

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

**СОСТАВ И ОТНОСИТЕЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ
ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОРМ, РЕАЛИЗУЮЩИХСЯ
В СИСТЕМЕ ВОДА – ТЕТРАФТОРОБОРНАЯ КИСЛОТА –
ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИН**

Методами потенциометрии изучены особенности взаимодействия растворов тетрафтороборной кислоты с гексаметилентетрамином. Проведены расчеты компонентного состава системы вода – тетрафтороборная кислота – гексаметилентетрамин, констант комплексообразования образующихся соединений. Сделана оценка процессов гидролиза тетрафтороборат-иона в присутствии гексаметилентетрамина.

Ключевые слова: тетрафтороборная кислота, гексаметилентетрамин, гидролиз, компонентный состав.

Тetraфтороборная кислота (**ТФБК**) широко применяется в промышленности в различных процессах технологии органических веществ; при получении тетрафтороборатов для электролитической полировки алюминия; в качестве электролитов для гальваностегии и электролитического рафинирования металлов: свинца, цинка, кадмия, олова, никеля, меди и др. [1]. Исходя из того, что HBF_4 относится к веществам второго класса опасности, возникает необходимость её мониторинга в объектах различной природы. Существующие способы контроля над содержанием ТФБК трудоемки и малоэффективны, что служит толчком к созданию новых, более простых и совершенных методов ее определения. Известно [1], что ТФБК невозможно оттитровать растворами сильных неорганических оснований вследствие деструктивного гидролиза комплексного тетрафтороборат-иона (BF_4^-).

Особый интерес в качестве реагентов для определения ТФБК представляют азотсодержащие органические основания (амины, **Am**) в связи с их протонноакцепторной способностью по отношению к кислотным реагентам. Ранее нами [2, 3] изучено взаимодействие **Am** различной силы с ТФБК в водных растворах методами потенциометрического и кондуктометрического титрования. Установлено, что взаимодействие водных растворов HBF_4 с относительно слабыми **Am** ($\text{pK}_a < 7,0$) сопровождается нейтрализацией неорганической кислоты органическим основанием с образованием, как соединений ионного типа $\{\text{AmH}^+\text{BF}_4^-\}$, так и молекулярных ассоциатов $\{\text{Am}\cdot\text{HF}\}$ в связи с частичным гидролизом борфторокомплексного аниона (BF_4^-). При введении в водные растворы ТФБК относительно сильных **Am** ($\text{pK}_a > 7,0$) образуются преимущественно тетрафтороборатные комплексы ионного характера $\{\text{AmH}^+\text{BF}_4^-\}$.

Согласно данным потенциометрического титрования [2, 3] водных растворов ТФБК растворами моноаминов, соотношение **Am**/ HBF_4 в точке середины скачка титрования в зависимости от электронодонорной способности (**ЭС**) органического

основания колеблется в пределах $1,0 \div 2,0$, что связано с возможностью последовательного гидролитического распада тетрафтороборат-иона [2, 3], вопреки ожидаемого эквимолярного соотношения, как в случае титрования в неводных средах [4]. Высказано предположение [5], что глубина гидролиза BF_4^- непосредственно связана с ЭС азотсодержащих органических оснований и может быть охарактеризована рядом равновесных процессов образования гидроксофтороборных и фтороводородной кислот.

Большинство аминов токсичны [6], что вызывает ряд трудностей, препятствующих использованию последних в качестве реагентов для количественного определения содержания ТФБК в водных растворах. Вследствие чего, интерес представляет изучение кислотно-основных процессов, протекающих в системе водные растворы ТФБК – гексаметилентетрамин (ГМТА). В сравнении с другими аминами, ГМТА – не токсичен, легко очищается, мало гигроскопичен и просто стандартизуется [7].

Исходя из вышеизложенного, целью данной работы является потенциометрическое изучение кислотно-основного взаимодействия ГМТА с ТФБК в водных растворах различной концентрации и количественное описание протекающих процессов, а также установления компонентного состава данной системы и относительной устойчивости, образующихся ионно-молекулярных форм. Для сравнительной оценки особенностей взаимодействия HBF_4 с растворами ГМТА, одновременно выполнено потенциометрическое титрование хлороводородной и хлорной кислот.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали ГМТА «ч.д.а.» без дополнительной очистки; водный 43 % раствор ТФБК ($\varphi = \Sigma F / \Sigma B = 3,97$), «ч.д.а.»; стандарт-титры HCl ; 40 % водный раствор HClO_4 . Рабочие растворы ГМТА и кислот готовились путем разбавления исходных дистиллированной водой.

Потенциометрические измерения выполняли на иономере И-130 в термостатируемой ячейке при постоянном перемешивании. Погрешность ионометра составляла $\pm 0,05$ ед. рН. Индикаторными электродами служили: стеклянный марки ЭСЛ-43-07, платиновый ЭПВ-1, фторидселективный F-01; в качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный ЭВЛ-1М3. Стандартизация рН-метрической установки осуществлялась с помощью стандартных буферных растворов. Каждое потенциометрическое титрование повторялось не менее 3-х раз.

Стабильность ГМТА в рассматриваемых кислотно-основных системах контролировалась по содержанию ионов аммония и формальдегида согласно [8].

Результаты и их обсуждение

Результаты потенциометрических исследований химических систем « $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}-\text{ГМТА}$ », « $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4-\text{ГМТА}$ » и « $\text{H}_2\text{O}-\text{HBF}_4-\text{ГМТА}$ » в виде соответствующих кривых титрования представлены на рис. 1. Следует отметить сходство в строении анионов BF_4^- и ClO_4^- : длины связей B-F у H_3OBF_4 и Cl-O у H_3OClO_4 близки (составляют $1,365 \div 1,418 \text{ \AA}$ и $1,407 \div 1,434 \text{ \AA}$, соответственно); углы F-B-F

($107,1 \div 111,6$ град) и O-C1-O ($105,5 \div 112,8$) указывают на тетраэдрическое строение анионов [9, 10]. Однако, несмотря на то, что три кислоты (HCl, HClO₄, HBF₄) относятся к сильным и сравнимым по силе [11, 12], сказывается существенное влияние природы аниона на взаимодействие ГМТА с указанными кислотами в водном растворе. Так кривые титрования водных растворов HCl и HClO₄ полностью совпадают и имеют классическую форму, характерную для сильных минеральных кислот в отличие от HBF₄ (рис. 1). При этом точка середины скачка титрования для всех трех кислот неизменна и соответствует эквимолярному соотношению реагирующих компонентов.

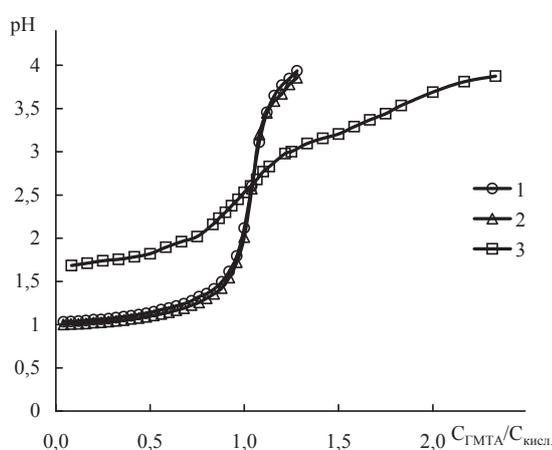


Рис. 1. Кривые pH-метрического титрования 0,10М растворов HCl (1); HClO₄ (2); HBF₄ (3) 1,00 М раствором ГМТА при 20 °С.

Высота скачка для HCl, HClO₄ составляет ~1,4 единиц pH, что в несколько раз превышает высоту скачка в случае HBF₄ (рис. 1). При этом в точке эквивалентности всех трех кислот основным процессом является классическое бренстедовское протонирование молекулы органического основания однопротонной кислотой. Однако в случае ТФБК (кривая 3) угол наклона отрезка кривой титрования, отвечающий за основной процесс протонизации, заметно меньший по сравнению с HCl, HClO₄ (кривые 1, 2) и напоминает форму, соответствующую кривой титрования слабой кислоты слабым основанием. Наблюдаемые различия связаны с тем, что взаимодействие ГМТА с ТФБК в растворе кроме процесса протонизации (1, 2), сопровождается реакциями гидролиза BF₄⁻ ионов (3 – 6), диссоциации HF (7), автопротолиза воды (8), образования фторидных комплексов молекулярного {C₆H₁₂N₄·HF} (I_{МК}) и ионного характера {C₆H₁₂N₄H⁺F⁻} (I_{ИК}), а также основного продукта в виде ионной пары {C₆H₁₂N₄H⁺BF₄⁻} (II_{ИП}), соответственно схемам (9), (10) и (11). На справедливость изложенных рассуждений указывает заметные отличия значений pH в области точки эквивалентности, а именно высота и ширина скачка титрования для системы «H₂O – HBF₄ – ГМТА» от систем «H₂O – HCl – ГМТА» и «H₂O – HClO₄ – ГМТА» (рис. 1). Рассмотрим указанные процессы подробнее:

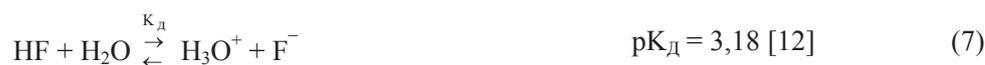
Протонизация:



Гидролиз BF_4^- :



Диссоциация HF и H_2O :



Комплексообразование [5]:



где $\text{p}K_{\text{пр}}$, $\text{p}K_d$, $\text{p}K_w$ – константы протонизации ГМТА, диссоциации HF и автопротолиза воды, соответственно; β_{MK} – константа образования молекулярного комплекса; $\beta_{ИК}$ и $\beta_{ИП}$ – константы образования фторидного ионного комплекса и тетрафторборатного ионного комплекса (ионной пары) соответственно.

Для выяснения механизма и доказательства наличия равновесий (1 – 11) в системе « H_2O – ТФБК – ГМТА» проведено титрование растворов ТФБК разной концентрации водными растворами ГМТА (рис. 2).

Используя экспериментальные данные рН- и рF-метрического титрования ТФБК (рис. 2), проведены расчеты компонентного состава системы « H_2O – ТФБК – ГМТА», согласно закону действующих масс (1 – 11), уравнению материального баланса по бору (12), фтору (13) и амину (14), а также условию электронейтральности (15). Следует отметить, что используемая модель расчёта описывает рН- и

pF-метрические кривые только после точки эквивалентности, то есть после установления в данной химической системе всех указанных равновесий.

$$\Sigma_B = [BF_4^-] + [BF_3OH^-] + [BF_2(OH)_2^-] + [BF(OH)_3^-] + C_2 \quad (12)$$

$$\Sigma_F = 4[BF_4^-] + 3[BF_3OH^-] + 2[BF_2(OH)_2^-] + [BF(OH)_3^-] + [F^-] + [HF] + C_1 + 4C_2 \quad (13)$$

$$\Sigma(\text{ГМТА}) = [C_6H_{12}N_4] + [C_6H_{12}N_4H^+] + C_1 + C_2 \quad (14)$$

$$[H_3O^+] + [C_6H_{12}N_4H^+] = [F^-] + [OH^-] + [BF_4^-] + [BF_3OH^-] + [BF_2(OH)_2^-] + [BF(OH)_3^-] \quad (15)$$

где C_1 равно сумме ($I_{МК}$ + $I_{ИК}$), а C_2 равно $[II_{П}]$.

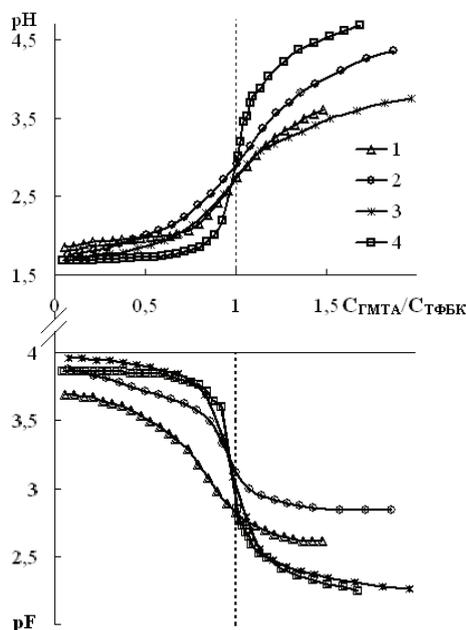


Рис. 2. Кривые потенциметрического титрования ТФБК водным раствором ГМТА: $C_{ТФБК} = 0,02 \text{ М}$ (1); $0,025 \text{ М}$ (2); $0,20 \text{ М}$ (3); $0,40 \text{ М}$ (4); $C_{ГМТА} = 0,10 \text{ М}$ (1, 2); $1,00 \text{ М}$ (3, 4) при $20 \text{ }^\circ\text{С}$.

На основании проведенных расчетов построены диаграммы частичного распределения различных ионно-молекулярных форм, реализующихся в исследуемой химической системе в зависимости от соотношения реагирующих компонентов. Для примера на рис. 3. приведены соответствующие диаграммы распределения, полученные при титровании $0,02 \text{ М}$ ТФБК $0,10 \text{ М}$ раствором ГМТА.

При проведении титрования $0,02 \text{ М}$ раствора ТФБК $0,10 \text{ М}$ раствором ГМТА (рис. 2, кривая 1) после точки эквивалентности мольная доля ионной пары ($II_{П}$) уменьшается (рис. 3, кривая 6) за счет гидролиза тетрафтороборатного иона с образованием комплексов ($I_{МК} + I_{ИК}$) (рис. 3, кривая 5) и гидроксофтороборат иона (рис. 3, кривая 2). Увеличение содержания гидроксофтороборатов и гидроксид ионов приводит к смещению равновесия в системе с образованием дигидроксофтороборатов

и тригидрокофтороборатов (рис. 3, кривые 3 и 4). Подобное поведение наблюдается и для других потенциометрических кривых титрования ТФБК водными растворами ГМТА (рис. 2, кривые 2–4), поэтому в данной работе они отдельно не рассматриваются. Вышеупомянутая математическая модель позволяет рассчитать компонентный ионно-молекулярный состав в химической системе «Н₂О – ТФБК – ГМТА₄» при $C_{\text{ГМТА}}/C_{\text{ТФБК}} > 1,0$.

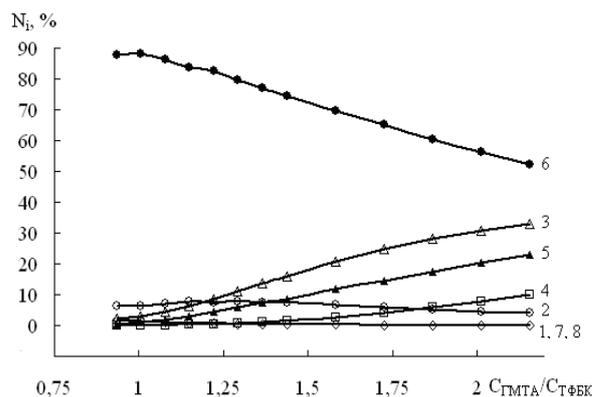


Рис. 3. Диаграммы частичного распределения ион-молекулярных форм в системе «Н₂О – ТФБК – ГМТА» в зависимости от соотношения $C_{\text{ГМТА}}/C_{\text{ТФБК}}$ при 20 °С. N_i – мольная доля BF₄⁻(1); BF₃OH⁻ (2); BF₂(OH)₂⁻ (3); BF(OH)₃⁻ (4); фторидных комплексов (I_{МК}+I_{ИК}) (5) и ионной пары (II_{ИП}) (6); F⁻ (7); HF (8) относительно общего бора (1–6) и фтора (7, 8).

Вышеописанные процессы вызывают увеличение степени гидролиза тетрафтороборат-иона. Если за степень гидролиза принять сумму всех его гидролизированных форм (уравнение 16), то наблюдается прямая зависимость степени гидролиза BF₄⁻ от соотношения $C_{\text{ГМТА}}/C_{\text{ТФБК}}$ (рис. 4)

$$\alpha_{\text{BF}_4^-} = N(\text{BF}_3\text{OH}^-) + N(\text{BF}_2(\text{OH})_2^-) + N(\text{BF}(\text{OH})_3^-) \quad (16)$$

Зависимость степени гидролиза от соотношения $C_{\text{ГМТА}}/C_{\text{ТФБК}}$ описывается уравнением вида (17) с коэффициентом достоверности аппроксимации R², параметры которого представлены в табл. 1, для разных соотношений ТФБК и ГМТА.

$$\alpha_{\text{BF}_4^-} = A + B \cdot C_{\text{ГМТА}}/C_{\text{ТФБК}} \quad (17)$$

Используя значения констант *A* и *B*, приведенные в табл. 1 рассчитаны значения отношений $C_{\text{ГМТА}}/C_{\text{ТФБК}}$, при которых начинается гидролиз тетрафтороборатиона ($\alpha_{\text{BF}_4^-} > 0$). Согласно уравнению (17):

$$C_{\text{ГМТА}}/C_{\text{ТФБК}} = \alpha_{\text{BF}_4^-} - A/B. \quad (18)$$

При $\alpha_{\text{BF}_4^-} = 0$

$$C_{\text{ГМТА}}/C_{\text{ТФБК}} = -A/B \quad (19)$$

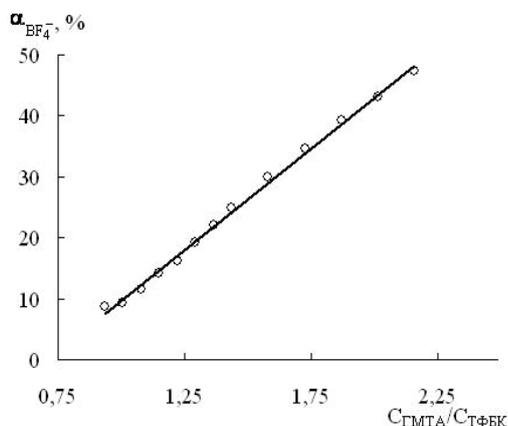


Рис. 4. Зависимость степени гидролиза тетрафтороборат-иона от соотношения $C_{\text{GMTA}}/C_{\text{TФБК}}$ при титровании 0,02 М раствора HBF_4 0,10 М раствором ГМТА.

Анализируя данные, представленные в табл. 1, следует отметить, что константы в уравнении (17) связаны с концентрациями титранта и титруемого вещества. Так, для 0,10 М раствора ГМТА увеличение концентрации ТФБК от 0,020 до 0,025 М приводит к заметному изменению значений константы *A* и практически не влияет на величину константы *B*. В случае использования 1,00 М раствора титранта увеличение концентрации ТФБК приблизительно в два раза приводит к изменению значений обеих констант. Положительные значения константы *B* указывает на то, что при увеличении содержания ГМТА в системе при одной и той же $C_{\text{HBF}_4}^0$ сопровождается усилением гидролиза тетрафтороборат-иона.

Таблица 1

Параметры уравнения (17) ($n=3$; $p = 0,95$)

| $C_{\text{HBF}_4}^0, \text{M}$ | $C_{\text{GMTA}}^0, \text{M}$ | $A \pm \Delta A$ | sr, % | $B \pm \Delta B$ | sr, % | R2 | -A/B |
|--------------------------------|-------------------------------|------------------|-------|------------------|-------|-------|-------|
| 0,020 | 0,10 | -1,02±0,02 | 3,01 | 33,12±0,85 | 3,93 | 0,965 | 0,031 |
| 0,025 | 0,10 | -23,63±0,31 | 2,32 | 33,43±0,93 | 4,92 | 0,997 | 0,707 |
| 0,250 | 1,00 | -69,84±1,75 | 4,78 | 74,21±1,94 | 4,99 | 0,993 | 0,941 |
| 0,400 | 1,00 | -85,55±3,13 | 6,47 | 90,09±3,88 | 7,61 | 0,998 | 0,950 |

Согласно уравнению (19) и данным $-A/B$ (табл. 1) с разбавлением исходного раствора ТФБК соотношение $C_{\text{GMTA}}^0/C_{\text{TФБК}}^0$, при котором начинается гидролиз тетрафтороборат-иона, уменьшается.

Необходимо отметить, что при титровании ТФБК водными растворами ГМТА условные константы комплексообразования ионного соединения ($I_{\text{ИК}}$) и молекулярного соединения ($I_{\text{МК}}$) практически является величиной постоянной на всем участке титрования после точки эквивалентности (табл. 2). Это также характерно и для константы гидролиза (pK_r) тетрафтороборатного комплекса с протонированным амином (ионной парой $\text{П}_{\text{ип}}$) (уравнение 20), где в качестве титранта выступает

0,10М раствор ГМТА ($pK_r = -8,76 \pm 0,16$; $s_r = 2,80\%$; $C_{\text{HBF}_4}^0 = 0,020$ М и $pK_r = -6,77 \pm 0,12$; $s_r = 3,13\%$; при $C_{\text{HBF}_4}^0 = 0,025$ М, соответственно).



$$K_r = \frac{([\{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HF}\}] + [\{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{H}^+\text{F}^-\}]) \cdot [\text{BF}_3\text{OH}^-]}{[\{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{H}^+\text{BF}_4^-\}] \cdot [\text{OH}^-]} \quad (21)$$

Таблица 2

Константы комплексообразования в системе
«Н₂О – ТФБК – ГМТА» (n=3; p = 0,95)

| $C_{\text{HBF}_4}^0$, М | $C_{\text{ГМТА}}$, М | $p\beta_{\text{МК}}$ | s_r , % | $p\beta_{\text{ИК}}$ | s_r , % |
|--------------------------|-----------------------|----------------------|-----------|----------------------|-----------|
| 0,020 | 0,10 | -4,26 ± 0,06 | 2,16 | 4,77 ± 0,07 | 2,25 |
| 0,025 | 0,10 | -4,87 ± 0,04 | 1,45 | 3,86 ± 0,03 | 1,37 |
| 0,250 | 1,00 | -4,08 ± 0,06 | 2,81 | 4,65 ± 0,07 | 2,87 |
| 0,400 | 1,00 | -5,39 ± 0,03 | 0,98 | 3,34 ± 0,023 | 1,22 |

Значения констант $p\beta_{\text{МК}}$ и $p\beta_{\text{ИК}}$, приведенные в табл. 2, указывают на большую вероятность протекания процесса (9) с образованием $\{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot \text{HF}\}$, чем (10) с образованием $\{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{H}^+\text{F}^-\}$.

В системе «Н₂О – ТФБК – ГМТА» одновременно существует анион BF_4^- в виде ионной пары с протонированным ГМТА $\{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{H}^+\text{BF}_4^-\}$. В результате протекания реакции гидролиза (20) тетраэдрическая структура тетрафтороборат-иона искажается, так как меняется валентное окружения атома бора путем замены атома F на OH-группу. Вследствие этих процессов должен изменяться окислительно-восстановительный потенциал химической системы.

Для решения этого вопроса проведено редоксметрическое титрование (рис. 5). В случае титрования 0,10 М раствором ГМТА 0,02 М раствора ТФБК (рис. 5, кривая 1) наблюдается практически прямая зависимость $\varphi = f(\text{pH})$. При использовании в качестве титранта 1,00 М раствора ГМТА наблюдается ярко выраженный скачок на кривых титрования $\varphi - \text{pH}$, середина которого соответствует эквимолярному соотношению реагирующих компонентов (рис. 5, кривые 2, 3), что может быть связано с гидролизом основных компонентов данной системы.

Однако во всех случаях титрования в исследуемых растворах конечные продукты гидролиза ГМТА (формальдегид и ионы аммония) не зафиксированы. Это указывает на то, что наблюдаемое изменение окислительно-восстановительного потенциала в процессе титрования водного раствора ТФБК водным раствором ГМТА (рис. 1; кривые 2 и 3) связано с гидролитическим распадом фтороборсодержащих соединений, а не ГМТА.

Различие в ходе кривых (2 и 3) от (1) (рис. 5) подтверждает сделанное выше допущение о несовпадении механизмов гидролиза тетрафтороборат-иона и комплекса ($\Pi_{\text{ИП}}$) в зависимости от концентрации ГМТА, на что указывает низкая гидролитическая устойчивость соединения ($\Pi_{\text{ИП}}$) [3]. При повышенных концентрациях ГМТА (1,00 М) комплекс $\{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{H}^+\text{BF}_4^-\}$ более подвержен гидролизу, о чем

свидетельствует форма кривых (2 и 3). При относительно высоких концентрациях ГМТА работает не как лиганд в процессах комплексообразования по Льюису, а как Бренстедовское основание.

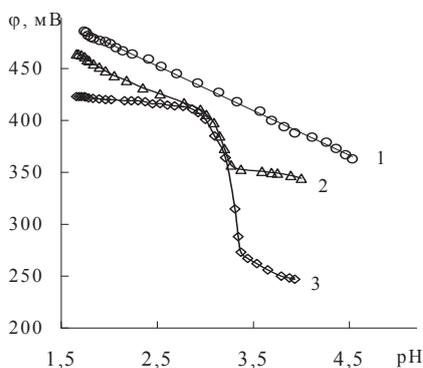


Рис. 5. Зависимость потенциала платинового электрода от pH водных растворов тетрафтороборной кислоты ($C_{\text{HBF}_4}^0 = 0,02 \text{ M}$ (1); $0,20 \text{ M}$ (2); $0,40 \text{ M}$ (3)) в процессе титрования их водными растворами ГМТА ($C_{\text{ГМТА}}^0 = 0,10 \text{ M}$ (1); $1,00 \text{ M}$ (2, 3)).

Таким образом, в результате данной работы изучены особенности взаимодействия растворов тетрафтороборной кислоты с гексаметилентетрамином. На основании расчетов компонентного состава системы вода – тетрафтороборная кислота – гексаметилентетрамин установлено, что наряду с процессами комплексообразования протекает гидролиз фтороборсодержащих соединений. На глубину и степень последнего оказывает существенное влияние концентрация гексаметилентетрамина и соотношение $C_{\text{ГМТА}}/C_{\text{ТФБК}}$.

Литература

1. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений. – М.: Госхимиздат, 1956.–718с.
2. Чеботарёв А.Н., Новак И.В., Маркова В.Г. Кислотно-основное взаимодействие тетрафтороборной кислоты с сильными азотсодержащими органическими основаниями // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология.–1991.–Т.34, № 2.–С. 13–18
3. Чеботарёв А.Н., Новак И.В. Кислотно-основное взаимодействие тетрафтороборной кислоты со слабыми азотсодержащими органическими основаниями // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. – 1991. – Т. 34, № 2 – С. 19-22
4. Судакова Т.Н., Краснощечков В.В. Константы ионизации тетрафтороборной кислоты в некоторых органических растворителях // Ж. неорг. химии. – 1978. – Т. 23, № 6. – С. 1506-1508.
5. Чеботарёв А.Н., Хома Р.Е. Реакции комплексообразования в кислотно-основных системах HBF_4 – амин – H_2O // Вісник Одеського національного університету. – 2004. – Т. 9, випуск 2-3. – С. 114 – 125.
6. Шабад Л.М. О циркуляции канцерогенов в окружающей среде. М.: Медицина, 1973. – 367с.
7. Государственная фармакопея СССР. 10-е изд., М.: Медицина, 1968. – С. 351-352.
8. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия производственных сточных вод. М.: Химия, 1984. – 448с.
9. Mootz D., Steffen M. Kristallstrukturen von Säurehydraten und Oxoniumsalzen. XX. Die Oxoniumtetrafluoroborate H_3OBFB_4 , $[\text{H}_3\text{O}_2]\text{BF}_4$ und $[\text{H}(\text{CH}_3\text{OH})_2]\text{BF}_4$ // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1981. – Vol. 482, No 11. – P. 193-200.
10. Chekhlov A.N. Synthesis and crystal structure of dibenzo-18-crown-6 oxonium perchlorate trihydrate // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2006. – Vol. 51, No 4. – 569-573.
11. Wamser C.A. Hydrolysis of Fluoroboric Acid in Aqueous Solution // J. Amer. Chem. Soc. – 1948. – Vol. 70, N 3. – P. 1209-1215.
12. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. – М.: Химия, 1964. – 180 с.

О. М. Чеботарьов

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,
кафедра аналітичної хімії,
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, alexch@ukr.net

**СКЛАД І ВІДНОСНА СТІЙКІСТЬ ІОННО-МОЛЕКУЛЯРНИХ ФОРМ,
ЯКІ РЕАЛІЗУЮТЬСЯ В СИСТЕМІ ВОДА – ТЕТРАФТОРОБОРНА
КИСЛОТА – ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМІН**

Резюме

Методами потенціометрії вивчені особливості взаємодії розчинів тет-рафтороборної кислоти з гексаметилентетраміном. Проведено розрахунки компонентного складу системи вода – тетрафтороборна кислота – гексаметилентетрамін, констант комплексоутворення. Оцінено процеси гідролізу тетрафтороборатіону у присутності гексаметилентетраміну.

Ключові слова: тетрафтороборна кислота, гексаметилентетрамін, гідроліз, компонентний склад.

A. N. Chebotaryov

Odessa I.I. Mechnikov national university,
Department of analytical chemistry,
Dvoryanskaya str., 65082, Odessa

**COMPOSITION AND RELATIVE STABILITY OF ION-MOLECULAR
FORMS THAT ARE REALIZED IN THE SYSTEM WATER –
TETRAFLUOROBORIC ACID – HEXAMETHYLENETETRAMINE**

Summary

The interaction features of tetrafluoroboric acid solutions with hexamethylenetetramine were studied by potentiometric method. The component composition of the system «water – tetrafluoroboric acid – hexamethylenetetramine» and complexation constants were calculated. The estimation of tetrafluoroboric ions hydrolysis in presence of hexamethylenetetramine was made.

Keywords: tetrafluoroboric acid, hexamethylenetetramine, hydrolysis, component composition.