов  $\text{K}^+$  должны способствовать осаждению  $\text{KBF}_3\text{OH}$  до накопления значительных концентраций  $\text{BF}_4^-$  в растворе. Действительно, смешение  $\text{KHF}_2$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в присутствии незначительных количеств воды при  $0^\circ$  приводит к быстрому растворению обоих реагентов; через 1—2 мин. выпадает осадок  $\text{KBF}_3\text{OH}$  [14]. Химические свойства соли вполне соответствовали описанным выше свойствам  $\text{BF}_3\text{OH}^+$ . Повидимому, Травер и Малапрад [10] получали то же вещество, но неправильно идентифицировали его. Позднее тот же метод получения  $\text{KBF}_3\text{OH}$  применил Уэмзер [22].

Ниже описываются результаты дальнейших, еще не опубликованных исследований.

**Новый способ синтеза  $\text{KBF}_3\text{OH}$ .** Несмотря на повышение кислотности раствора,  $\text{KBF}_3\text{OH}$  может быть получен и при смешении  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{HF}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в количествах, соответствующих уравнению



Если в 50%-ную  $\text{HF}$  при  $0^\circ$  ввести  $\text{KHF}_2$  и затем борную кислоту, то мгновенно образуется прозрачный раствор и через 1—2 мин. начинается кристаллизация, в результате которой смесь затвердевает. Отсасывается лишь незначительное количество маточника. Вопреки указаниям Уэмзера [22], соль может быть перекристаллизована между  $50$  и  $0^\circ$  с получением достаточно чистого продукта.

Особо чистый продукт получается при перекристаллизации из раствора  $\text{KF}$ , тормозящего разложение  $\text{BF}_3\text{OH}^+$ .  $\text{KBF}_3\text{OH}$  не разлагается при длительном встряхивании с этиловым или изоамиловым спиртами и не растворяется в них.

**Синтез и свойства  $\text{NaBF}_3\text{OH}$ .** Синтез  $\text{NaBF}_3\text{OH}$  затруднен высокой растворимостью соли, вследствие чего ион  $\text{BF}_3\text{OH}^+$  успевает до выделения соли из раствора подвергнуться дальнейшему частичному превращению. Кроме того, низкая растворимость фтористого натрия препятствует снижению кислотности раствора.

В случае смешения 51%-ной плавиковой кислоты, бифторида натрия и борной кислоты при  $0^\circ$  в количествах, соответствующих уравнению



не происходит полного растворения смеси. В осадке остается  $\text{NaF}$  и, повидимому, некоторое количество  $\text{NaBF}_3\text{OH}$ . При быстром испарении отсасываемого от осадка фильтрата выделяется  $\text{NaBF}_3\text{OH}$ , загрязненный примесями.

Более чистые образцы соли были получены при проведении синтеза в менее кислой среде посредством смешения  $\text{NaHF}_2$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ :



\* В присутствии инвертированного сахара.

На 1 моль борной кислоты вводилось 50—100 мл воды, охлажденной до нуля. Порядок введения твердых реагентов не оказывал существенного влияния на результаты. После получасового размешивания реагентов при 0° раствор отсасывался от осадка NaF. Соль выделялась либо быстрым испарением раствора в вакууме, либо высаливанием четырехкратным количеством спирта. Чаще более чистые образцы соли получались при высаливании. Средний выход соли (при введении в синтез 0,05 моля борной кислоты) был близок к 50% теории.

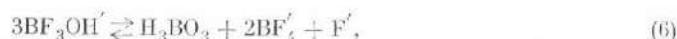
Результаты анализа части полученных образцов (воздушно-сухих) приведены ниже.

№ образца	1	2	3	4	5	6	Вычислено для NaBF <sub>3</sub> OH
Кислотность в $\frac{\text{миллиэкв.}}{\text{г соли}}$	17,82	17,40	17,50	17,20	17,62	17,01	18,55
% бора	9,96	9,92	9,95	9,92	9,75	9,85	10,03

Кислотность определялась титрованием в присутствии CaCl<sub>2</sub> и метилового оранжевого (теоретический расход  $2 \frac{\text{г-иона OH}}{\text{моль соли}}$ ); бор—последующим титрованием щелочью после введения инвертированного сахара и фенолфталеина; бор, связанный в BF<sub>4</sub>', при этом не определялся. Гидроксокомплексы хорошо растворимы в воде, но мало гигроскопичны. Соль не разлагается этиловым спиртом и незначительно (около 0,3%) растворима в нем. Химические свойства аналогичны найденным ранее свойствам KBF<sub>3</sub>OH и резко отличаются от свойств вещества, полученного Meerweinom и Paapniцем [12] и ошибочно описанного ими как NaOH·BF<sub>3</sub>.

#### Разложение растворов KBF<sub>3</sub>OH

Ранее [14] было сообщено, что титруемая кислотность растворов KBF<sub>3</sub>OH падает во времени вследствие образования BF<sub>4</sub>', не разлагаемого щелочью. Можно было предположить, что окончательный результат разложения BF<sub>3</sub>OH' описывается уравнениями



Возможно и сосуществование этих равновесий.

Так как BF<sub>3</sub>OH' и B<sub>3</sub>F<sub>4</sub>O<sub>3</sub>OH'' количественно титруются щелочью, то и BF<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>', если он может образоваться в водных растворах, должен количественно титроваться ею (он мог бы возникнуть как первая стадия разложения BF<sub>3</sub>OH' щелочью: BF<sub>3</sub>OH' + OH' = BF<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>' + F'). Возможность ряда параллельных реакций и отсутствие способа аналитически различить BF<sub>3</sub>OH', BF<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>' и B<sub>3</sub>F<sub>4</sub>O<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>'' исключают возможность аналитического определения степени разложения BF<sub>3</sub>OH', исходя из убыли титруемой кислотности. Легко можно вычислить количество грамм-ионов BF<sub>4</sub>', образующихся из одного граммиона, первоначально присутствовавшего BF<sub>3</sub>OH' (это отношение далее обозначается через x).

\* См. следующий раздел.

Для контроля каждая проба титровалась дважды. Первое титрование (расход щелочи обозначен через  $v_1'$ ) проводилось после прибавления  $\text{CaCl}_2$  (для связывания ионов  $\text{F}'$ ) и метилового оранжевого. При этом на каждый граммийон  $\text{BF}_3\text{OH}'$  расходовалось 2 граммэквивалента щелочи. Образование каждого граммиона  $\text{BF}_4'$  соответствовало уменьшению расхода щелочи на 3 граммэквивалента. Обозначая начальное число молей  $\text{KBF}_3\text{OH}$  в пробе через  $n$ , начальный расход щелочи на пробу — через  $v_1^0$ , находим, что, независимо от уравнения образования  $\text{BF}_4'$ ,

$$kv_1' = 2n; \\ kv_1' = 2n - 3x_1 n,$$

где  $k$  — коэффициент, зависящий от объема пробы, концентрации раствора  $\text{KBF}_3\text{OH}$  и щелочи;

отсюда

$$x_1 = \frac{2}{3} \left( 1 - \frac{v_1'}{v_1^0} \right).$$

После первого титрования к пробе прибавлялись инвертированный сахар и фенолфталеин и вторичным титрованием определялась борная кислота. Обозначая начальный расход щелочи на пробу через  $v_2^0$ , расход щелочи в данный момент — через  $v_2'$  и выход  $\text{BF}_4'$  на один граммийон  $\text{BF}_3\text{OH}'$  — через  $x_2$ , находим

$$kv_2^0 = n; \\ kv_2' = n - x_2 n,$$

откуда

$$x_2 = 1 - \frac{v_2'}{v_2^0}.$$

Определенные в каждом опыте значения  $x_1$  и  $x_2$  удовлетворительно сходились между собой. Нужно учесть, что всякая ошибка в первом титровании вызывала противоположно направленную ошибку во втором.

Зависимость образования  $\text{KBF}_4$  в растворах  $\text{KBF}_3\text{OH}$  от времени была прослежена при температурах 30,0; 70,2 и 90,2°, поддерживавшихся в термостате с точностью  $\pm 0,05$ °. При каждой из температур исследовались растворы трех концентраций. Реакционным сосудом при 30° служила опарафиненная колбочка, при 70—90° — резиновая колба. Отвшенное количество воды выдерживалось в термостате до выравнивания температуры. Затем в колбу быстро всыпалась навеска  $\text{KBF}_3\text{OH}^*$ , быстро растворявшаяся при встряхивании. Через известные промежутки времени пипетировались пробы, которые спускались в охлажденную во льду колбу (для «закалки» смеси). Затем проба анализировалась двойным титрованием.

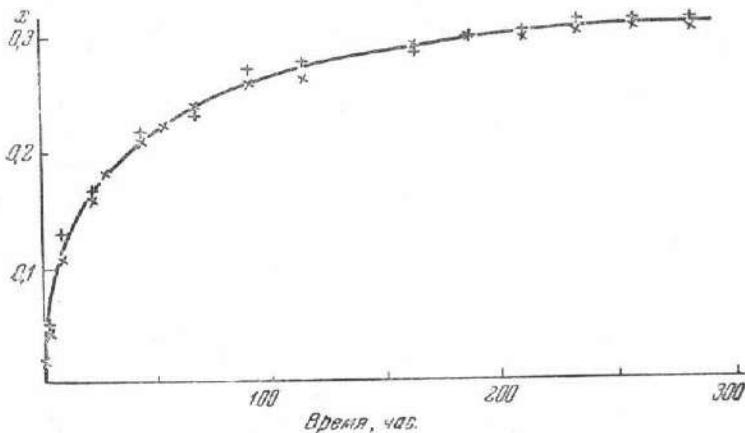
Так как при 30° кривые  $x = f$  (длительности опыта) для 0,3330 М\*\* и 0,1108 М растворов почти совпали, то результаты опытов при этой температуре приведены на фиг. 1 и 2. На фиг. 3 приведены результаты опыта при 70,2° и на фиг. 4 — при 90,2°.

При 90° образование  $\text{BF}_4'$  достигает равновесного значения в течение полутора-двух часов. При 70° состояние равновесия наступает через 5—6,5 часа. Вследствие значительного температурного коэффициента скорости реакции состояние равновесия при 30° было отчетливо достигнуто в течение 240 час. только в более разбавленных растворах. Разбавление растворов незначительно увеличивает равновесный выход  $\text{BF}_4'$ . Влияние разбавления более заметно в интервале молальностей 0,33—

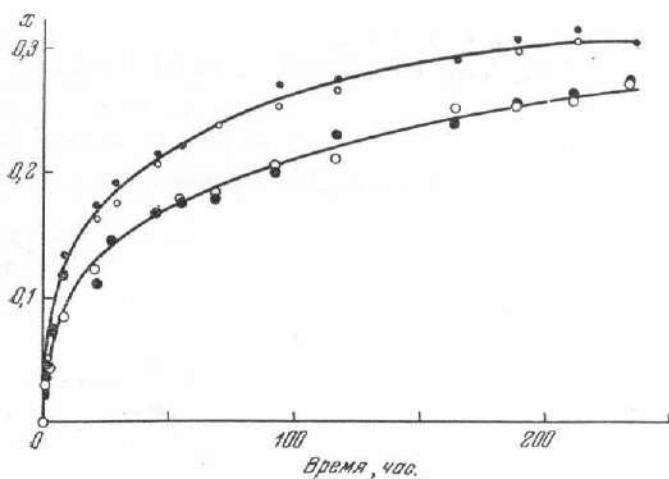
\* Применившийся образец соли содержал 98,2%  $\text{KBF}_3\text{OH}$  и 2,46%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , частично дегидратированной. В расчеты вводилась соответствующая поправка.

\*\* Концентрации выражены в молях на 1000 г воды.

0,11\*. Повидимому, в этих условиях большее значение имеет связанный с увеличением числа растворенных частиц процесс, описываемый уравнением (6). Равновесный выход  $\text{BF}_4'$  значительно меньше стехиометрически возможного (по уравнениям (6), (7) и (8)) предельные значения  $x$  равны



Фиг. 1. Выход  $\text{BF}_4'$  в зависимости от времени при  $30^\circ$ ; 0,1108 М раствор  $\text{KBF}_3\text{OH}$ ;  $x \dots x_1$ ;  $+ \dots x_2$



Фиг. 2. Выход  $\text{BF}_4'$  в зависимости от времени при  $30^\circ$

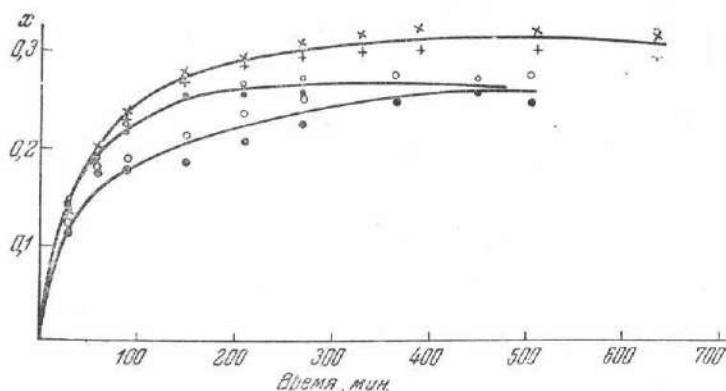
○ ● ... 0,3330 М  $\text{KBF}_3\text{OH}$ ;  
○ ● ... 0,9973 М  $\text{KBF}_3\text{OH}$

66,7, 50 и 57,1%). Повышение температуры незначительно увеличивает равновесный выход  $\text{BF}_4'$ . Отсюда можно заключить, что процесс образования слабо эндотермичен. Этот вывод согласуется с результатами термохимических расчетов.

Влияние концентрации на зависимость  $x$  от времени показывает, что формальный порядок реакции заключен между 0 и 1. Попытки передать

\* За исключением опыта при  $30^\circ$ , где, возможно, вкрадась систематическая ошибка.

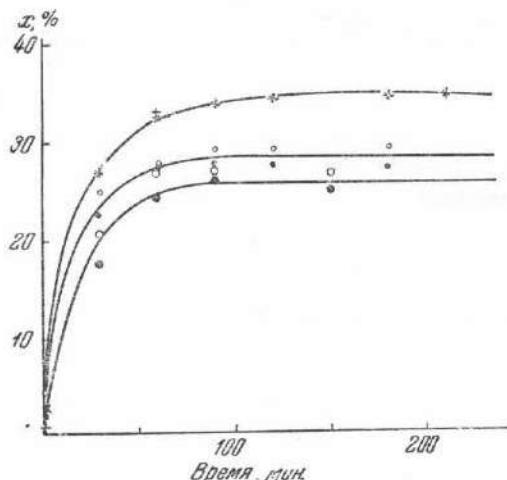
ход кривых уравнением обратимого процесса первого порядка\* не привели к успеху. Повидимому, механизм реакции более сложен, и прямая реакция тормозится ее продуктами. Можно было предположить, что влияет повышение pH, вызванное накоплением ионов F' в растворе. Для



Фиг. 3. Выход  $\text{BF}_4'$  в зависимости от времени при  $70,2^\circ$

○ ● . . . 0,8675 M  $\text{KBF}_3\text{OH}$ ;  
○ ● . . . 0,3326 M  $\text{KBF}_3\text{OH}$ ;  
× + . . . 0,1189 M  $\text{KBF}_3\text{OH}$

проверки этого предположения была измерена скорость образования  $\text{BF}_4'$  в растворах  $\text{KBF}_3\text{OH}$  и  $\text{KF}$ . Можно было не опасаться замещения



Фиг. 4. Выход  $\text{BF}_4'$  в зависимости от времени при  $90,2^\circ$

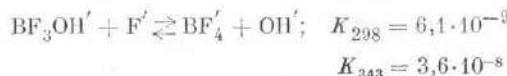
○ ● . . . 0,827 M  $\text{KBF}_3\text{OH}$ ;  
○ ● . . . 0,3318 M  $\text{KBF}_3\text{OH}$ ;  
× + . . . 0,1140 M  $\text{KBF}_3\text{OH}$

гидроксила во внутренней сфере на фтор, так как комбинируя известные данные для равновесий



\* Как было установлено ранее [23], разложение  $\text{BF}_4'$  в водном растворе является процессом первого порядка.

находим для



Методика измерений и расчетов была вполне аналогична описанной выше за исключением того, что навеска  $\text{KBF}_3\text{OH}$  растворялась в заранее изготовленном и нагретом до  $70^\circ$  растворе химически чистого KF. В первом опыте навеска  $\text{KBF}_3\text{OH}$  была растворена в 1,7 М KF. Молальность раствора по  $\text{KBF}_3\text{OH}$  равнялась 0,112. Кислотность проб, отбиравшихся каждые полчаса, изменялась в пределах возможных ошибок титрования. Общее снижение кислотности за 6 час. соответствовало  $x \approx 0,01$ . Следовательно, в этих условиях образование  $\text{BF}_4'$  практически полностью заторможено (или, может быть, исключено условиями равновесия?). Во втором опыте молальность  $\text{KBF}_3\text{OH}$  осталась прежней, но молальность KF была снижена до 0,18 М. Результаты опыта приведены ниже:

Длительность нагревания (в минутах)	30	90	210	315
$x_1$ (в %)	1,3	3,4	—	8,0
$x_2$ (в %)	1,3	3,9	6,2	7,7

Сравнение с результатами опыта образования  $\text{BF}_4'$  в водном растворе  $\text{KBF}_3\text{OH}$  близкой концентрации (см. фиг. 3) доказывает резкое торможение процесса в присутствии KF. В связи с этим, для получения чистого  $\text{KBF}_3\text{OH}$  целесообразно перекристаллизовывать его из раствора KF. Один из загрязненных образцов  $\text{KBF}_3\text{OH}$  был перекристаллизован между  $70$  и  $0^\circ$  в 1 М растворе KF. Отсосанный осадок был промыт небольшим количеством ледяной воды (для удаления KF) и высушен промывкой спиртом и эфиром с последующим просасыванием сухого воздуха. Расход щелочи при первом и втором титровании образца равнялся 16,19 и  $8,06 \frac{\text{миллиэкв.}}{\text{г}}$ . Следовательно, был получен почти химически чистый продукт (теоретический расход щелочи равен  $16,14$  и  $8,07 \frac{\text{миллиэкв.}}{\text{г}}$ ).

Определение растворимости  $\text{KBF}_3\text{OH}$ . Использованный в этой части работы образец  $\text{KBF}_3\text{OH}$  содержал 8,82% B; расход щелочи равнялся 1,970 моля на 123,93 г соли. Растворимость  $\text{KBF}_3\text{OH}$  не может быть точно определена, так как одновременно с насыщением раствора происходит и образование  $\text{BF}_4'$  и других анионов ( $\text{B}_3\text{F}_4\text{O}_3\text{OH}^-$  и, возможно,  $\text{BF}_2(\text{OH})_2'$ ) и борной кислоты. Образование их увеличивает определяемое титрованием содержание  $\text{KBF}_3\text{OH}$  в растворе и вместе с тем снижает истинную растворимость его вследствие появления избытка ионов калия в растворе. Поэтому для определения растворимости периодически отбирались пробы раствора; значение «растворимости» вычислялось из максимально достигавшейся кислотности раствора. 5,5 г  $\text{KBF}_3\text{OH}$  размещивались с 30 мл воды в покрытой слоем парафина пробирке, находившейся в заполненном льдом сосуде Дюара. Мешалка, также покрытая парафином, непрерывно вращалась мотором Уоррона (60 об/мин.). Результаты анализов приведены ниже:

Насыщение воды гидрокситрифтоборатом калия при  $0^\circ\text{C}$ :

Длительность насыщения (в часах) . . .	0,08	2	19	43	67	91
$v_1 \frac{\text{мл } 0,0947 \text{ н. NaOH}}{\text{г раствора}} . . .$	8,83	10,37	10,87	10,88	10,86	10,84
$v_2 \frac{\text{мл } 0,0938 \text{ н. NaOH}}{\text{г раствора}} . . .$	4,77	5,92	6,03	6,06	6,06	6,05

Из максимального расхода щелочи (через 43 часа) «растворимость»  $\text{KBF}_3\text{OH}$  при  $0^\circ$  равна 6,4% (по  $v_1$ ), или 6,55% (по  $v_2$ ).

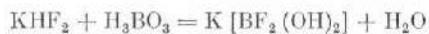
При определении растворимости при  $45,4^\circ$  пробирка с 10 г соли и 10 г воды вращалась «через голову» в термостате, температура которого автоматически поддерживалась с точностью  $\pm 0,03^\circ$ .

Насыщение воды гидрокситрифтороборатом калия при  $45,4^\circ$ .

	Длительность насыщений (в минутах)	30	70	140	205	265	325	385
$v_1$	мл 0,0947 н. NaOH г раствора	53,77	55,53	58,78	60,22	56,73	57,09	57,38
$v_2$	мл 0,0938 н. NaOH г раствора	29,1	30,56	32,62	34,25	32,16	32,43	31,99

Вычисленная по максимальному расходу щелочи (через 265 мин.) растворимость  $\text{KBF}_3\text{OH}$  равна 35,3% (по  $v_1$ ), или 37,1% (по  $v_2$  с поправкой на избыточную борную кислоту, содержащуюся в исходной соли). Ранее [14] было найдено, что растворимость  $\text{KBF}_3\text{OH}$  при  $14^\circ$  близка к 11%. Следовательно, гидрокситрифтороборат калия растворим в воде значительно лучше, чем тетрафтороборат.

Тетрафторотриборат калия. Можно было предположить, что при взаимодействии  $\text{KHF}_2$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  происходит последовательное замещение гидроксилов на фтор. Поэтому была сделана попытка получить  $\text{KBF}_2(\text{OH})_2$  смешением  $\text{KHF}_2$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в отношении 1 : 1.



Водная взвесь борной кислоты обладает слабокислой реакцией по метиловому оранжевому. При введении в нее, при  $0^\circ$ , сильнокислого  $\text{KHF}_2$  реакция раствора мгновенно становится нейтральной. В зависимости от количества воды во взвеси происходит полное или частичное растворение осадка, сопровождающееся охлаждением раствора, а через несколько минут раствор вновь начинает кристаллизоваться. Первые же опыты показали, что выкристаллизовывающийся осадок обогащен бором, а фильтрат соответственно обогащен фтором. Перекристаллизация осадка дополнительно повышает содержание бора в нем. Изменение условий получения соли (изменение концентрации образующегося раствора и изменение молярного отношения  $\text{KHF}_2 : \text{H}_3\text{BO}_3$  до 1 : 1,5) не изменяет ее состава. Состав ее соответствует формуле  $\text{K}_2\text{B}_3\text{F}_4\text{O}_3\text{OH}$ . Анализы ряда образцов воздушно-сухих солей приведены ниже.

В опытах № 1 и 2, вследствие малого количества воды, растворение реагентов было наименее полным и происходила быстрая кристаллизация, до отделения нерастворившегося осадка. Возможно, что в этих образцах находилась значительная примесь  $\text{KBF}_3\text{OH}$  (или  $\text{KBF}_2(\text{OH})_2$ ). После перекристаллизации из воды соли из опыта № 2 был получен достаточно чистый тетрафторотриборат. В опытах № 6 и 7 при смешении реагентов происходило почти полное растворение их. Отсосанный фильтрат выкристаллизовался затем в серебряной чашке при  $0^\circ$  в течение 0,5—1 часа. В опытах № 8—10, вследствие меньших отношений  $\frac{\text{мл H}_2\text{O}}{\text{моль}}$ , кристаллизация соли начиналась еще во время отсасывания, и на воронке Бюхнера оставалось значительное количество соли. В таблице приведены составы солей, выкристаллизовавшихся из фильтрата. В опытах № 4 и 5 при смешении реагентов происходило почти полное растворение их, и вслед за тем начиналась кристаллизация. После получасовой кристаллизации раствор с осадком нагревался до полного растворения соли (при 50—55°). При охлаждении отсосанного от механических примесей раствора происходила

## Составы образцов тетрафортрибората калия

№ опыта	Условия синтеза		Результаты анализа					Примечание	
	Отношение KHF <sub>2</sub> : H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	МЛН. Mоль KHF <sub>2</sub>	Расход щелочи*		n <sub>2</sub> /n <sub>1</sub>	% K	% F		
			n <sub>1</sub>	n <sub>2</sub>					
		в миллиэкв. г соли							
—	—	—	7,947	11,92	1,50	31,07	30,20	Теорет. для K <sub>2</sub> B <sub>3</sub> F <sub>4</sub> O <sub>3</sub> OH	
1)		120	9,47	11,10	1,17				
2)		200	8,76	11,39	1,30				
3)		—	7,86	11,85	1,51	28,66	27,98		
4)	1:1	400	8,11	11,77	1,455			Перекристаллизованная соль № 2	
5)		450	8,00	11,73	1,47				
6)		800	8,28	11,70	1,42	30,67	30,55		
7)		940	8,05	11,64	1,44	30,52	30,15		
8)		400	8,16	11,74	1,44			30,16	
9)	1:1,17	600	7,92	11,58	1,465			29,85	
10)		600	7,88	11,73	1,49			29,73	
11)	—	—	7,69	11,74	1,53				
12)	—	—	7,88	11,86	1,50			28,42	
13)	2:3	250	7,78	11,79	1,52	31,06	28,50		
14)	2:3	500	8,02	11,66	1,46	31,01	28,56		

\* n<sub>1</sub> определяется титрованием в присутствии CaCl<sub>2</sub> и метилового оранжевого; n<sub>2</sub> — дополнительным титрованием после прибавления инвертированного сахара и фенолфталеина.

кристаллизация (начиналась при  $\sim 45^\circ$ ). После охлаждения до 0° кристаллы соли отсасывались. Соль из опыта № 4 дважды промывали ледяной водой, затем спиртом и эфиrom.

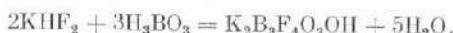
3 г соли опыта № 10 встряхивались с 20 мл абсолютного этилового спирта в течение двух суток. Осадок был отсосан на тигле Нучча, промыт еще 10 мл спирта и высушен. Анализ остатка от обработки спиртом:  $n_1 = 8,002 \frac{\text{миллиэкв. NaOH}}{\text{г соли}}$ ;  $n_2 = 11,775 \frac{\text{миллиэкв. NaOH}}{\text{г соли}}$ ;  $\frac{n_2}{n_1} = 1,47$ ; 32,59% K; 28,8% F. В спиртовом фильтрате и промывном спирте найдено около 0,3 миллиэкв. кислотности и около 0,65 миллиэкв. борной кислоты. Растворимость борной кислоты в этиловом спирте с 99,26 моль % C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH равна 1,527  $\frac{\text{м}}{\text{л}}$  при 25°. Отсюда в 30 мл спирта могло бы раствориться 45,8 миллиэкв. борной кислоты. Следовательно, соль опыта № 10 не содержит заметной примеси борной кислоты и не может рассматриваться как смесь KBF<sub>3</sub>OH и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> или KBF<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, а является индивидуальным соединением, на что указывали и условия получения ее и возможность перекристаллизации без изменения состава. Это соединение не разлагается спиртом.

При обработке другой порции в 3 г той же соли бутиловым спиртом (в тех же условиях) состав остатка также не изменился:

$$n_1 = 8,00 \frac{\text{миллиэкв. NaOH}}{\text{г}}; n_2 = 11,795 \frac{\text{миллиэкв. NaOH}}{\text{г}}; \frac{n_2}{n_1} = 1,47; 32,44\% \text{ K}.$$

При встряхивании спиртового фильтрата с водным раствором хлористого кальция кислая реакция не обнаруживалась. Таким образом, тетрафторотриборат калия не разлагается и бутиловым спиртом.

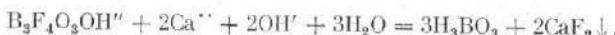
Легко образуется с хорошим выходом та же соль при смешении  $\text{KHF}_2$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в соотношении 2 : 3, соответствующем реакции



Полтора моля  $\text{H}_3\text{BO}_3$  были смешаны с 150 мл воды. Затем при комнатной температуре был введен 1 моль  $\text{KHF}_2$ . Смесь сильно охладилась, почти все растворилось — осталась незначительная муть. Через 2—3 мин. началась быстрая кристаллизация. Через полчаса осадок был отсогсан при  $\sim 20^\circ$  (маточника было получено 185 мл) и промыт 100 мл ледяной воды. Полученная соль была перекристаллизована между  $70$  и  $0^\circ$ . Для перекристаллизации было взято 200 мл воды, растворившей часть соли. В маточнике растворялась вторая порция соли и т. д. Все количество соли было перекристаллизовано за три приема. Перекристаллизованная соль была промыта ледяной водой, спиртом и афиrom. Выход сухой соли 77,8 г, или 0,31 моля против теоретического выхода 0,5 моля.

Анализ соли:  $n_1 = 7,73$  миллиэкв./г;  $n_2 = 11,74$  миллиэкв./г.

В отличие от  $\text{KBF}_3\text{OH}$  тетрафторотриборат калия в водном растворе обладает нейтральной по метиловому оранжевому реакции. После введения  $\text{CaCl}_2$  раствор становится кислым и может быть оттитрован щелочью по уравнению:



Образование  $\text{BF}_4'$  в растворах тетрафторотрибората происходит медленнее, чем в растворах  $\text{KBF}_3\text{OH}$ . Так, в 0,1189 М растворе соли при  $70,2^\circ$  в течение 6 час. образуется 0,04 г-иона  $\text{BF}_4'$  на 1 г-ион исходного  $\text{B}_3\text{F}_4\text{O}_3\text{OH}'$ .

Измерения электропроводности растворов  $\text{K}_2\text{B}_3\text{F}_4\text{O}_3\text{OH}$  при  $25,00^\circ \pm 0,015^\circ$ , любезно выполненные доц. Ф. И. Трахтенберг (Днепропетровский медицинский институт), дали следующие результаты:

Концентрация в моль/л . . . . .	0,00966	0,000966
Сопротивление $(\frac{l}{s} = 0,330 \text{ в ом})$ . . . . .	145	810
Молярная электропроводность в $\text{ом}^{-1} \text{ см}^2$ . . . . .	236	422

Если в 0,00966 М растворе значение молярной электропроводности близко к ожидавшемуся для тернарного электролита (например, для 0,01 М  $\text{K}_2\text{SO}_4$   $\mu_{25} = 268,4$ ), то в 0,000966 М растворе наблюдается значительный гидролиз комплексного аниона, почти удваивающий молярную электропроводность. Равновесие гидролиза устанавливается очень быстро. Значения электропроводности раствора, определенные сразу после растворения соли и через 2, 16 и 20 час. одинаковы. При определении «растворимости» тетрафторотрибората калия в воде были получены следующие результаты (см. табл. 1 на стр. 227). Эти данные нуждаются в некотором уточнении, так как в растворах найден избыток борной кислоты. Предварительные значения растворимости  $\text{K}_2\text{B}_3\text{F}_4\text{O}_3\text{OH}$ , вычисленные из  $n_1$ , равны:

Для  $25,6^\circ$  0,306  $\frac{\text{моля}}{1000 \text{ г раствора}}$ , или 7,7%;

»  $50,3^\circ$  0,54  $\frac{\text{моля}}{1000 \text{ г раствора}}$ , или 13,6%.

Таблица 1

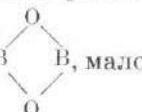
Температура (в° С)	Длительность насыщения (в часах)	Расход щелочи в миллиэкв./г раствора		$\frac{n_2}{n_1}$
		$n_1$	$n_2$	
25,6	3	0,6066	0,9616	1,58
25,6	6	0,6078	0,9460	1,56
25,6	24	0,6119	0,9530	1,56
50,3	3	1,0845	1,690	1,56
50,3	6	1,0832	1,6717	1,54
50,3	24	1,0827	1,6795	1,55

Таким образом, это вещество растворимо в воде значительно менее, чем  $KBF_3OH$ . Это является еще одним подтверждением индивидуальности этого соединения. Можно предположить, что с относительно малой растворимостью этого вещества связана и безуспешность попыток получения  $KBF_2(OH)_2$ . Вероятно, растворимость последнего должна быть еще выше растворимости  $KBF_3OH$ . Вследствие этого образующийся  $KBF_2(OH)_2$  реагирует с борной кислотой

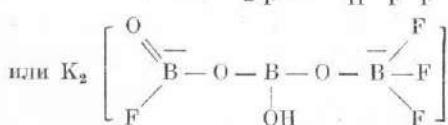
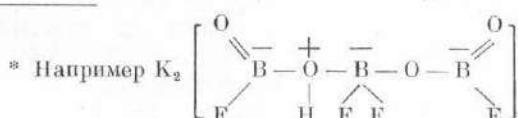


Попытки получить  $KBF_2(OH)_2$  высаливанием маточников спиртом не дали пока убедительных результатов.

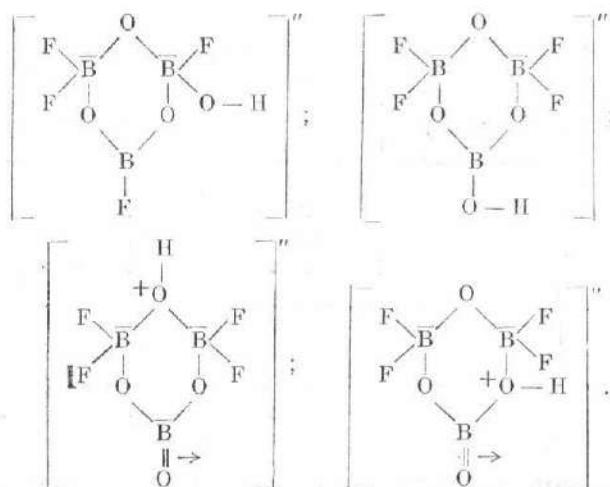
Тетрафторотриборат калия является первым образцом неизвестных ранее многоядерных комплексов бора. Относительно малая устойчивость внутренней сферы комплекса не позволяет определить ее строение химическими методами. Поэтому вместо вернеровской номенклатуры пока целесообразно пользоваться примененным в статье названием. Даже предположительная структурная формула этого комплекса не может быть построена, если исходить из трехвалентности бора.

Считая, что 2 или 3 атома бора четырехвалентны, можно написать ряд линейных структурных формул комплексного аниона с различным расположением атомов\*. Другой ряд формул, содержащих цикл  B, мало

вероятен по стереохимическим условиям. Не удается построить и правдоподобной формулы твердой соли с бесконечными цепями, характерными для многих боратов и силикатов. Возможно, что основой структуры соли является шестичленный цикл из трех атомов бора и трех атомов кислорода, аналогичный известному в метаборатах калия и натрия. Наиболее вероятным кажется один из следующих вариантов:



и т. п.



Учитывая высокую скорость разложения комплекса в водном растворе, надо полагать, что вряд ли удастся выделить отдельные изомеры этого соединения. Вероятно, реально образуется лишь наиболее устойчивый из них. Неизбежность образования циклов с участием кислорода объясняет, почему не образуется ортогидрат соединения  $K_2B_3F_4(OH)_7$ .

#### РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ $NaF-Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ при $25^\circ$ \*

Чтобы проверить правильность утверждений Берцелиуса [2] об образовании комплексов при взаимодействии буры и фтористого натрия, была

изучена совместная растворимость этих веществ в воде при  $25^\circ$ . Применился обычный изотермический метод. Заготовленные смеси периодически взбалтывались в течение 1—3 месяцев, а затем взбалтывались при  $25^\circ$  в термостате в течение трех суток.

Составы твердых фаз (кроме № 6 и 7) проверялись методом остатков. Всего было исследовано 14 смесей, часть которых дублировала друг друга.

Детали опытов и методика анализов будут описаны в отдельной статье.

Фиг. 5. Совместная растворимость фтористого натрия и буры при  $25^\circ$

Результаты исследования приведены на фиг. 5 и в табл. 2. Найденная нами растворимость буры хорошо совпадает с литературными данными [24]. Введение фтористого натрия существенно снижает растворимость буры так, как это обычно наблюдается у тернарных электролитов.

\* Опыты проведены совместно с Б. С. Витухновской.

Таблица 2

№ смесей	Состав раствора (в %)		Донная фаза
	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	NaF	
1	—	3,75	
2	—	3,83	
3	0,98	3,48	
4	2,0	3,37	NaF
5	2,08	3,43	
6	2,79	3,35	
7	2,77	3,37	$\text{NaF} + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
8	2,80	3,58	
9	3,02	2,84	
10	3,12	2,56	
11	3,35	1,87	
12	3,39	1,91	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
13	4,27	0,99	
14	5,81	—	
15	5,84	—	

Определенная нами растворимость фтористого натрия несколько меньше ( $\sim$  на 0,2%) общепринятого значения. Если, несмотря на значительную длительность насыщения, предположить, что равновесие не было достигнуто вследствие медленности растворения NaF, то могут быть незначительно преуменьшены и прочие значения кривой насыщения растворов фтористого натрия. Все же очевидно, что соответственно общим закономерностям совместной растворимости растворимость бинарного электролита, фтористого натрия, снижается в меньшей степени, чем растворимость буры.

Нет признаков образования комплексного соединения в растворе, так как при этом неизбежно повысились бы аналитически определяемое содержание бора и фтора в растворе.

В диаграмме растворимости нет участка, соответствующего образованию новой твердой фазы (двойного или комплексного соединения).

#### РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при 25°\*

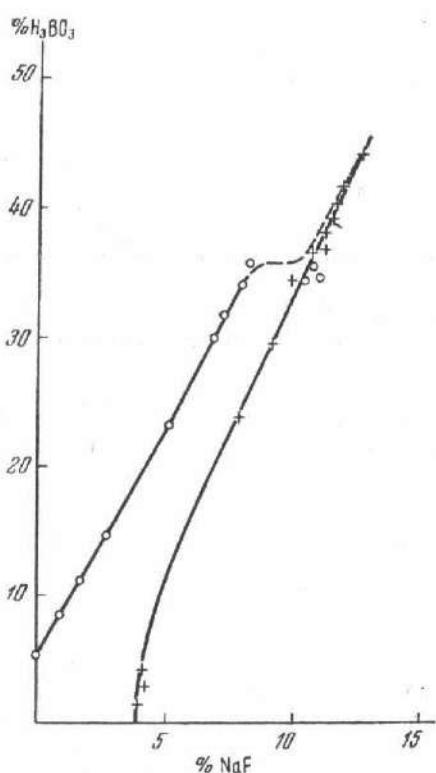
Эта система была изучена тем же методом, что и предыдущая. Детали методики будут описаны в отдельной статье. Результаты измерений приведены в табл. 3 и на фиг. 6.

Резкое повышение растворимости обоих компонентов, не сопровождающееся образованием новых твердых фаз, указывает на образование хорошо растворимых комплексов. Вязкость образующихся концентрированных растворов чрезвычайно велика, это затрудняло установление равновесия вблизи эвтонической точки и, кроме того, затрудняло и определение состава твердых фаз вблизи эвтонической точки, так как трудно было отсосать осадок в такой степени, чтобы в нем осталось незначительное количество маточника.

\* Опыты проведены совместно с Б. С. Витухновской.

Таблица 3

№ смесей	Состав раствора (в %)		Донная фаза	№ смесей	Состав раствора (в %)		Донная фаза
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	NaF			H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	NaF	
1	—	3,86	NaF	14	44,34	12,63	
2	1,53	3,9		15	34,76	10,89	
3	2,86	4,1		16	34,61	10,34	
4	4,23	4,08		17	35,44	10,68	
5	23,85	7,76		18	36,97	10,61	
6	29,73	9,02		19	35,82	8,15	
7	34,46	9,85		20	34,06	7,96	
8	36,73	10,70		21	31,66	7,23	
9	36,91	11,08		22	30,02	6,90	
10	38,33	11,22		23	23,40	5,11	
11	39,40	11,50		24	14,44	2,70	
12	40,52	11,60		25	11,26	1,71	
13	41,92	11,87		26	8,48	0,91	
				27	5,29	—	NaF + H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (?)



Фиг. 6. Совместная растворимость фтористого натрия и борной кислоты при 25°  
 + . . . растворы насыщены фтористым натрием;  
 O . . . растворы насыщены борной кислотой

Вблизи эвтонической точки происходит чрезвычайно резкое выклинивание области гомогенных растворов, приводящие почти к полному слиянию обеих ветвей диаграммы растворимости.

Резкое изменение формы верхней кривой при концентрациях борной кислоты выше 34% не связано с появлением новой твердой фазы, что было установлено применением метода остатков. Попытки выделить образующееся соединение из эвтонического раствора посредством его охлаждения не привели к успеху — вместо кристаллизации соединения при температуре около — 9° начинается кристаллизация льда. При испарении в вакууме раствор, не кристаллизуясь, переходил в стекловидную массу.

По начальному участку кривой насыщения H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> следует, что растворимость борной кислоты (считая на постоянное количество воды) возрастает приблизительно на 2,5 моля на каждый моль введенного фтористого натрия.

Если рассчитывать по кривой насыщения NaF, то нужно учитывать, что повышение аналитически определяемого содержания NaF снижает

действительное содержание ионов  $F'$  в растворе вследствие высыпания NaF переходящими в раствор ионами натрия. Вводя соответствующую поправку при помощи известного произведения растворимости NaF, можно вычислить содержание связанного в комплексе фтора. При сопоставлении возрастания этой величины с возрастанием общего содержания борной кислоты (считая на постоянное количество воды) находится приблизительно то же молярное соотношение дополнительно переходящих в раствор  $H_3BO_3$  и NaF.

Пересчет концентраций раствора, содержащего 4,10% NaF и 2,86%  $H_3BO_3$ , на мольность приводит к значениям 0,502 M  $H_3BO_3$  и 1,048 M NaF. Так как произведение растворимости NaF равно  $\sim 0,95$ , то  $[F'] = \frac{0,95}{1,048}$ , и концентрация связанного в комплексе фтора равна  $1,048 - \frac{0,95}{1,048} \approx 0,14$ . В этом случае вычисленное значение  $\frac{\Delta H_3BO_3}{\Delta NaF} \approx \frac{0,502}{0,14} \approx 3,6$ , но незначительная ошибка в определении NaF существенно влияет на результат вычислений. Результаты вычислений для двух более концентрированных растворов приведены ниже:

мольность						
% $H_3BO_3$	% NaF	$H_3BO_3$	NaF	$F'$	$\frac{\Delta H_3BO_3}{\Delta NaF}$	
23,85	7,76	5,64	2,70	0,35	$\frac{5,64}{2,35} \approx 2,4$	
29,73	9,02	7,84	3,50	0,27	$\frac{7,84}{3,23} \approx 2,4$	

При переходе от первого из этих растворов ко второму

$$\frac{\Delta H_3BO_3}{\Delta NaF} = \frac{7,84 - 5,64}{3,23 - 2,35} \approx 2,5.$$

С увеличением концентрации растворов возрастает отклонение свойств растворов от идеальных и, следовательно, ошибка в вычислении действительной концентрации ионов фтора. Вместе с тем прогрессирующее уменьшается роль этой поправки. Этим и объясняется удовлетворительное постоянство вычисленных значений  $\frac{\Delta H_3BO_3}{\Delta NaF}$ .

Попытки определить содержание  $BF'_4$  в растворах показали, что этот ион не образуется в определимых количествах.

Составы полученных растворов и их высокая вязкость заставляют полагать, что в них образуются фторзамещенные полибораты с длинными цепочечными анионами. Возможно, что наряду с ними в растворах содержится и некоторое количество полиборатов, образующихся взаимодействием борной кислоты с ионами гидроксила, вытесненными действием иона фтора.

#### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ О СВОЙСТВАХ ФТОРОБОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

В водных растворах может существовать ряд комплексных соединений фтора и бора, отличающихся по составу и свойствам от давно известного  $BF'_4$ . Гидроксокомплексы  $BF'_4$  образуются в первой ступени гидролиза  $BF'_4$ . Он же образуется взаимодействием борной кислоты с разбавленной плавиковой кислотой или бифторидами. В виде индивидуальных веществ выделены  $KBF_3OH$  и  $NaBF_3OH$ . Как и в случае тетрафтороборатов, натриевая соль растворима значительно лучше калийной.

Растворимость гидроксоксифтороборатов значительно превышает растворимость соответствующих тетрафтороборатов.

В отличие от кинетически чрезвычайно устойчивого  $\text{BF}_4'$  ион  $\text{BF}_3\text{OH}'$  количественно титруется щелочью. Так же ведут себя ион  $\text{B}_3\text{F}_4\text{O}_3\text{OH}''$ , комплекс  $\text{NaF}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и, вероятно, и другие, еще не полученные комплексы бора и фтора.

Особая кинетическая устойчивость  $\text{BF}_4'$  связана, повидимому, с ковалентным характером связи и симметричной структурой его. Как известно, этот ион имеет тетраэдрическую структуру, соответствующую гибридизации четырех связей  $sp^3$ . В ионе  $\text{BF}_3\text{OH}'$  условия для гибридизации менее благоприятны. Можно предполагать, что форма иона может быть искажена до неправильного тетраэдра или даже пирамиды, с атомом бора в центре основания. Было бы интересно провести кристаллохимическое и рентгеноструктурное сравнение гидроксоксифтороборатов и тетрафтороборатов. Утверждение Клинкенберга [15] об изоморфности  $\text{NaOH}\cdot\text{BF}_3$  и  $\text{NaBF}_4$  лишено опыта подтверждения, так как он, бесспорно, исследовал вместо  $\text{NaBF}_3\text{OH}$  загрязненный  $\text{NaBF}_4$ .

Не заслуживает полного доверия и утверждение Клинкенберга [13] о сходстве структур  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  и замороженного дигидрата фтористого бора. Если бы даже изолированный ион  $\text{BF}_3\text{OH}'$  сохранял форму правильного тетраэдра, то в кристалле должно было бы наблюдаться искажение в связи с образованием водородных связей. Соответствующее искажение в  $\text{NH}_4\text{BF}_4$  должно иметь несколько другой характер. Повидимому, проведенное Клинкенбергом сравнение лебайеграмм не является достаточно надежным критерием. Как известно, вследствие одинаковой валентности гидроксила и фтора замещение их иногда бывает изоморфным, но структуры фторидов и соответствующих гидроокисей резко отличаются.

Можно было бы предположить возможность существования целого ряда соединений:



Подчеркнуты выделенные соединения. Дигидроксифтороборная кислота [16, 17] выделена в безводном состоянии, но получить ее соли из водного раствора пока не удалось. Как указано выше, можно полагать, что соли ее должны быть растворимы еще лучше, чем гидроксоксифторобораты, вследствие чего есть тенденция к превращению их в менее растворимые тетрафторотрибораты. Дигидрат метабората натрия имеет более сложное строение, чем  $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$  [25]. Более сложный состав, чем  $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_3\text{F}]$  имеет комплекс, образующийся из  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{NaF}$ . Таким образом, возможности замещения фтора на гидроксил в тетрафтороборатах оказываются весьма ограниченными. Попытки выделения неизвестных еще членов этого ряда заслуживают продолжения.

Помимо ряда комплексов с одним атомом бора во внутренней сфере существуют и многоядерные комплексы. Одним из их представителей является тетрафторотриборат калия, выделенный в виде индивидуального вещества. Другой представитель образуется в растворах  $\text{NaF}$  и борной кислоты вместо простейшего соединения  $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_3\text{F}]$ . Можно надеяться, что дальнейшее изучение этого интересного класса соединений позволит выделить новых представителей класса комплексов фтора с полиборатами.

## ВЫВОДЫ

1. Приведены краткие литературные данные об известных комплексах бора и фтора.
2. Описан новый метод синтеза  $\text{KBF}_3\text{OH}$ .

3. Описаны метод синтеза и свойства  $\text{NaBF}_3\text{OH}$ . Это соединение очень хорошо растворимо в воде, не разлагается спиртом, титруется щелочью так же, как и  $\text{KBF}_3\text{OH}$ .

4. В растворах гидроксокрифтоборатов происходит обратимое накопление  $\text{BF}_4^-$ . Повышение температуры резко увеличивает скорость этого процесса, но незначительно отражается на равновесном выходе. Образование  $\text{BF}_4^-$  протекает по процессу, порядок которого меньше единицы. Присутствие фтористого калия резко тормозит образование  $\text{BF}_4^-$ . Поэтому  $\text{KBF}_3\text{OH}$  целесообразно перекристаллизовывать в присутствии КF.

5.  $\text{KBF}_3\text{OH}$  растворим в воде значительно лучше, чем  $\text{KBF}_4$ .

6. Описаны метод синтеза и свойства тетрафтортиробората калия  $\text{K}_2[\text{B}_3\text{F}_4\text{O}_3\text{OH}]$ . Соль растворима в воде менее, чем  $\text{KBF}_3\text{OH}$ . Растворимость ее равна 7,7% при  $25,6^\circ$  и 13,6% при  $50,3^\circ$ . Соль не разлагается спиртом. Образование  $\text{BF}_4^-$  в ее растворах происходит гораздо медленнее, чем в растворах  $\text{KBF}_3\text{OH}$ . Соль количественно титруется щелочью. Стереохимические соображения приводят к предположению о циклической структуре аниона.

7. Изучение совместной растворимости буры и фтористого натрия в воде при  $25^\circ$  указывает на отсутствие образования комплексов как в твердой фазе, так и в растворе.

8. Изучение совместной растворимости борной кислоты и фтористого натрия в воде при  $25^\circ$  указало на наличие резкого повышения растворимости обеих солей, связанного со значительным комплексообразованием в растворе. Эвтонический раствор содержит 44,3%  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 12,6% NaF. Каждый моль NaF дополнительно переводит в раствор около 2,5 молей  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

9. Рассмотрены общие свойства фтороборных комплексов.

Днепропетровский ордена Трудового  
Красного Знамени металлурги-  
ческий институт.  
Кафедра общей химии

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Berzelius. Pogg. Ann., 1824, 2, 413.
2. J. Berzelius. Pogg. Ann., 1843, 58, 503.
3. А. Базаров. Ber., 1874, 7, 1121.
4. А. Базаров. Bull. Soc. chim. France, 1874, 22, 8.
5. M. V. Gasselin. Ann. chim., 1894, [7] 3, 5.
6. Справочник физико-химических и технологических величин. М., Изд-во Сов. энциклопедия, 1927, т. I, 454.
7. Landolph. Ber., 1879, 12, 1583.
8. R. Abegg, C. Fox a. W. Herz. Z. f. anorg. u. allg. Chem., 1903, 35, 129.
9. Г. И. Петренко. ЖРФХ, 1902, 34, 37.
10. A. Travers a. L. Malaprade. Bull. Soc. chim. France, 1930, 47, 788.
11. H. Meerwein. Ber., 1933, 66, 411.
12. H. Meerwein, a. W. Rappnitz. J. prakt. Chem., NF, 1934, 141, 123.
13. L. Klinkenberg a. J. Ketelaar. Rec. trav. chim., 1935, 54, 959.
14. И. Г. Рысс. ДАН СССР, 1946, 54, 327.
15. L. Klinkenberg. Rec. trav. chim., 1937, 56, 36; Chem. Weekbl., 1937, 34, 23.
16. F. Sowa, Kroegeger a. Nicuwland. J. Am. Chem. Soc., 1935, 57, 454.
17. J. Mc Grath, G. Stack a. P. Mc Cusker. J. Am. Chem. Soc., 1944, 66, 4263.
18. И. Г. Рысс. ДАН СССР, 1946, 52, 421.
19. И. Г. Рысс и М. М. Слупская. ДАН СССР, 1947, 57, 689; ЖФХ, 1948, 22, 1322.

20. И. Г. Рысс и М. М. Слуцкая. ЖХОХ, 1949, 19, 1827.
21. И. Г. Рысс. ЖХОХ, 1949, 19, 1836.
22. C. Wamser. J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 1209.
23. И. Г. Рысс и М. М. Слуцкая. Бюлл. Всес. хим. об-ва им. Менделеева. 1940, № 9, 37; ЖФХ, 1947, 21, 549.
24. Sborgi a. Galliichi. Gazz. chim. Ital., 1924, 54, 263; H. Menzel. Z. f. anorg. u. allg. Chem., 1927, 166, 71.
25. H. Menzel. u. H. Schulz. Z.f. anorg. Chem., 1943, 251, 167.