

УДК 541.132:620.197.3

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КИСЛЫХ БРОМИДНЫХ РАСТВОРОВ

© 1994 г. И. Б. Широбоков, Т. А. Корепанова, М. А. Плетнев, С. М. Решетников

Удмуртский государственный университет

Поступила в редакцию 11.01.94 г.

Проведено экспериментальное исследование влияния неорганического (калия) и органического катионов (тетрабутиламмония) в виде их бромидов на электропроводность водных растворов бромоводородной кислоты. Показано, что тормозящее действие электростатически адсорбирующихся катионов тетраалкиламмония обусловлено главным образом составом адсорбционных комплексов, которые образуются на поверхности металла при взаимодействии с ней компонентов электролита при различных потенциалах.

Четвертичные соли аммония эффективно тормозят реакции электровосстановления различных катионов. Особенностью электровосстановления катионов гидроксония является эстафетный механизм проникновения деполяризатора в плотную часть двойного слоя. Поскольку перенос протона происходит по системе водородных связей и потому зависит от структуры воды как растворителя, а на нее влияют ионы органических солей, в работе экспериментально исследовано влияние неорганического (калий) и органического (тетрабутиламмоний) катионов (в виде их бромидов) на электропроводность водных растворов бромоводородной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение электропроводности кислых бромидных растворов проводили при помощи моста переменного тока для электрохимических измерений Р-5021. Питание моста осуществляли от генератора звуковой частоты ГЗ-53 при частоте переменного тока 4 кГц. Измерительная ячейка состояла из двух параллельно впаянных в стекло электродов из платиновой жести с видимой поверхностью 1 см². Учитывая, что в концентрированных растворах изменение электропроводности связано с изменением вязкости, ее измеряли при помощи вискозиметра ВЖП-1 с диаметром капилляра 1.16 мм. Измерения проводили при различных температурах. Заданную температуру поддерживали при помощи ультратермостата УТУ-4 и холодильника РСН-3 с точностью $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

В эксперименте использовали: стандартный 0.1 М раствор хлорида калия, бромид калия марки "ос. ч." (КВг), бромид тетрабутиламмония (ТБАБ) марки "ч.", бромоводородную кислоту (НВг) (40%) марки "х. ч.". Соли тетраалкиламмония были перекристаллизованы, бромоводородную кислоту перегоняли из азеотропа.

Изучены электропроводность и вязкость следующих систем:

I – Х М НВг;

II – Х М НВг + У М ТБАБ;

III – Х М НВг + У М КВг.

Изучали влияние:

1) солевых добавок ТБАБ и КВг на электропроводность и вязкость систем II, III. Концентрацию солевых добавок изменяли от 0.05 до 2.0 М;

2) температуры на электропроводность и вязкость систем I, II, III при различных концентрациях солевой добавки.

Измеряли электропроводность и вязкость растворов по стандартным методикам [1]. Статистическую обработку результатов проводили по специально разработанной программе с учетом исключения грубых промахов по критерию Шовене с использованием ПЭВМ "Электроника-85".

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из эксперимента следует, что удельная электропроводность растворов бромоводородной кислоты снижается с ростом концентрации добавок бромида калия и бромида тетрабутиламмония. Учитывая, что изменение электропроводности электролита в целом обусловлено в первую очередь изменением электропроводности кислоты, и что удельная электропроводность является суммой электропроводностей электролитов, составляющих систему, рассчитывали электропроводность собственно НВг по формуле

$$\kappa_{\text{НВг}} = \kappa_p - \kappa_{\text{ф}}, \quad (1)$$

где $\kappa_{\text{НВг}}$ – "вычтенная" удельная электропроводность бромоводородной кислоты; κ_p – удельная электропроводность систем II и III; $\kappa_{\text{ф}}$ – удельная электропроводность растворов КВг и ТБАБ без

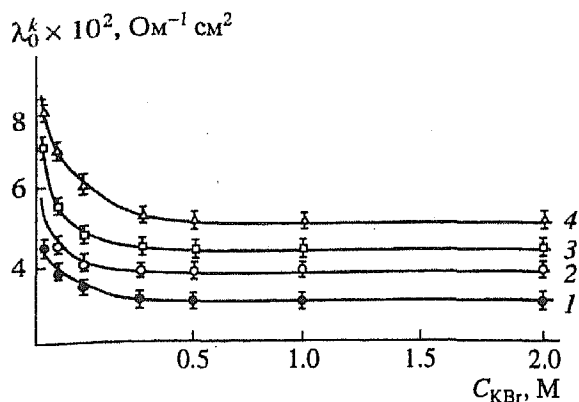


Рис. 1. Зависимость скорректированной предельной электропроводности растворов состава $X \text{ M HBr} + Y \text{ M KBr}$ от концентрации K^+ . Температура (K): 1 – 293; 2 – 313; 3 – 333; 4 – 353.

кислоты. При этом полагали, что составляющая удельной электропроводности, приходящаяся на KBr и $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]\text{Br}$, не зависит от общей концентрации электролита.

Однако удельная электропроводность не характеризует механизм передачи протона, поэтому с учетом соотношения

$$\lambda = (1000\kappa)/c \quad (2)$$

и закона Кольрауша

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{c} \quad (3)$$

определяли предельную эквивалентную электропроводность λ_0 бромоводородной кислоты при бесконечном разведении.

Для разбавленных электролитов эта величина достаточно полно характеризует систему. Однако в концентрированных системах существенно изменяется вязкость растворов. Для исключения влияния этого параметра определяли скорректированную величину эквивалентной электропроводности [2] с учетом проведенных вискозиметрических измерений:

$$\lambda^k = \lambda(\eta_p/\eta_0), \quad (4)$$

где λ – измеренная эквивалентная электропроводность; λ^k – скорректированная эквивалентная электропроводность; η_p – вязкость раствора; η_0 – вязкость растворителя.

Для концентрированных растворов величиной, выражающей зависимость протонной проводимости от концентрации добавленного электролита, является предельная эквивалентная скорректированная электропроводность, найденная с учетом (3) и (4) из соотношения:

$$\lambda^k = \lambda_0^k - A\sqrt{c}, \quad (5)$$

где λ^k – измеренная эквивалентная электропроводность; λ_0^k – скорректированная эквивалентная

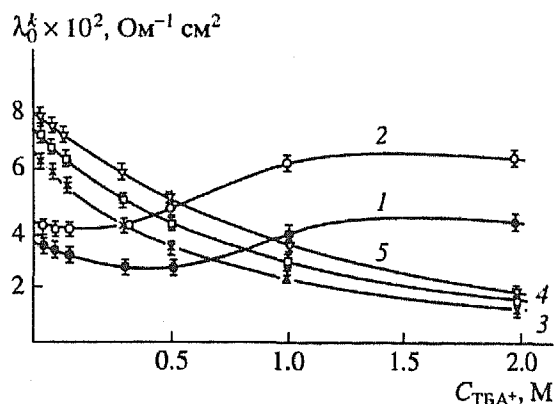


Рис. 2. Зависимость скорректированной предельной электропроводности растворов состава $X \text{ M HBr} + Y \text{ M TBAH}$ от концентрации TBA^+ . Температура (K): 1 – 283; 2 – 293; 3 – 313; 4 – 333; 5 – 353.

электропроводность при бесконечном разбавлении; c – концентрация бромоводородной кислоты, М; A – константа, зависящая от природы растворителя и условий.

Расчеты показали, что в присутствии KBr во всей области температур предельная эквивалентная скорректированная электропроводность бромоводородной кислоты снижается (рис. 1), в то время как в присутствии бромидов тетрабутиламмония при низких температурах наблюдается повышение λ_0^k , а при высоких – снижение (рис. 2).

Поскольку протонная проводимость – а именно эта величина вносит основной вклад в величину λ_0^k – обусловлена перемещением протона по системе водородных связей, отличие во влиянии катионов на электропроводность связано с их влиянием на структуру растворителя.

В целом структура раствора будет определяться двумя факторами: стремлением иона ориентировать структурные образования из молекул воды и влиянием на них соседних молекул воды, противодействующих такой ориентации и стремящихся сохранить свою структуру.

В присутствии неорганических катионов, имеющих относительно небольшой радиус и высокую плотность заряда, имеет место сильное ион-дипольное взаимодействие. В результате образуются плотные гидратные оболочки, в которых молекулы воды не связаны водородными связями. При высоких концентрациях соли практически все молекулы воды оказываются вовлеченными в гидратные оболочки неорганических ионов.

Заряд иона тетрабутиламмония сосредоточен в основном на атоме азота и в значительной степени экранирован неполярными группами. Плотность заряда значительно ниже, чем в случае неорганического иона. Ион-дипольное взаимодействие поэтому не нарушает систему водородных связей молекул воды в первой координационной

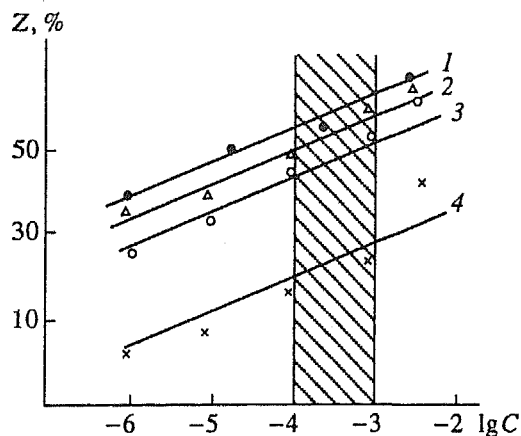


Рис. 3. Зависимость степени торможения катодного процесса на железном электроде в растворе 1 М HCl от логарифма концентрации ТБАС. Температура (K): 1 – 298; 2 – 318; 3 – 328; 4 – 338. Заштрихована область концентраций, при которой степень заполнения равна единице.

сфере. При высоких концентрациях органических катионов это приводит к “замораживанию” водородных связей, т.е. к повышению степени “кристалличности” воды в системе [3, 4]. Структурно такой раствор можно уподобить системе, составленной только из однослойно гидратированных ионов, непосредственно соприкасающихся своими гидратными оболочками.

При высоких концентрациях бромида калия повышение температуры приводит к увеличению протонной проводимости, в то время как в присутствии бромида тетрабутиламмония зависимость имеет сложный характер. По-видимому, вид температурной зависимости определяется двумя основными факторами: строением раствора и механизмом передачи протона. Известно, что при низкой температуре в льдоподобной структуре реализуется туннельный механизм передачи протона по системе “замороженных” водородных связей [5]. Лимитирующей стадией процесса в этом случае является перескок протона от одной области упорядоченных молекул к другой. При высоких температурах число структурных дефектов резко возрастает, поэтому реализуется механизм передачи протона, в котором лимитирующей является стадия взаимной ориентации соседних молекул воды в момент перескока.

С учетом структуры раствора HBr + KBr очевидно, что с увеличением концентрации KBr концентрация “свободных” молекул воды падает, протонная проводимость уменьшается. Повышение температуры приводит к частичной дегидратации ионов и повышению протонной проводимости.

В случае системы HBr + $[(C_4H_9)_4N]Br$ картина иная. При относительно низких концентрациях органического катиона (10^{-3} - 5×10^{-1} М) происхо-

дит постепенное разрушение первоначальной структуры воды. С увеличением концентрации органических катионов растворитель все больше вовлекается в их гидратные оболочки, тем самым происходит исчезновение зон “свободных молекул воды”. При концентрациях ТБА⁺ больше 0.5 М и низких температурах трансляционное движение молекул воды резко тормозится, водородные связи стабилизируются, и протоны легко перемещаются посредством туннелирования. С повышением температуры увеличивается структурная неоднородность раствора за счет увеличения подвижности отдельных молекул воды в результате процесса “дегидратации”, т.е. снова появляется зона “свободных молекул воды”. Раствор по своим структурным характеристикам приближается к растворам с меньшей концентрацией органического катиона.

Таким образом, в концентрированных кислых растворах бромида тетрабутиламмония температура влияет не только на скорость передачи протона, но и на его механизм.

При адсорбции катионов тетрабутиламмония на границе раздела металл–раствор одновременно наблюдается существенное уменьшение скорости электровосстановления водорода. Л.И. Антропов, С.М. Решетников и другие авторы [6 - 8] связывали торможение катодной реакции с возникновением Ψ_1 -потенциала положительного знака в присутствии органических катионов. Б.Н. Афанасьев [9] полагает, что основным фактором влияния органических катионов на скорость электрохимических реакций являются изменение в их присутствии диэлектрической проницаемости плотной части двойного электрического слоя и расстояния от поверхности металла до центра разряжающегося иона.

Независимо от подхода к механизму ингибирующего действия выполняется уравнение:

$$j = j_0(1 - \theta)\exp(k\theta), \quad (6)$$

где j_0 , j – плотность тока в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно; θ – степень заполнения поверхности металла молекулами ПАВ; k – константа.

Из уравнения (6) следует, что при $\theta \rightarrow 1$ степень торможения электрохимической реакции $z = (j_0 - j)/j_0 = 1 - (j/j_0)$ стремится к максимальному (предельному) значению.

По данным [10] при адсорбции катионов тетрабутиламмония единичная степень заполнения достигается в интервале концентраций 10^{-4} - 10^{-3} М, тогда как степень торможения растет и при более высоких концентрациях (рис. 3). Следовательно, имеются дополнительные причины, которые при адсорбции приводят к увеличению ингибирующих свойств катионов тетрабутиламмония.

Если принять, что в приэлектродном слое имеет место локальное увеличение концентрации

органических катионов, то, как и в объеме концентрированного раствора, происходит изменение структуры воды. Известно, что протон проникает к поверхности электрода по эстафетному механизму [9], следовательно, изменение структуры воды в приэлектродном слое при адсорбции катионов ТБА может влиять и на скорость электровосстановления ионов водорода.

Таким образом, наряду с уже хорошо известными блокировочными двойнослойными эффектами, на скорость электровосстановления ионов водорода влияет изменение структуры и свойств растворителя (воды) как в объеме, так и в приэлектродном слое.

ВЫВОДЫ

1. Катионы ТБА влияют на механизм передачи протона в кислых бромидных растворах, изменяя структуру воды как растворителя.

2. Одной из причин ингибирующего действия катионов тетрабутиламмония на реакцию электровосстановления ионов водорода является изменение структуры растворителя в приэлектродном слое.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы измерения в электрохимии. Т. 2 / Под ред. Егера Э., Залкинда А. М.: Мир, 1977. 485 с.
2. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
3. Ястремский П.С., Коковина Г.В. // Журн. физ. химии, 1975. Вып. 6. С. 1442.
4. Майрановский С.Г. // Электросинтез и биоэлектрохимия / Сб. статей. М.: Наука, 1975. С. 252.
5. Современные аспекты электрохимии / Под ред. Бокриса Д., Конуэя Б. М.: Мир, 1967. 501 с.
6. Антропов Л.И., Погребова И.С., Дремова Г.И. // Защита металлов. 1971. Т. 7. Вып. 1. С. 2.
7. Антропов Л.И., Погребова И.С. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1973. С. 21.
8. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 144 с.
9. Афанасьев Б.Н., Скобочкина Ю.П., Сердюкова Г.Г. // Физ.-хим. основы действия ингибиторов коррозии. Ижевск: Удмурт. ун-т, 1990. С. 20.
10. Вдовенко Н.Д., Вакуленко Л.И. // Укр. хим. журн. 1971. Т. 37. № 10. С. 1067.