УДК 547.288.15:543.554:543.241:546.273*161-328

А. Н. Чеботарев

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра аналитической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, alexch@ukr.net

ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЙ СОСТАВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТЕТРАФТОРОБОРНОЙ КИСЛОТЫ. СООБЩЕНИЕ 1: ГИДРОЛИЗ ТЕТРАФТОРОБОРНОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Обобщены литературные данные о ионно-молекулярном составе водных растворов тетрафтороборной кислоты. Анализ работ позволяет заключить о существовании противоречий во взглядах исследователей на строение фтороборатных комплексов в растворах: механизм взаимодействия катион - анион определяется не только природой катиона и его концентрацией, но и сольватирующим эффектом растворителя.

Ключевые слова: тетрафтороборная кислота, гидролиз, ионно-молекулярный состав.

Тетрафторборная кислота **(ТФБК),** являясь основой ряда производств, уже более 200 лет служит предметом постоянного изучения многих исследователей [1-6]. Вместе с тем, до сих пор нет четкого представления о состоянии HBF_4 в водных растворах разной концентрации, что значительно затрудняет разработку простых и надежных методов ее определения, в частности, основанных на ее электрохимических свойствах.

Согласно данным [7], доказательством индивидуальности ТФБК в форме HBF_4 является совпадение теплоты образования экспериментально полученной (359,2 ккал/моль) и теоретически рассчитанной из B, $2F_2$ и $1/2H_2$. Между тем, вычисленная Ротом [8] теплота образования HBF_4 составляет 388,5 ккал/моль. Ганч [9] описал получение плавящихся при 56-58 °С, неустойчивых на воздухе кристаллов предполагаемого состава $H_2F^+BF_4'$ или BF_3 2HF. Однако использование Ганчем стеклянной посуды при проведении эксперимента подвергает сомнению полученные результаты. Шарп [4] полагает, что хотя ТФБК неизвестна в безводном состоянии, она существует в растворах.

При всем многообразии описанных способов получения ТФБК отсутствуют достоверные сведения о возможности приготовления ее безводной формы. ТФБК, полученная при пропускании трифторида бора через воду представляет собой сильнокислый раствор, содержащий фтороводород и ортоборную кислоту в соотношении 3:1. Смеси фтороводорода и трифторида бора, широко используемые в качестве катализаторов, лишь приблизительно отвечают составу HBF_4 [2].

По мнению Рысса [3] ТФБК молекулярной форме типа HBF_4 не реализуется, поскольку не выделена в свободном состоянии и не зафиксирована ее максимально возможная концентрация, как и не установлено ни общее, ни парциальное давление. Она существует только в растворах и не является индивидуальным соединением, что связано с сильным поляризующим влиянием протона на внутреннюю координационную сферу ацидокомплексного аниона BF^-_4 и характерно для большинства фторокомплексных кислот. Устойчивость BF^-_4 в водных растворах обусловлена образованием крупного внешнесферного катиона гидроксония H_3O^+. Несмотря на это в системе начинают протекать процессы последовательного замещения фторид-иона во внутренней сфере на гидроксил.

По данным [101 в водных растворах HBF„ имеет место равновесие (1):

$$BF_4^- + H_2O \xrightleftharpoons{K_1} BF^3(OH)^- + HF$$

которое усложняется электролитической диссоциацией HF. Величина К) зависит от температуры раствора, меняясь от 2,8 10 $^{-3}$ до 7,3 10 $^{-3}$ при концентрации HBF_4 0,0018 - 0,019 М при 25 °С и 100°С соответственно. Опытные значения

констант гидролиза имеют вид $\lg K_1 = -\dfrac{707}{T} - 0{,}25$ Наблюдающаяся в достаточно разбавленных растворах тенденция к росту от 2,4 до 6,4 (pK) объясняется более глубоким гидролизом гидроксофторобората.

На основании кондуктометрических и потенциометрических исследований [5, 6, 10-22], методов ЯМР ^{19}F и *Н [23, 24] было установлено, что водные растворы ТФБК представляют собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из разнозамещенных гидроксофтороборных кислот, а также H_30^+, $B(OH)_3$, $B(OH)_4$', HF. Гидролитические процессы описываются реакциями ступенчатого комплексо- образования (1, 2-4):

$$BF_3(OH)^- + H_2O \xrightleftharpoons{K_2} BF_2(OH)_2^- + HF \qquad (2)$$

$$BF_2(OH)_2^- + H_2O \xrightleftharpoons{K_3} BF(OH)_3^- + HF \qquad (3)$$

$$BF(OH)_3^- + H_2O \xrightleftharpoons{K_4} B(OH)_4^- + HF \qquad (4)$$

Согласно [5, 15] в растворах гидроксотрифтороборатов происходит постепенное образование BF_4^-, доходящее до состояния равновесия (5), мало зависящего от температуры для разбавленных (0,11-0,33 моль/л) растворов, а для концентрированных и от концентрации:

$$3\,BF_3OH^- \rightleftharpoons 2\,BF_4^- + H_3BO_3 + F^- \qquad (5)$$

В более концентрированных (> 0,4 моль/л) растворах доминирует равновесие диспропорционирования (6)

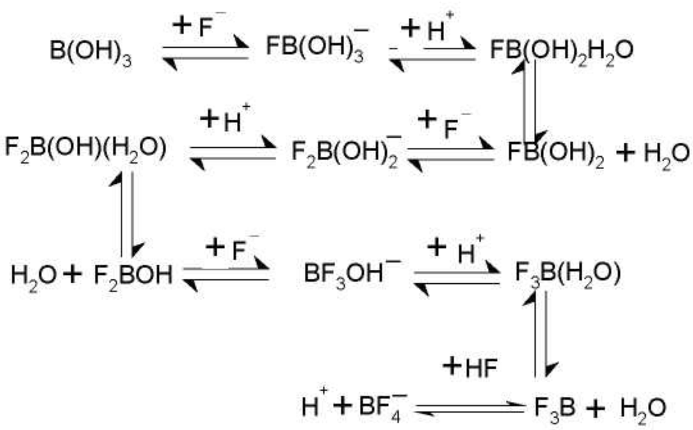
$$2\,BF_3OH^- \rightleftharpoons BF_2(OH)_2^- + BF_4^- \qquad (6)$$

т.е. $BF_2(OH)^-_2$ в кислой среде превращается в более устойчивый BF_4^-. По мнению авторов [14, 15, 25] в кислых растворах этом процесс гидролиза BF_4^- затормаживается и вполне вероятно существование равновесия (6).

Оценка каталитического влияния H^+ на процесс образования BF_4^- дана в работе [26] . При исследовании кинетики изотопного обмена между BF_4^- и HF с использованием изотопа ^{18}F [20] было установлено, что скорость обмена пропорциональна концентрации H^+ без учета процесса сольватолитической диссоциации.

Увеличение скорости замещения лигандов в кислой среде характерно для фто-роацидокомплексов [20, 27-34]. Механизм катализа заключается в присоединении ионов H^+ к одному из координированных ионов F^- и ослаблении связи B—F. Чувствительность фтороборных комплексов к протонному катализу является функцией заряда и различий в рК протонированного и депротонированного лиганда. Описывая состав ТФБК и гидролитические процессы, не следует забывать о равновесных процессах, происходящих при взаимодействии борной и фтороводородной кислот в водных растворах поскольку все эти равновесия взаимосвязаны.

В работах Уэмзера [13, 14] и Рысса [35] показано, что при взаимодействии H_3BO_3 и HF происходит быстрое образование BF_3OH^-, но превращение последнего в BF_4^- является относительно медленным процессом, скорость которого пропорциональна концентрации HF и диссоциированной форме $BF_3(H_2O)$. Этот факт объясняется Рыссом [28] з позиций кислотного катализа следующими схемами реакций:



Замещение OH в $BF(OH)^-_3$, образующемся при быстром обратимом присоединении F^- к $B(OH)_3$, на атомы F протекает через обратимые процессы присоединения H^+, отщепление H_2O и присоединение F^-. С присоединением F^- конкурирует присоединение воды. Прогрессирующее замещение OH^- на F^- усиливает акцепторные свойства бора и кислотные свойства координированной воды, вызывает повышение кислотности раствора для увеличения аквакомплекса и замедляет отделение от него воды. Последние стадии образования BF^-_4 протекают медленнее.

Рысс [35] считает, что при соотношении HF/H_3BO_3 >3 первой стадией поцесса является быстрая реакция (7)

$$H_3BO_3 + 3HF \leftrightarrows BF_3(OH)^- + H^+ + 2H_2O, \qquad (7)$$

за ней следует быстро устанавливающееся равновесие (8)

$$BF_3(OH)^- + H^+ \leftrightarrows BF_3 \cdot H_2O \qquad (8)$$

Лимитирующий образование BF_4^- процесс определяется уравнением (9)

$$BF_3 \cdot H_2O + HF \leftrightarrows BF_4^- + H^+ + H_2O. \qquad (9)$$

Каталитическое действие ионов водорода при образовании BF_4^- волне вероятно, так как они ускоряют обратный процесс - гидролиз BF_4^-. Для смеси, содержащей избыток H_3B0_3 при образовании BF_3H_20 предполагается иной механизм реакции. Опытные данные кинетических исследований отвергают возможность непосредственного образования тетрафтороборной кислоты (10)

$$4HF + H_3BO_3 \leftrightarrows HBF_4 + 3H_2O \qquad (10)$$

Авторы [6] считают, что при снижении pH раствора все более существенным становится вклад протонокаталитического механизма, при этом чувствительность к протонному катализу растет по мере увеличения числа гидроксильных групп во внутренней сфере фтороборного комплекса.

При высоких концентрациях и большой кислотности в растворе превалирует HBF_4. **По** данным [5] степень гидролиза BF_4^- снижается от 78 до 5,5 % с повышением концентрации от 0,001 до 5 М. При разбавлении растворов и невысокой кислотности увеличивается содержание гидроксофтороборатных анионов с меньшим количеством ионов F'. Авторы [19] отмечают, что в кислых растворах с pH ниже 4 и концентрации F' ~ 10^{-2} М доминирует BF^-_4. Эта же форма неизменно присутствует даже при низких по концентрациях растворов.

Интересно отметить, что в работе [36], опубликованной в 1974 Амстронгом и Перкинсом, отмечается устойчивость аниона BF^-_4 как в твердых соединениях, так и безводных растворах. Детальные теоретические расчеты энергетики реакций гидролиза BF_4' (1) в двух направлениях привели авторов к заключению о предпочтительности смещения данного процесса влево ($K_{гидр}$= 3,27 $ПО^{'6}$), т.е. устойчивости тетрафторобората к гидролизу.

На рисунке, позаимствованном из работы [21] четко показано распределение различных фтороборатных форм в зависимости от концентрации F -ионов при pH=3.

Концепция Головнева [37] заключается в определяющей роли кислотности среды в распределении моноядерных фтороборатных комплексов.

С учетом соотношения стехиометрических коэффициентов п и ш в уравнении равновесия (11)

$$BF_{4-m}(OH)_n^- + mF + nH^+ \leftrightarrows \quad BF_4^- + nH_2O \qquad (11)$$

при, ($1 \leq n = m \leq 3$), значение соотношений $[BF_4^-]/[BF_4^-$ ra(OH)n] увеличивается, а устойчивость BF_4^- относительно других форм бора (III) возрастает с уменьшением pH. При сопоставлении стехиометрических коэффициентов равновесия (12)

$$B(OH)_3 + 4F^- + 3H^+ \leftrightarrows \quad BF_4^- + 3H_2O \qquad (12)$$

и уравнения (13)

$$pH_{опт} = pK_{HF} + \lg\{(m-n)/n\} \qquad (13)$$

где K_{HF} - константа ионизации HF; $pH_{опт}$ - соответствует экстремумам pH при условии образования в растворе HF; соотношение $[BF_4\ ]/[B(OH)_3]$ имеет максимум при $pH_{опт}$ = 2,5 (pK_{HF} = 3), т.е. при pH < $pH_{опт}$ оно уменьшается с возрастанием кислотности среды.

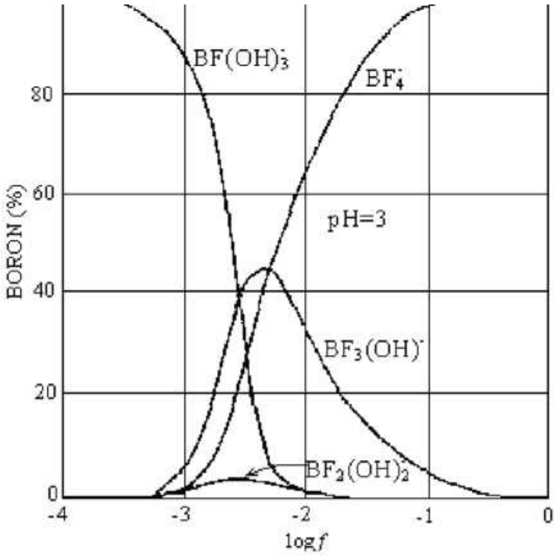


Рис. Относительные количества фтороборатных форм при pH=3, как функции концентрации свободных ионов F- в равновесной системе.

Для равновесия (14)

$$B(OH)_3 + mF^- + nH^+ \leftrightarrows BF_m(OH)^-_{3-n} + nH_2O \qquad (14)$$
$$(m = 2;\ n = 1 \text{ или } m = 3;\ n = 2)$$

соотношения $[BF_2(OH_2)^-]/[B(OH)_3]$ и $[BF_3OH^-]/[B(OH)_3]$ имеют максимум при pHопт = pKHF ≈ З и pH ≈ 2,7 соответственно уравнению (13).

Таким образом, в водных растворах с pH < 2,5 согласно [28] по мере увеличения кислотности среды устойчивость фторидных форм бора (III) понижается относительно $B(OH)_3$.

Содержание BF_4^- в долях от стехиометрически возможной при взаимодействии HF и H_3B0_3 определяется фторидным числом φ: φ = EF/EB, где SF - суммарное чило атомов фтора в системе; ТВ - суммарное число атомов бора. При избытке в системе HF φ >4; при избытке НЗВОЗ φ < *4*. Следует подчеркнуть, что HF и H_3B0_3 являются непременными компонентами равновесий, реализуемы в ТБФК любого состава, включая «стехиометрическую» НВF4 с φ = 4. Глубина протекания гидролиза зависит от фторного числа [5]. В кислой среде при φ > 4 состав раствора определяется в основном равновесием (1). При φ = 4 наблюдается увеличения закомплексованности фтором с ростом концентрации раствора. Концентрация BF_4^- возрастает, а иных фтороборатных форм убывает. Содержание HF превышает содержание $BF(OH)_3^-$, $B(OH)_3$. Свободная кислотность раствора [H+] при φ = *4* несколько ниже общей концентрации кислоты, что связано с неполным превращением реагентов. При уменьшении фторного числа [H+] возрастает и становится больше (M = S F/4). В области невысоких значений ф происходит накопление [H+] по уравнению (15).

$$B(OH)_3 + 3BF_4^- + H_2O \leftrightarrows 4BF_3(OH)^- + H^+ \quad (15)$$

Этот эффект в большей мере проявляется в разбавленных растворах, что согласуется с влиянием концентрации на равновесие (15). Уменьшение ф приводит к повышению содержания $BF_2(OH)_2'$ и $BF_3(OH)_3$, однако их абсолютные количества остаются неизменными. Особенно сильно снижение ф = 2,50, особенно в разбавленных растворах.

В табл. 1, приведенной Плахотником в работе [5] сопоставлены рассчитанное и экспериментальное содержание BF^-_4 для ряда значений BF^-_4 и φ При увеличении концентрации и уменьшении φ наблюдаемое прогрессирующее отклонение в сторону меньших значений BF^-_4. Причиной этого вероятнее всего является протекание процесса протонирования гидроксофтороборных комплексов.

Таблица 1

$\bar{M}$, моль/л	φ		φ		φ		φ	
	рассч.	эксп.	рассч.	эксп.	рассч.	эксп.	рассч.	эксп.
0,1	0,0788	0,0780 ± 0,0008	0,0808	0,0801 ± 0,0007	0,0832	0,0835 ± 0,0008	0,0864	0,0856 ± 0,0006
1,0	0,879	0,799 ± 0,007	0,894	0,810 ± 0,005	0,913	0,864 ± 0,07	0,953	0,927 ± 0,010
5,0	–)*	–)*	–)*	–)*	4,709	4,11 ± 0,06	4,890	4,762 ± 0,04

* – область кристаллизации $B(OH)_3$.

Кондуктометрическими измерениями установлено [13, 14], что при взаимодействии 4 молей HF и одного моля борной кислоты, входящих в состав водного раствора, три моля HF реагируют немедленно с H_3B0_3, образуя HBF_3OH. Последняя более медленно реагирует сH^+ с образованием тетрафтороборной кислоты.

Константа равновесия гидролиза (16)

$$HBF_4 + H_2O \leftrightarrows HBF_3OH + HF, \quad (16)$$

описываемая уравнением первого порядка для концентрации раствора 0,011-0,1 М при 25 °С оценена в 2,3 10^{-3}.

По данным Уэмзера [13, 14], одним из первых указавшего на ступенчатый характер гидролиза BF_4' на основании методов кондуктометрического и потенциометрического титрования, в разбавленных растворах очень быстро устанавливается впервые им исследованное равновесие (17)

$$HBF_3OH + H_2O \leftrightarrows HBF_2(OH)_2 + HF \quad (17)$$

Величина константы второй ступени гидролиза K_2 (17) составляет 0,011 при 25 °С [14]. Уэмзер отмечает рост значений K_t и K_2 с повышением концентрации кислоты. Следует отметить, что найденное в работе [14] значение K_2 в пределах pH 0,8-5,5 требует проверки, поскольку вытекающие из этой величины соотношение $K_J/K_2>1$, не соответствует ступенчатому характеру гидролиза.

Схема равновесия гидролиза BF_3OH^- изучалась Рыссом и Устьяновой [15] методом потенциометрического титрования с помощью хингидронного и каломельного электродов в растворе KBF_3OH при pH 3,04-8,42. Среднее значение K_2 при 15 °С составляет $2{,}710^{-4}$ т.е. приблизительно в семь раз меньше $K_г$ Характерно, что снятие кривых потенциометрического титрования KBF_3OH растворами NaOH не обнаружило ступенчатости разложения соли при всех исследованных концентрациях реагентов (0,01-1 М растворы). По мере повышения концентрации реагентов раствор ведет себя как все более и более слабая кислота. Особенно плохо выражен скачок потенциала при титровании 0,96 М KBF_3OH одномолярным раствором щелочи. Снижение кислотности растворов до pH = 8,42 вызвано подавлением гидролиза BF_3OH^- и диссоциации HF продуктами разложения.

При потенциометрическом титровании BF_3OH^- наблюдается только один скачок, но это не исключает ступенчатости гидролиза. Это возможно при несущественном различии констант гидролиза BF_3OH^- и промежуточных соединений.

При проведении расчета начальных участков опытных кривых титрования $NaOH/KBF_3(OH)$ и вычисленных стехиометрических концентраций реагентов и вида зависимости pH от вычисленных концентраций F' и BF_3OH^- оказалось, что удовлетворительное совпадение с опытными данными дают схемы гидролиза, соответствующие уравнениям (2) и (18).

$$BF_3OH^- + OH^- \leftrightarrows BF_2(OH)_2^- + F^- \tag{18}$$

Ступенчатость гидролиза оказывается наиболее выражена при большем отношении $BF_30H^-/BF_2(0H)_2^-$ при pH 4-5,73 и концентрации BF_3OH^- от 0,46 до 0,8 г-ион/л. При уменьшении этого отношения все большая часть прибавленной щелочи расходуется на разложение $BF_2(OH)_2^-$. Более достоверная величина K_2 получена из измерений в наиболее концентрированном растворе BF_3OH' (0,8 г-ион/л) при разложении последнего не более, чем на 20-30 %.

Величина К2 $(1{,}83\pm0{,}9)10^{-4}$, установленная Месмером потенциометрическим (с использованием фторид-селективного электрода) и ЯМР ^{19}F спектроскопическим методами [21, 24] при 25 °С и pH 2-6, C_F 0,02 подтверждает данные Рысса [15]. Однако, в работе [19] вновь сообщается о полученном соотношении К2/К1 > 1 ($1{,}3210^{-3}/3{,}610^{-4}$). Эти результаты получены в интервале pH 0,5-3,5, C_F^- = $0{,}925\ 10^{-4}$-1,98, μ = 1 и t = 25,35 °С. На наш взгляд, сравнивать величины K_2, приведенные разными авторами не совсем корректно, так как измерения проводились при различных температурах, разными методами при неодинаковых концентрациях и pH растворов.

Образование комплексных моноядерных фтороборатов с одним и двумя атомами фтора о которых упоминается в работах Рысса и Уэмзера [10, 13], впервые зарегистрировано методом ЯМР ^{19}F [24, 38]. В силу очень быстрого обмена cF в случае $BF_3(OH)_3$ резонансный пик в спектре ЯМР ^{19}F не наблюдается. Образование $BF_3(OH)_3$ доказывается лишь появлением в спектре составного пика свободных фторид-ионов и $BF_3(OH)_3$ при 44 м.д. Пики при -16, -23 и -30 м.д. отнесены соответственно к BF_4^-, $BF_3(OH)^-$ и $BF_2(0H)_2^-$. Количественное изучение гидролиза на стадии образования моно- и дифтороборатов затруднялось из-за ненадежности экспериментальных методов регистрации ионов F^- в широком интервале pH.

Новая серия работ по изучению ступенчатых процессов замещения ли-гандов во фтороборатных комплексах появилась с внедрением фторидселек-тивного электрода. Грассино и Хьюм [19] потенциометрическим методом зарегистрировали все константы равновесия комплексообразования (19-22) в системе H_3B0_3 и NaF на фоне 1 M $NaN0_3$.

$$B(OH)_3 + F^- \leftrightarrows BF(OH)_3^- \qquad (19)$$

$$B(OH)_3 + 2F^- \leftrightarrows BF_2(OH)_2- + OH- \qquad (20)$$

$$B(OH)_3 + 3F^- \leftrightarrows BF_3(OH)^- + 2OH^- \qquad (21)$$

$$B(OH)_3 + 4F^- \leftrightarrows BF_4^- + 3OH^- \qquad (22)$$

Полученные авторами [19] общие (Р) и ступенчатые (К) константы процессов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Общие и ступенчатые константы образования при 25 °С

pk_{19}	0,30±0,06	pβ	0,30±0,06
pk_{20}	6,10±0,05	pβ	6,27±0,01
pk_{21}	7,83±0,01	pβ	14,23±0,01
pk_{22}	7,39±0,02	pβ	21,62±0,01

Константы устойчивости $BF_2(OH)$ и $BF(OH)_3^-$ определяются кислотностью раствора.

По мнению Рысса и соавторов [10, 15, 21] гидроксотрифторобораты обладают большей термодинамической устойчивостью по сравнению с BF_4^-, тогда как Уэмзер [13,14] высказываетпротивоположное мнение.

В работе [19] сообщается о невысокой прочности моно- и трифтороборатных комплексах относительно ди- и тетрафтороборатов. К такому же выводу приходят Масалович с соавторами [40], проводившими потенциометрическое исследование водных растворов HF и H_3B0_3 при 25 °С. Нужно отметить, что авторы [40] отрицают существование в изучаемых системах с соотношением F/B < 3 моно- и дифтороборатных комплексов. Очевидно, в условиях эксперимента вклад этих частиц близок к точности измерений.

По данным [40] константы устойчивости $BF_3(OH)^-$ и BF_4^- равны соответственно (2,71,3)106 и (7,6± 1,3)106 и (7,6± 4,4)10^8 при ионной силе раствора 0,2 и pH 1,7, т.е. на порядок отличаются от соответствующих величин, найденных Месмером [21, 24]. Напротив, Моригути и Хасакава [39], исследуя растворы с pH 4-7, отличают наличие в этих условиях только $BF_2(OH)_2^-$ и $BF(OH)_3^-$. Авторы [39] полагают, что изучение систем с pH 4,5 с помощью стеклянного электрода не дает надежных результатов. При μ = 0,1 (NaCl) константа образования $BF(OH)_3^-$ по данным [39] равна 10^{1}-^{33}, а $BF_2(OH)_2$' – 10 $^{-614}$; при μ = 0,7 константы равны соответственно $10^{1,71}$ и $10^{7,2}$. Сравнительно невысокая прочность дифтороборатного аниона связывается авторами с большей степенью искажения геометрической формы четырехгранника.

Причина разногласий в интерпретации констант устойчивости фтороборатных комплексов заключается в перенесении авторами [39] представлений о свойствах фтороборатов в кислых растворах с pH < 3 на растворы с pH 2-7. Другими источниками погрешностей может служить комбинирование данных, полученных в кислых средах при неконтролируемой величине ионной силы с полученными в слабокислой и нейтральной среде. Опытами Плахотника [5] была показана необходимость совпадения результатов при подходе к равновесным процессам с двух сторон.

По мнению Плахотника и Буслаева [16] наиболее доверительными в настоящее время представляется экспериментальные данные, полученные [21,24] с использованием водородного электрода при работе с растворами с pH 2-7, μ = 1 (NaCl). Константы равновесия ступенчатого замещения OH^- на F^- при превращении $B(OH)_4^-$ в BF: по уравнению (23)

$$BF_n(OH)^-_{4-n} + F^- \leftrightarrows BF_{n+1}(OH)^-_{3-n} + OH^- \qquad (23)$$

представлены в табл. 3.

Таблица 3

Константы устойчивости фтороборатных комплексов

n	0	1	2	3
lg k	-5,3±0,2	-6,3±0,2	-7,1±0,02	-8,4±0,1

Между тем, Месмер [21] отмечает неправомочность этих величин для растворов, содержащих недиссоциированные молекулы кислоты HBF_3OH или $HBF_2(OH)_2$ или полифтороборатные формы.

Согласно [6] константы равновесия гидролиза K фтороборатных комплексов могут быть выражены через константы равновесия замещения фтора на молекулу H_20 и диссоциацию соответствующего аквакомплекса (24, 25)

$$BF_n(OH)^-_{4-n} + H_2O \leftrightarrows BF_{n-1}(OH)^-_{4-n} \cdot (H_2O) + F^- \qquad (24)$$

$$BF_{n-1}(OH)^-_{4-n}H_2O \leftrightarrows BF_{n-1}(OH)^-_{5-n} + H^+ \qquad (25)$$

Отщепление F' затрудняется по мере роста и увеличения акцепторной способности соответствующей кислоты Льюиса. Рост должен сопровождаться уменьшением констант гидролиза моноядерных комплексов.

Сопоставляя полученные результаты с литературными данными, Плахотник с соавторами [6, 16] делает вывод, что важнейшим фактором влияющим на поведение фтороборатных комплексов является изменение электронной плотности центрального атома и лиганда. В растворах HBF_4 возможно образование ионных пар H^+-BF_4', при котором происходит понижение электронной плотности на ближайшем к катиону атому фтора из-за частичного образования ковалентной связи, что, в свою очередь, ведет к уменьшению электронной плотности на атоме бора, приближая характер связи B-F в ионных парах F к их характеру в BF_3.

Последовательное замещение фтора на гидроксид вызывает увеличение электронной плотности на центральном атоме и, как следствие, лабилизацию комплексов за счет ослабления связи B—F. Механизм замещения лигандов в $BF_n(OH)^-_{4\ n}$ в качестве лимитирующей включает стадию разрыва связи B-F (S_N1), прочность которой понижается за счет индуктивного эффекта со стороны сильноосновного донора гидроксильных групп. Лабильность комплексов $BF_n(OH)\ -_{4-n}$ растет с уменьшением n, что находит свое отражение в кинетике замещения, фиксируемой методами ЯМР [24]. Тетрафтороборная и гидроксофтороборные кислоты диссоциированы в растворе практически нацело.

Авторами [5] показано, что в изоэлектрическом ряду BF_4^-, BF_3OH^-, $BF_2(OH)^-_2$, $BF(OH)^-_3$ наблюдается увеличение термодинамической и одновременное уменьшение кинетической устойчивости комплексов при замещении фторида на гидроксил, что свидетельствует о доминирующем влиянии фактора изменения электронной плотности на центральном атоме и лигандах.

Исходя из результатов исследования электропроводности, Уэмзер [13] указывает на уменьшение силы кислот в ряду $HBF_4 \rightarrow HBF_4 \rightarrow HBF_3OH \rightarrow HBF_2(OH)_2 \rightarrow HBF(OH)_3 \rightarrow B(OH)_3$. При этом HBF_4 сравнимо с HC1, HBF_3OH (рК = 0,71) подобна трихлоруксусной кислоте, а $HBF_2(OH)_2$ приближается по силе к дихлоруксусной кислоте. По мнению Рысса [10] ион $BF_3(0H)'$ является анионом кислоты более сильной, чем плавиковая. Термодинамическая константа диссоциации HBF_4 в воде найденная Судаковой и соавторами [41, 42] на основании данных изопиестического метода расчета осмотических коэффициентов и коэффициентов активности, составляет 2,77±0,11 (pK_a = -0,44±0,02), что удовлетворительно согласуется с величиной рК = -0,48±0,02, найденной экстраполяцией значений термодинамических констант в среде спиртов.

Следует подчеркнуть, что результаты, представленные Судаковой впервые дают количественную характеристику силы HBF_4 поскольку диссоциация тетраф- тороборной кислоты в воде осложненная протеканием гидролиза, что исключает непосредственной определение константы диссоциации.

При проведении потенциометрического титрования тетрафтороборной кислоты в различных органических растворителях метанольным раствором гидрооксида тетраэтиламмония [41] определены термодинамические константы диссоциации (табл. 4). Тетрафтороборная кислота в этих условиях титруется как одноосновная.

Таблица 4

Термодинамические константы диссоциации тетрафтороборной кислоты в органических растворителях при 25 °С

Растворитель	pK_{HBF_4}
метанол	2,90 ± 0,15
этанол	4,66 ± 0,12
пропанол	6,28 ± 0,19
бутанол	7,22 ± 0,24
ацетон	2,42 ± 0,08
диметилформамид	3,45 ± 0,15
диметилсульфоксид	3,00 ± 0,13
диэтиленгликоль	1,59 ± 0,08

Полученные результаты иллюстрируют уменьшение силы кислоты при переходе от низших спиртов к высшим, что связано с влиянием диэлектрической проницаемости растворителя. Вместе с тем, определенное влияние на величину pK оказывает и химическая природа растворителя, что очевидно в случае метанола и диэтиленгликоля.

Анализ литературных данных свидетельствует о противоречии взглядов авторов на распределение фтороборатных комплексов в водных растворах и их устойчивости даже на качественном уровне. Не подвергается сомнению вывод о том, что протекание кислотного гидролиза определяется сложным набором конкурирующих процессов. Характер гидролитических равновесий зависит в основном от электронной плотности на центральном атоме и лигандах, от концентрации раствора, фторного числа и pH. Меньшее влияние оказывает изменение концентрации фонового электролита.

Щелочной гидролиз фтороборатных анионов впервые детально изучался по руководством Рысса [3, 11,12, 15, 27, 28], а впоследствии в сотрудничестве с Плахотником [32, 43, 44] и под его руководством [16-18, 33-35, 46]. Этой проблеме также посвящены работы Уэмзера [13, 14] и Месмера [21, 24].

Щелочной гидролиз, протекающий по уравнению (26)

$$BF_4^- + 4OH^- \leftrightarrows BO_2 + 4F^- + 2H_2O \tag{26}$$

является очень медленным процессом скорость которого не зависит от концентрации гидроксид ионов и прямо пропорциональна первой степени концентрации BF_4' [14]. Согласно [27] изменение щелочности мало влияет на гидролиз BF_4'.

Устойчивость иона BF_4^- в нейтральных и щелочных растворах послужила основанием для определения более лабильных фтороборатов [21]. Невозможность точного алкалиметрического титрования растворов тетрафтороборной кислоты объясняется наличием в растворе легко разлагающихся щелочью анионов других кислот, отличающихся по составу от чрезвычайно медленно разлагающегося BF_4^- [27, 46].

Чрезвычайно медленный процесс щелочного гидролиза BF_4' по мнению авторов [27, 28] вызван резко отрицательным значением энтропии активации. Общеизвестная устойчивость водных растворов тетрафтороборатов связана не с условиями равновесия, а с очень низкими значениями константы скорости гидролиза при низких температурах. Рентгенографические исследования Рысса и Радченко [47] в атмосфере гелия показали, что даже при 30° константа равновесия гидролиза BF_4' с образованием BF_3OH^- и HF составляли всего 2,710 $^{-3}$ и при концентрациях 2,78 и 4,63 М в водныхрастворах содержится не более 3,510 BF_3OH^-.

Щелочной гидролиз BF_4^- протекает по реакции (27) (механизм S_N1 (Д)) с отщеплением одного из ионов F^- в стадии лимитирующей скорость процесса

$$BF_4^- \underset{\text{lim}}{\overset{S_N1}{\Leftrightarrow}} BF_3 + F^- \tag{27}$$

При разложении BF_4^- щелочью автокаталитического участка не наблюдается. Последующие стадии замещения имеет значительно более высокие скорости, что связано с увеличением лабильности промежуточных гидроксофтороборных анионов в щелочной среде и изменением механизма гидролиза.

Механизм щелочного гидролиза BF_3OH^-, изученный методом измерения электропроводности во времени при 0° отличается от гидролиза BF_4^- [14, 44]. Скорость разложения BF_3OH^- увеличивается с ростом содержания в растворе гидроксо групп [44].

Исключается возможность непосредственной нуклеофильной атаки атома В в BF_3OH^- по механизму S_N2, т.к. электронная плотность на В в BF_3OH^- выше, чем в BF_4^-. Стехиометрия щелочного гидролиза гидроксофтороаниона бора описывается ур. (28)

$$BF_3OH^- + 3OH^- \leftrightarrows B(OH)_4^- + 3F^- \qquad (28)$$

Количественное исследование кинетики щелочного гидролиза BF_3OH^- [43, 44] показало, что первой стадией процесса является практически мгновенно устанавливающееся обратимое кислотно-основное равновесие с образованием сопряженного основания (механизм S_N1CB) по ур. (29).

$$BF_3OH^- + OH^- \leftrightarrows BF_3O^{2-} + H_2O \qquad (29)$$

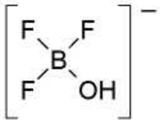
Изменение начальной концентрации BF_3OH^- в 25 раз не вызывает систематического изменения константы процесса (29). Среднее значение ее равно 3130± 60 лт/ион $^{-1}$; рК кислотной диссоциации BF_3OH' при 0° равен ~ 1,44 [43]. Тенденции к увеличению константы скорости гидролиза с разбавлением растворов связана по мнению авторов [43] с прогрессирующим влиянием непосредственной акватации BF_3OH-,

Величина К достаточно велика для того, чтобы даже при небольшом избытке щелочи практически полностью перевести BF_3OH^- в BF_3O^{2-}. В этом случае дальнейший щелочной гидролиз должен описываться уравнением 1-го порядка. Ион BF_3O^{2-} испытывает быстрое разложение по механизму S_N1 [44], константа скорости равна (2,00+ 0,04) 10 ^{2} сек^1, тогда как для BF_4^- k = 410 $^{-8}$ при 0°. Наличие двукратного отрицательного заряда на анионе способствует резкому возрастанию энтропии активации Д S^4 для реакций отщепления F' от комплекса; скорость разложения BF_3O^{2-} также усиливается большим индукционным эффектом атома кислорода. Замещение хотя бы одного атома F в $BF_30^{2'}$ на О или ОН должно дополнительно увеличивать скорость щелочного разложения промежуточных продуктов ($BF_2(OH)$ O^{2-}) и общая скорость разложения $BF3O^{2-}$ до бората и фторида определяется уравнением (30)

$$\upsilon = k[BF_3O^{2-}]. \qquad (30)$$

В работе [48] методом ИК-спектроскопии было доказано, что $BF_3(OH)^-$ в щелочных растворах (рН 8-10) превращается в результате гидролиза в тетраборат-ион. Дальнейшее повышение рН приводит к появлению метаборат-иона $(BO_2)^-$.

Быстрое разложение BF_3OH в щелочной среде по мнению Рысса [49] связано с внутрисферным переносом протона и последовательными процессами отщепления HF и присоединения воды (31, 32).

 $\rightleftharpoons HF + BF_2O^-$ (31)

$$BF_2O^- + H_2O \leftrightarrows HF + BF(OH)O^- \quad (32)$$

Щелочной гидролиз $BF_2(0H)_2^-$ также протекает по механизму S_N1CB, но возрастание электронной плотности на атом бора при замещении F^- на OH^- снижает кислотные свойства аниона и уменьшает равновесные концентрации сопряженного основания [16]. Дальнейшее ослабление связи B-F приводит к повышению лабильности комплекса и увеличению растворимости соответствующих солей за счет усиления гидратации аниона и уменьшения прочности кристаллической решетки. Этим объясняются трудности синтеза солей типа $MBF_2(OH)_2$ и $MBF(OH)_3$ [13]. При попытке концентрирования растворов, содержащих анионы $BF_2(OH)_2^-$ и $BF(OH)_3^-$ по данным [49-52] происходит их олигомеризация с образованием циклических фтороборатных комплексов - тетрафторотриборатов и гексафторотри- боратов.

В растворах с pH > 8 невозможно образование фторидных комплексов. Это положение подтверждается исследованиями Месмера и сотрудниками [21, 24], показавшего отсутствие фтороборатов в растворах, содержащих смесь 0,01 М $B(OH)_3$ и 0,02 М F' методом потенциометрии. По их данным только около 1 % от стехиометрически возможного содержания фтороборатов регистрируется при pH ниже 6, что демонстрирует отсутствие фтороборатов в области, где $B(OH)_3$ превращается вB(OH);.

Как показали исследования предпринятые Плахотником и сотр. [4, 5, 52, 54] тетрафтороборат анион чувствителен к солевым эффекта раствора, при этом величины солевых эффектов разных фоновых электролитов (NaCl, $NaN0_3$, Na- $C10_4$) практически не отличаются. Несколько более ощутимое действие NaCl по сравнению с $NaC10_4$ объясняется [53] более сильным влиянием на структуру активности воды. Все эксперименты проводились в щелочной среде при достаточно высоких pH, когда вкладом кислотного катализа можно пренебречь.

При формировании переходного состояния в водных растворах большую роль играет различие в энергиях гидратации реагирующих и образующихся частиц. При отщеплении иона F^- (Д H°гидр. = 112 ккал/г-ион) от аниона BF_4^- (Д $H°_{гидр}$ = 43-55 ккал/г-ион) по механизму S_N1 усиливается гидратация активированного комплекса, что приводит к большому по абсолютной величине и отрицательному по знаку Д S^4 и небольшому значению энергии активации. Отличие Д H° и Д S^0 процесса распада BF_4' до F' и BF_3 в газовой фазе от активационных параметров того же процесса в водном растворе - следствие сольватокинетического эффекта, который проявляется в снижении энергетических затрат на активацию реагентов при сольватации переходного состояния.

При введении фоновых электролитов снижается сольватирующая способность среды, и уменьшается сольватокинетический эффект и скорость процесса гидратации. В интервале изменения ионной силы от 0,1 до 10 наблюдается линейная зависимость lgk от р [45]. Так, при изменении р от 0,14 до 8,0 в присутствии $NaC10_4$ скорость гидролиза BF_4^- при 70 °С уменьшается от 3,810 $^{-4}$ до ~ 1 10^{-4}, но порядок величин не меняется.

Особого внимания заслуживает аспект влияния катионного состава растворов на процессы замещения лигандов во фтороборатных комплексах. Как показал анализ работ [55-69] взгляд исследователей на строение фтороборатных комплексов в растворах довольно противоречив: механизм взаимодействия катион - анион определяется не только природой катиона и его концентрацией, но и сольватирующим эффектом растворителя.

Литература

1. *Фтор* и его соединения *I* Под ред. Дж. Саймонса. Т. 1. - М.: ИЛ, 1953. - 509 с.
2. *Буз Г., Мартин Д.* Химия трехфтористого бора и его производных. - М.: ИЛ, 1955.-287с.
3. *РыссИ.Г.* Химия фтора и его неорганических соединений. - М.: Госхимиздат, 1956. - 718с.
4. *Успехи* химии фтора *I* Под ред. А.П. Сергеева. - М.Л.: Химия, 1964. - 264 с.
5. *Плахотник В.Н.* О составах растворов борфтористоводородной кислоты при 25 °С. М. Деи. ВИНИТИ № 1883-75. 1975.
6. *Плахотник В.Н.,Слизкий С.М.* Устойчивость моноядерных фтороборатных комплексов в водных растворах *П* Коорд. химия. - 1980. - Т. 6, № 7. - С. 1009-1016.
7. *WazstenbergH.* Zur Thermochemicales Fluos *HZ.* anorg. chem. - 1926. -Bd. 1 5 1 , N 4 . - S . 326-330.
8. *Roth W.A.* The thermochemistry ofboron *H* Z. Naturforsch. - 1946. - Bd. l . - S . 574-576.
9. *HantzschA.* Uber Hydrofluor- und Hydrochlor-Acidmsalze *II* Ber. - 1935. - Bd. 63, N 7 . - S . 1789-1796.
10. *Рысс И.Г.* О равновесии гидролиза тетрафторобораниона *II* Докл. АН СССР. -1946. - Т. 52, № 5. - С. 421-424.
11. *РыссИ.Г., СлуцкаяММ.* О равновесии гидролиза тетрафтороборной кислоты *II* Докл. АН СССР. —1947. — Т. 5 7 , № 7 . - С . 689-691.
12. *РыссИ.Г., СлуцкаяММ., Палевская С.Д.* О равновесии образования тетрафтороборной кислоты в смесях плавиковой и борной кислот *II* Ж. физ. химии. - 1948. - Т. 22, № 1 1 . - С . 1322-1330.
13. *Wamser CA.* Hydrolysis of Fluoboric Acid in Aqueos Solution *II* J. Amer. Chem. Soc. - 1948. - V. 70, N 3. — P. 1209-1215.
14. *Wamser C.A.* Equilibria in the System Boron Trifluorad - Water at 25 °C // J. Amer. Chem. S o c . - 1 9 5 1 . - V . 7 3 , N1. - P . 409-416.
15. *РыссИ.Г., УстъянотоваП.В.* Изучение химических свойств гидроксотрифторобората и тетрафторотри- бората калия *II* Укр. хим. журн. - 1955. - Т. 2 1 , № 1 . — С . 6 - 1 5 .
16. *Плахотник В.Н., Буслаев Ю.А.* Реакции замещения лигандов в борофторидных комплексах *II* Коорд. химия. - 1979. - Т. 5,№ 1 1 . - С . 1587-1613.
17. *Плахотник В.Н., Гульчинский В.Б., Варох В.В.* Равновесие гидролиза тетрафторобората лития *II* Ж. физ. химии. - 1973. - Т. 47, № 1 0 . - С . 1053-1054.
18. *Плахотник В.Н., Варох В.В.* Исследование гидролиза тетрафторобората никеля *II* Ж. физ. химии. - 1972. - Т. 46, № 12. - С. 3126-3128.
19. *Grassino S.L., HumeD.N.* Stability constant of mononuclear flyoborate complexes in aqueous solution *II* J. In- org. Nucl. Chem. - I960. -V. 33, N. 2 . - P . 421-248.
20. *AnbarM., Gutmann S.* The Isotopic exchange of fluoroboric Acid with Hydrofluoric Acid *II* J. Phys. Chem. - I960. -V. 64, N 12. - P. 1896-1899.
21. *MesmerR.E., Païen KM., Baes C.FJr.* Fluoroborate equilibria in aqueous solutions *II* Inorg. Chem. - 1973. - V. 1 2 , N 1 . - P . 19-25.
22. *Плахотник В.Н., Слизкий С.ЇМ.* Равновесие и константа акватации тетрафторобората натрия. М. Деи. ВИНИТИ № 3535-77. 1977.
23. *Gillespie R.J., Hartman J.C.* and ^{19}F nuclear magnetic reonance Spectra of the adduct BF_3H_20 *II* Canad. J. Chem. - 1967. - V. 45, N 8 . - P . 859-863.
24. *MesmerR.E., RuttenbergA.C.* Fluorine^{19} Nuclear Magnetic resonance Studies on Fluoroborate Species in Aqueous Solution *H* Inorg. Chem. - 1993. - V. 12, N3. - P. 699-702.
25. *РыссИ.Г., СлуцкаяММ.* О гидроксотрифтороборатах *II* Ж. общ. химии. - 1952. - Т. 22, № 1. - С. 41-48.
26. *Дегтяренко Я.А.* Применение ионного обмена для определения бора, фосфора, кремния *II* Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. - К., 1954. 160 с.
27. *РыссИ.Г., СлуцкаяММ.* Кинетика разложения тетрафторобората в водных растворах *II* Ж. физ. химии. - 1947. - Т. 21, № 5 . - С . 549-561.

28. *Рысс И.Г.* Кинетика и механизм реакций нуклеофильного замещения в растворенных координационных соединениях некоторых неметаллических элементов *II* Изв. СО АН СССР. - 1968. - Т. 3, № 7. - С. 87-102.
29. *Рысс.И.Г.,КулишП.Ф.* Скорость разложения гексафторогерманата в водных растворах при 0 °С // Ж. неорг. химии. - 1964. - Т. 19, № 9. - С. 2103-2110.
30. *Рысс И.Т., Кулиш Н.Ф.* Кинетика гидролиза иона гексафторогерманата $GeF_6^{2'}$ // Ж. неорг. химии. - 1963. - Т. 18, № 2. - С. 342-348.
31. *Рысс И.Г., Тульчинский В.Б., Мазуров ЮЛ.* Кинетика гидролиза иона гексафтороарсената $AsF_6^{2'}$ *II* Изв. СО АН СССР. - 1968. - Т. 3, № 7. - С. 81-86.
32. *Рысс И.Г., Плахотник В.Н.* Синтез и свойства метокситрифторобората калия $K[BF_3OCH_3]$ *II* Ж. неорг. химии. - 1968. - Т. 23, № 6. - С. 1535-1541.
33. *Плахотник В.Н., Евсиков В.В.* О механизме замещения лигандов в анионе метокситрифторобората по данным ЯМР ^{19}F *П* Докл. АН СССР. - 1976. - Т. 228, № 5. - С. 1112-1114.
34. *Плахотник В.Н., Евсиков В.В., Янченко Е.В.* Исследование процессов замещения лигандов во фтороборатных комплексах методом ЯМР ^{19}F*II* Коорд. химия. - 1976. - Т. 2, № 6. - С. 855-858.
35. *Рысс П.Г.* О скорости образования тетрафтороборной кислоты в смесях плавиковой и борной кислот *II* Ж. общ. химии.- 1949. - Т. 19, № 10. - С. 1836-1842.
36. *AmstrongD.R., Perkins* P.G. An ab initio Molecular Orbital Study of Some Coordination Compounds of Boron- Tetrafluoride *II* Inorg. Chim. Acta. - 1974. - V. 10, N 1. - P. 77-82.
37. *Головнев В.В.* Влияние pH на ступенчатое комплексообразование при гидролизе центрального иона и протонировании лиганда *II* Ж. неорг. химии. - 2000. - Т. 45, № 5. - С. 909-911.
38. *Ogg R.J., Diehl P.* Nuclear magnetic resonance srudies of coordinate complex formation by boron trifluoride *//* J. Inorg. Nucl. Chem. - 1958. - V. 8, N 2. - P. 468-475.
39. *Моригути Е.,Хосикава И. И* J. Chem. Soc. Jap. Pure Chem. Soc. - 1971. - V. 92, N 1. - P. 56-60. РЖХим., 1971, 17Б1305.
40. *Масалович В.М.,Мошкарева Г.А.,Меньшенина Г.С.* Изучение растворов смесей фтористоводородной и борной кислот потенциометрическим методом *II* Ж. неорг. химии. - 1979. - Т. 24, № 6. - С. 1494-1498.
41. *Судакова Т.Н., Краснощеков В.В.* Константы ионизации тетрафтороборной кислоты в некоторых органических растворителях *II* Ж. неорг. химии. - 1978. - Т. 23, № 6. - С. 1506-1508.
42. *Судакова Т.Н., АгеевАА., Денисов ДА.,Краснощеков В.В., Фролов Ю.Г.* Некоорые физико-химические параметры тетрафтороборной кислоты в воде *II* Изв. ВУЗов. Хим. и хим. технология. - 1978. - Т.21, № 2. - С. 219-221.
43. *Рысс И.Г., Плахотник В.Н.* Кинетика и механизм щелочного гидролиза ионов гидроксотрифторобората BF_3 ОН- и метокситрифторобората BF_3OCH_3‘ *II* Докл. АН СССР. - 1967. - Т. 172, № 4. - С. 903-906.
44. *Рысс Н.Г., Плахотник В.Н.* Кинетика и механизм щелочного гидролиза гидроксотрифторобората BF_3OH' //Ж. физ. химии.- 1967. - Т. 16, № 11. — С. 2876-2882.
45. *Плахотник В.Н., Драбкина Л.Х.* Влияние ионной силы на кинетику некоторых реакций замещения в водных растворах *II* Кинетика и катализ. - 1977. - Т. 18, № 1. — С. 277-231.
46. *Плахотник В.Н., Тульчинский В.Г., Назаров С.А.,Ашихмина П.П.* Функциональные методы анализа те- трафтороборатов щелочных металлов *II* Вопросы химии и хим. технологии. - 1976. - Вып. 44. - С. 24-28.
47. *РыссА.И., РадченкоА.В.* Рентгенографическое исследование водных растворов тетрафтороборной кислоты *И* Ж. структ. химии. - 1963. - Т. 4, № 5. - С. 659-663.
48. *Ахмахова М.В., Курильчикова Г.Е.* Исследование состояния ионов в борфторосодержащих растворах в соединениях калия и натрия методом ИК-спектров *II* Ж. неорг. химии. - 1962. - Т. 7, № 3. - С. 516-521.
49. *Рысс П.Г.* Кинетика гидролиза координационных соединений фтористого бора *II* Докл. АН СССР. - 1958. - Т. 120, № 4. - С. 797-800.
50. *Рысс И.Г.* Тримерные дифторофторбораты натрия и калия *II* Докл. АН СССР. - 1954. - Т. 97, № 4. - С. 691-693.
51. *Курильчикова Г.Е.* Изучение состава тетрафторотрибората калия и гексафторотрибората натрия в водных растворах в зависимости от величины pH *II* Ж. неорг. химии. - 1961. - Т. 6, № 10. - С. 2387-2398.
52. *Рысс И.Г., Богданова Л.П.* Гексафторооксалат калия $K_3[B0_3F_6]$ и гидроксопентафторооксалат калия $K_3[B0_3F_50H]$ *И* Ж. неорг. химии. - 1959. - Т. 4, № 8. - С. 1839-1843.
53. *ПлахотникВ.Н., СтебаВ.К.* Влияние солевого эффекта на кинетику щелочного гидролиза BF_4' *II* Химия и хим. технология. - 1977. - Т. 20, № 2. - С. 306.
54. *Плахотник В.Н.* Кинетика и механизм реакций гидролиза некоторых фтороацидокомплексов в присутствии поляризующих катионов *II* Кинетика и катализ. - 1975. - Т. 16, № 6. - С. 1395-1397.
55. *Kuhlman K., Grant D.* Spin-Spin Counting in the Tetrafluoroborate Ion *II* J. Phys. Chem. - 1964. - V. 68, N 11. - P. 3208-3213.

56. *Буслаев Ю.А., Евсиков В.В., Буслаева М.Н., Мазитов Р.К., Плахотлие В.Н.* Исследование сольватации комплексных фтороборатов методом ЯМР *И* Докл. АН СССР. - 1973. - Т . 2 1 3 , № 6 . - С . 1349-1352

57. *Мазитов Р.К., Евсиков В.В., БуслаеваМ.Н.* Спин-спиновое взаимодействие ^{19}F-^{11}B в растворах комплексных фтороборатов *И* Теор. и эксп. химия. - 1975. - Т. 1 1 , № 3 . - С . 389-402.

58. *Haque P., Reeves L.W.* Counting Constant and Chemical Shift of Tetrafluoroborate *II* J. Phys. Chem. - 1966. - V. 7 0 , N 9 . - R 2753-2757.

59. *Haque R., Reeves L.W.* Chemical Shift changes in fluoroanions of some diamagnetic salts *II* Canad. J. Chem. - 1966. - V. 44, N 22. - P. 2769-2772.

60. *Рысс А.Н., Радченко Н.В.* Рентгенографическое исследование водных растворов тетрафторобората натрия *Н* Ж. структ. химии. - 1964. - Т. 5, № 4. - С. 530-533.

61. *Gillespie R.J., Hartman J.S.* Change of Sign of the Boron-Fluorine Spin-Spin Coupling Constant in the Tetra fluoroborate Anion *H* J. Phys. Chem. - 1966. - V. 45, N 9 . - P . 2712-2713.

62. *Gillespie R.J., Hartman J.S., Parekh M.* Solvent effects on boron-fluorine coupling constant and fluorine ex change in the tetrafluoroborate anion *H* Canad. J. Chem. - 1968. - V. 46, N 10. - P. 1601-1610.

63. *Scherbakov VA., ChernyshovB.N., Davidovich R.L.* An NMR study of outer-sphere interactions of BF_4' anions inthe paramagnetic ions *II* Spectrosc. Letters. - 1972. - N 5 (6 , 7). - P. 213-220.

64. *Chernyshov B.N., Scherbakov* KÆ,*Davidovich R.L.*Temperature dependences of ^{19}F NMR spectra paramétrés in BF_4' solutions *II* Spectros

65. *ПлахотникВ.Н., Евсиков В.В., Шатухина Л.И.* Спин-спиновые взаимодействие ^{11}B-^{19}F в водных растворах тетрафтороборатов кальция и кадмия //Коорд. химия. - 1978. - Т. 4 , № 6 . - С. 952.

66. *Плахотник В.Н., ВарехВ.В.* Влияние катионов Li^+ на кинетику гидролиза BF_4' *II* Вопросы химии и хим. технологии. - 1976. - Вып. 42. - С. 3-7.

67. *ПлахотникВ.Н., ВарехВ.В., Богуславская Л.В.* Кинетика и механизм гидролиза аниона тетрафторобората в присутствии Ca^{2+} *II* Катализ и катализаторы. - 1977. - Вып. 15. - С. 41-46.

68. *Плахотник В.Н., Тульчинский В.Б., Варех В.В.,Назиров С.А., Лопаткина В.П.* Анализ препаративной борфтористоводородной кислоты *II* Завод, лабор. - 1976. - Т. 42, № 8. - С. 917-918.

69. *ClarkHowel R., JonesMarkM.* Ligand Substitution Catalysis via Hard Acid - Hard Base Interaction *II* J. Amer. Chem. Soc. - 1970. - V. 92, N 4 . - P . 816-822.

Стаття надійшла до редакції 27.09.13

О. М. Чеботарьов
Одеський національнийуніверситет імені І.І. Мечникова,
кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, alexch@ukr.net

ІОННО-МОЛЕКУЛЯРНИЙ СКЛАД ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ТЕТРАФТОРОБОРНОЇ КИСЛОТИ. ПОВІДОМЛЕННЯ 1: ГІДРОЛІЗ ТЕТРАФТО РОБОРНОЇ КИСЛОТИ В РОЗЧИНАХ РІЗНОЇ ПРИРОДИ

Узагальнено літературні дані щодо іонно-молекулярного складу водних розчинів тетрафтороборної кислоти. Аналіз робіт дозволяє заключити про існування протиріч *у* поглядах дослідників на будову фтороборатних комплексів в розчинах: механізм взаємодії катіон - аніон визначається не тільки природою катіона і його концентрацією, але і сольватуючим ефектом розчинника.

Ключові слова: тетрафтороборна кислота, гідроліз, іонно-молекулярний склад.

O. M. Chebotar'ov
I.I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Analytical Chemistry,
2, Dvoryanskaya St., Odessa, 65082, alexch@ukr.net

THE ION-MOLECULAR COMPOSITION OF AQUEOUS TETRAFLUOROBORIC ACID. 1. HYDROLYSIS OF TETRAFLUOROBORIC ACID IN THE DIFFERENT NATURE SOLUTION

The data on ion-molecular composition of tetrafluoroboric acid aqueous solutions have been analysed. The analysis of the works allows to conclude about the existence of contradictions in the views of researchers on the ftoroboric complexes structure in solutions: the mechanism of the cation - anion interaction is determined not only by the nature of the cation and its concentration, but also by the effect of the solvating solvent.

Keywords: tetrafluoroboric acid, hydrolysis, ion-molecular composition.