

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕТРАФТОРБОРАТ-ИОНОВ В РАСТВОРЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ

Р. Ш. Халиуллин, Е. В. Леонтьева

DETERMINATION OF TETRAFLUOROBORATE BY POTENTIOMETRIC TITRATION

R. Sh. Khaliullin, E. V. Leonteva

Представлена методика потенциометрического титрования тетрафторборат-ионов. Методика требует учета условий проведения анализа посредством поправочного коэффициента. Предложенная методика позволяет проводить определение в присутствии перхлорат-ионов, которые обычно мешают количественному определению тетрафторборат-ионов.

The new method for determination of tetrafluoroborate by potentiometric titration is presented. The method is based on the hydrolysis of the tetrafluoroborate anion in water solutions and it takes into account the appropriate correction factor. The perchlorate ion is usually dependent to the tetrafluoroborate quantitative determination, then tetrafluoroborate and perchlorate exist in one solution. The discussed method resolves this analytical problem.

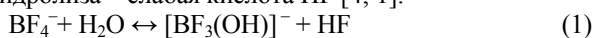
Ключевые слова: тетрафторборат, гидролиз, потенциометрическое титрование.

Keywords: tetrafluoroborate, hydrolysis, potentiometric titration.

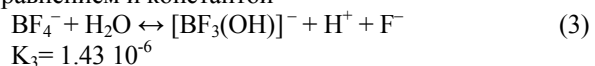
Твердые растворы $K(ClO_4)_{(1-x)}(BF_4)_x$, где $0 \leq x \leq 1$, являются перспективным материалом для экспериментов по дальнейшему изучению механизма радиационно-химического разложения кристаллических перхлоратов. Для корректного обсуждения результатов необходимо проанализировать состав реальных образцов во всем диапазоне концентраций [2; 3].

Кроме того, перхлораты и тетрафторбораты лития являются компонентами современных литий-ионных аккумуляторов и проблема их анализа при совместном присутствии в одной пробе также актуальна [6].

Анализ литературы показал отсутствие удобной методики анализа для определения BF_4^- в присутствии ClO_4^- . В большинстве методик определению BF_4^- мешают перхлорат-ионы. Разделение анионов требует сложных процедур и реагентов. В настоящей работе предлагается новый метод анализа, основанный на реакции гидролиза BF_4^- . Как известно, $KClO_4$ является солью сильной кислоты и сильного основания и гидролизу не подвергается. В то же время BF_4^- частично гидролизуется в водном растворе, а один из продуктов гидролиза – слабая кислота HF [4; 1]:



Суммарное равновесие описывается следующим уравнением и константой[^]



что допускает возможность количественного определения BF_4^- кислотно-основным титрованием по заместителю H^+ . Для определения точки эквивалентности разумно использовать потенциометрическое титрование с рН-чувствительным электродом и последующей математической обработкой полученной кривой титрования.

В настоящей работе приводятся основные результаты исследования и новая методика определения ионов BF_4^- в растворе в присутствии ClO_4^- -ионов.

В качестве титранта использовали 0.1 М раствор $NaOH$. Титровали растворы, содержащие BF_4^- в интервале концентраций от 0.01 до 0.1 М при комнатной

температуре. Для анализа брали 50 мл раствора BF_4^- различных концентраций и помещали в стаканчик из химически стойкого стекла. Предварительные эксперименты с использованием полипропиленового стаканчика показали, что материал посуды не сказывается на результатах анализа. Раствор перемешивался магнитной мешалкой. Потенциал контролировали стеклянным комбинированным электродом в сочетании с портативным прибором "Mera-ELWRO". После добавления очередной порции титранта раствор перемешивался примерно 1 – 2 минуты до установления постоянного значения рН.

По результатам титрования строили кривые титрования в осях рН – объем титранта, значение объема точки эквивалентности определяли стандартными математическими методами.

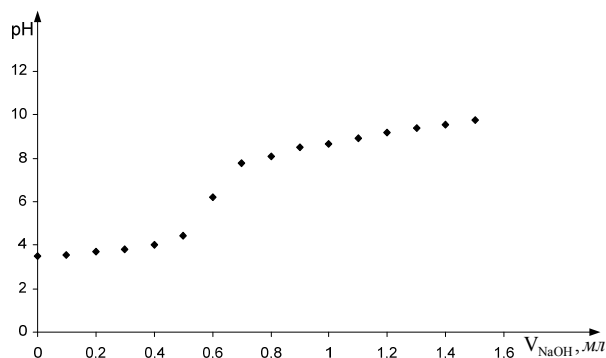
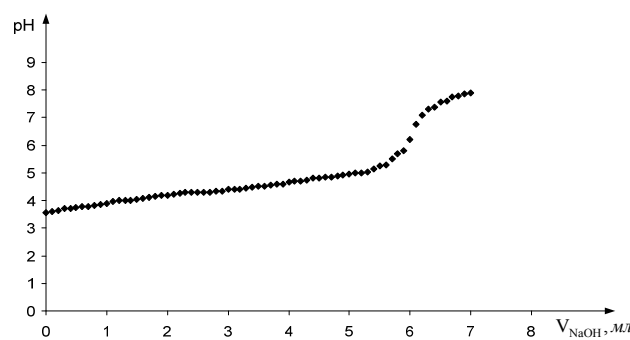
Экспериментальные результаты показали, что изменение ионной силы в пределах 0,01 – 0.1 М не приводит к изменению результатов анализа.

Теоретические расчеты на основе приведенных выше уравнений и констант показывают, что в водных растворах KBF_4 при концентрациях 0.01 – 0.1 М рН должен быть порядка 2.5, а степень гидролиза порядка 10 %. Реальное значение рН в исходных растворах до начала титрования было равным 3.4 – 3.5.

Как видно на рисунках, наблюдаются отчетливо выраженные скачки титрования при значениях объемов на порядок меньше ожидаемых значений в соответствии с классическим расчетом по формуле:

$$C(BF_4^-) V(BF_4^-) = C(NaOH) V(NaOH). \quad (4)$$

Правильность определения BF_4^- проверяли методом "введено – найдено". Полученные результаты приведены в таблице. Как видно, наблюдается довольно уникальный результат: при титровании оттитровывается только $\approx 13\%$ от истинного содержания аниона, что фактически отражает степень гидролиза анализируемого аниона. Уникальность заключается в том, что степень гидролиза не зависит от концентрации вещества в растворе. Приведенные результаты показывают, что данная методика характеризуется плохой правильностью и в то же время хорошей воспроизводимостью. Относительное стандартное отклонение анализа не превышало 3 % (доверительная вероятность 0.95, $n = 3$ и более).

Рис. 1. Кривая титрования 0,01 М раствора KBF_4 Рис. 2. Кривая титрования 0,1 М раствора KBF_4

Таблица

Проверка правильности определения тетрафторбората методом «введено-найдено»

Введено BF_4^- , $M \times 10^4$	1000	500	100
Найдено BF_4^- , $M \times 10^4$	129	65	12.7
$\Delta_{\text{отн}}$, %	- 87.1	- 87.0	- 87.3
Коэффициент $K_{\text{попр}}$	7.88±0.16		

Как показывает сравнение расчетного (≈ 2.5) и реального (≈ 3.5) значения pH исходных растворов, концентрация ионов H^+ также на порядок меньше ожидаемого. Очевидно, что в данных условиях титрования реально оттитровывается только та часть анализируемого вещества, которая гидролизуеться до начала титрования. В работе [5] показано, что для достижения равновесия процесса гидролиза тетрафторборной кислоты в водных растворах необходимо от сотен минут до 2 – 3 месяцев, а степень гидролиза при равновесии изменяется от 77,7 % до 5,47 % в интервале концентраций от 0.001 М до 5.41 М, соответственно.

Для окончательного объяснения природы описанного эффекта требуются дополнительные исследования.

Одновременно, предложенную методику определения ионов BF_4^- потенциометрическим титрованием с применением стеклянного комбинированного электрода можно использовать на практике с учетом поправочного коэффициента. Значение коэффициента, полученного статистической обработкой экспериментальной выборки приведено в таблице. Расчет результата проводится по следующей формуле:

$$C(BF_4^-) = K_{\text{попр}} (C \times V_{\text{т.э}})_{\text{NaOH}} 10^{-3} \text{ [моль/л]},$$

где $C(BF_4^-)$ – концентрация анализируемого иона;

C и $V_{\text{т.э}}$ – концентрация и объем титранта в точке эквивалентности, соответственно;

$K_{\text{попр}}$ – поправочный коэффициент для данных условий анализа.

Литература

1. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 180 с.
2. Дробчик Т. Ю., Халиуллин Р. Ш., Невоструев В. А. Исследования сокристаллизации перхлората калия с периодатом, иодатом, нитритом, нитратом и сульфатом калия // Ползуновский вестник. 2006. № 2-1. С. 92 – 94.
3. Дробчик Т. Ю., Халиуллин Р. Ш., Невоструев В. А. Радиолиз твердых растворов KIO_4 , KIO_3 , KNO_2 , KNO_3 и K_2SO_4 в $KClO_4$ // Ползуновский вестник. 2006. № 2-1. С. 46 – 48.
4. Рысс И. Г. Химия фтора и его неорганических соединений. М.: Госхимиздат, 1956. 718 с.
5. Wamser C. A. Hydrolysis of Fluoroboric Acid in Aqueous Solution // J. Amer. Chem. Soc. 1948. Vol. 70. № 3. P. 1209 – 1215.
6. Wu-Huan Hou, Chuh-Yung Chen, Cheng-Chien Wang, Yao-Hui Huang. The effect of different lithium salts on conductivity of comb-like polymer electrolyte with chelating functional group // Electrochimica Acta. 2003. V. 48. P. 679 – 690.

Информация об авторах:

Халиуллин Рафик Шамилович – кандидат химических наук, доцент кафедры химии твердого тела и химического материаловедения КемГУ, grafik@mail.ru.

Rafik V. Khaliullin – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Solid State Chemistry and Chemical Materials Science, Kemerovo State University.

Леонтьева Елена Валерьевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физической, коллоидной и аналитической химии Кемеровской государственной медицинской академии, elena_leonteva@list.ru.

Elena V. Leonteva – Candidate of Chemistry, Assistant Professor at the Department of Physical, Colloidal and Analytical Chemistry, Kemerovo State Medical Academy.

Статья поступила в редколлегию 18.06.2015 г.