

УДК 541.133.08

ВЛИЯНИЕ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КИСЛЫХ БРОМИДНЫХ РАСТВОРОВ

© 1993 г. М. А. Плетнев, И. Б. Ширококов, О. В. Бутолина, С. М. Решетников

Удмуртский государственный университет, Ижевск

Поступила в редакцию 03.03.93 г.

Изучено влияние тетраэтиламмонийбромида и тетрабутиламмонийбромида на электропроводность и вязкость разбавленных ($[Br^{-1}] = 0.1 M$) и концентрированных ($[Br^{-1}] = 3 M$) водных кислых бромидных растворов. Показано, что в обоих случаях удельная электропроводность растворов с ростом концентрации солей тетраалкиламмония (ТАА) снижается. Корригированная (с поправкой на вязкость) протонная проводимость в концентрированных растворах возрастает с ростом концентрации катионов ТАА, в разбавленных – снижается. Полученные результаты объяснены с позиций влияния концентрации органических катионов на структуру растворителя и механизм передачи протонов.

Электропроводность растворов сильных кислот в воде в 3 - 4 раза выше электропроводности 1-1-валентных солей той же концентрации, что связано с аномальной подвижностью ионов водорода. Из литературы известно, что в присутствии солей тетраалкиламмония (ТАА) происходит снижение электропроводности растворов кислот [1 - 4], что связывают с влиянием органических катионов на структуру растворителя. Однако большинство работ, выполненных в этом направлении, посвящено изучению влияния катионов ТАА на электропроводность разбавленных растворов кислот. В настоящей работе проведено изучение влияния тетраэтил- и тетрабутиламмоний бромидов (ТЭАБ и ТБАБ) на электропроводность разбавленных (0.1 M) и концентрированных (3.0 M KBr + 0.5 M HBr) кислых бромидных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение электропроводности кислых бромидных растворов в присутствии солей ТАА 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. Вязкость растворов измеряли при помощи вискозиметра ВПЖ-1 с диаметром капилляра 1.16 мм. Измерения проводили при различной температуре. Заданную температуру поддерживали при помощи ультратермостата УТУ-4, холодильника ЛРСН-3 с точностью $\pm 0.05^{\circ}C$.

В эксперименте использовали продажные реактивы: стандартный 0.1 M раствор хлорида калия, бромид калия марки "ос. ч." (KBr), бромид

тетраэтиламмония (ТЭАБ), бромид тетрабутиламмония (ТБАБ) марки "ч.", бромистоводородная кислота (HBr) (40%) марки "х. ч.". Соли тетраалкиламмония были перекристаллизованы, бромистоводородную кислоту перегоняли из азеотропа.

В работе были изучены электропроводность и вязкость следующих систем:

Разбавленные растворы:

I – 0.1 M HBr + солевые добавки (ТЭАБ, ТБАБ, KBr);

Концентрированные растворы:

II – фоновый раствор: 0.5 M HBr + 3 M KBr;

III – 0.5 M HBr + x M ТЭАБ + (3 - x) M KBr;

IV – 0.5 M HBr + x M ТБАБ + (3 - x) M KBr.

Таким образом, в системах (II), (III), (IV) поддерживали постоянную концентрацию бромидионов (3.5 M) за счет изменения концентрации бромида калия.

Изучали влияние:

1. Солевых добавок ТЭАБ, ТБАБ и KBr на величину электропроводности в системе I. Концентрацию солевых добавок изменяли от 10^{-7} до $10^{-2} M$.

2. Солевых добавок ТЭАБ и ТБАБ на величину электропроводности и вязкости в системах (II) и (III), где x изменяли от 10^{-2} до 3 M (II), от 10^{-2} до 1.5 M (III).

3. Температуры на величину электропроводности и вязкости систем (I), (II), (III), (IV) при различных концентрациях тетраалкиламмониевых солей.

Измерения электропроводности и вязкости растворов проводили по стандартным методикам [5]. Статистическую обработку результатов проводили по специально разработанной программе,

на микроЭВМ с учетом исключения грубых промахов по критерию Шовене.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В присутствии солей тетраалкиламмония удельная электропроводность 0.1 М НВг существенно снижалась (рис. 1), при этом вязкость раствора кислоты не изменялась в пределах ошибки измерений. При повышении температуры происходило увеличение электропроводности растворов, причем при определенной температуре (65°C) электропроводности 0.1 М НВг и кислоты с добавками солей ТАА сравнивались (рис. 2).

В концентрированных бромидных растворах с увеличением концентрации солей тетраалкиламмония также наблюдалось снижение удельной электропроводности, при этом одновременно возрастала вязкость растворов (рис. 3). С ростом температуры электропроводность концентрированных кислых растворов возрастала, а вязкость снижалась.

Для концентрированных растворов электролитов, имеющих высокую вязкость, Сахановым [6] было введено понятие скорректированной (исправ-

ленной на вязкость) электропроводности, которая представляет собой произведение наблюдаемой величины электропроводности на отношение вязкости раствора и чистого растворителя:

$$\kappa_x = \kappa_{\text{изм}} \frac{\eta_{\text{р-р}}}{\eta_{\text{р-ль}}},$$

где $\kappa_{\text{изм}}$ – измеренная удельная электропроводность; κ_x – скорректированная удельная электропроводность; $\eta_{\text{р-р}}$ – вязкость раствора; $\eta_{\text{р-ль}}$ – вязкость растворителя.

В настоящей работе вместо вязкости чистого растворителя использовали величину вязкости кислого бромидного раствора в отсутствие катионов четвертичных солей аммония (фоновый раствор):

$$\kappa_x = \kappa_{\text{изм}} \frac{\eta_{\text{р-р}}}{\eta_{\text{ф.р}}},$$

где $\eta_{\text{ф.р}}$ – вязкость фонового раствора.

Рассчитанная таким образом величина скорректированной электропроводности характеризует электропроводность системы с учетом изменения вязкости, которая возрастает при повышении концентрации катионов тетраалкиламмония. Из рис. 1 видно, что с увеличением концентрации соли тетраалкиламмония в разбавленных растворах скорректированная электропроводность уменьшается, в то время как в концентрированных возрастает. Если измерить электропроводность растворов в системе x М ТААБ + $(3-x)$ М КВг при тех же температурах и рассчитать скорректированную электропроводность для такой системы, то, как показал эксперимент, скорректированная электропроводность в этом случае не зависит от концентрации соли тетраалкиламмония (рис. 4). Следовательно, возрастание скорректированной электропроводности концентрированных кислых бромидных растворов обусловлено только увеличением электропроводности кислой составляю-

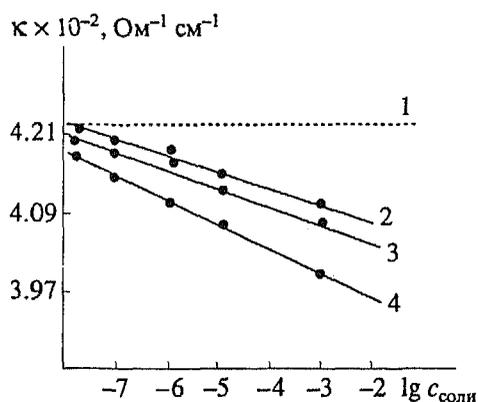


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности 0.1 М НВг от концентрации солевых добавок: 1 – фон; 2 – КВг; 3 – ТЭАБ; 4 – ТБАБ.

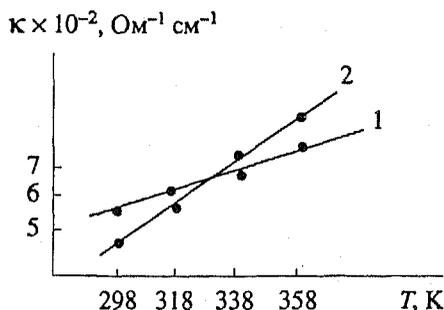


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности от температуры для: 1 – 0.1 М НВг; 2 – 0.1 М НВг + 0.01 М ТБАБ.

щей электролита. С учетом того, что $\kappa_{\text{изм}} = \sum_{i=1}^n \kappa_i$,

что можно отнести и к скорректированной электропроводности, можно рассчитать электропроводность 0.5 М НВг в присутствии x М ТААБ + $(3-x)$ М КВг.

Из рис. 5 видно, что полученная таким образом условная величина электропроводности 0.5 М НВг возрастает с ростом концентрации соли тетраалкиламмония. Следовательно, в разбавленных кислых бромидных растворах при увеличении концентрации солей тетраалкиламмония электропроводность, обусловленная высокой подвижностью иона водорода, уменьшается, а в концентрированных – возрастает.

При обсуждении результатов эксперимента мы исходили из объединенной структурной моде-

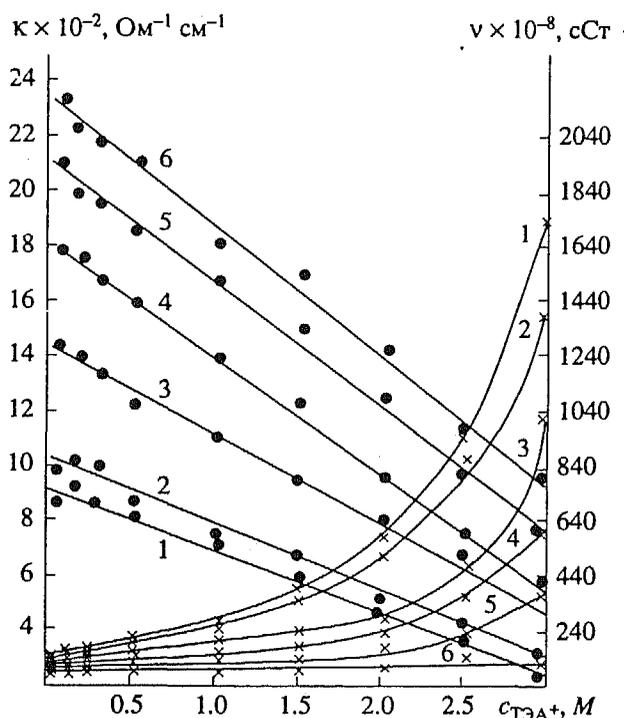


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности (левая ордината) и вязкости (правая ордината) растворов состава 0.5 М HBr + x М ТЭАБ + (3 - x) М KBr от концентрации катиона ТЭА при различных температурах, К: 1 - 273; 2 - 277; 3 - 283; 4 - 295; 5 - 313; 6 - 333.

подвижностью иона водорода, уменьшается, а в концентрированных - возрастает.

При обсуждении результатов эксперимента мы исходили из объединенной структурной модели воды, согласно которой вода представляет собой сложное структурное образование, состоящее из полимерных фрагментов (кластеры, ассоциаты) и свободных молекул воды [7]. Введение в воду ионов приводит к тому, что их электрическое поле ориентирует полярные молекулы воды. Небольшие неорганические ионы, обладающие высокой плотностью заряда, разрушают структуру, характерную для чистой воды, за счет создания своих гидратных оболочек, которые сильно связаны с ионом и передвигаются вместе с ним.

Катионы тетраалкиламмония имеют большой радиус, низкую плотность заряда, сосредоточенного в основном на центральном атоме азота. Кроме того, необходимо учитывать гидрофобность углеводородных радикалов, которые непосредственно взаимодействуют с молекулами воды. Вследствие изложенных выше факторов ион-дипольное взаимодействие оказывается недостаточным для создания прочной и плотной гидратной оболочки вокруг тетраалкиламмониевого катиона. С другой стороны, одновременное

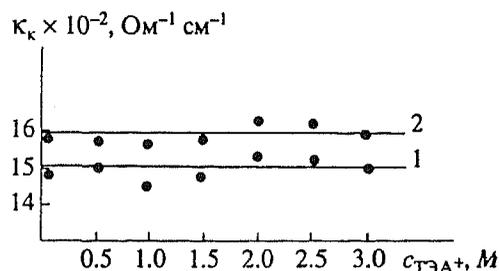


Рис. 4. Зависимость скорректированной электропроводности концентрированного нейтрального раствора (3 - x) М KBr + x М ТЭАБ от концентрации ТЭА при температурах, К: 1 - 277; 2 - 293.

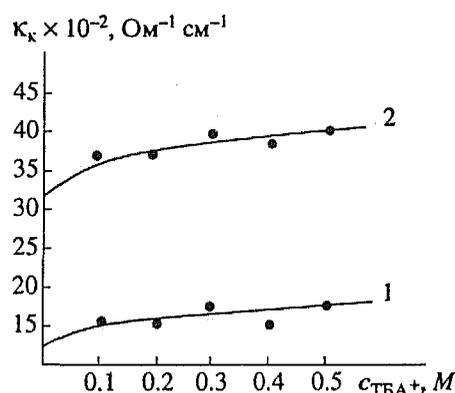


Рис. 5. Зависимость скорректированной электропроводности 0.5 М HBr от концентрации ТЭА при температурах, К: 1 - 277; 2 - 293.

слабое ион-дипольное и гидрофобное взаимодействие приводит к укреплению существующих водородных связей между молекулами воды, находящимися в гидратной оболочке катиона. В результате структура водородных связей в воде в присутствии тетраалкиламмониевых солей значительно искажается по сравнению с чистым растворителем. По-видимому, именно этим обусловлено образование устойчивых клатратов $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Cl} \cdot 32\text{H}_2\text{O}$, обнаруженных авторами [3].

Аномально высокая электропроводность растворов кислот обусловлена эстафетным механизмом передачи протона по системе имеющихся в воде водородных связей. Берналлом и Фаулером предложен двухстадийный процесс передачи протона [8]:

- собственно перескок протона (по классическому или туннельному механизму);
- вращение молекул воды под действием различных факторов (тепловое движение, электрическое поле и т.д.).

Собственно перескок протона может осуществляться, исходя из рассмотренной ранее модели строения воды, тремя способами: 1) от одной молекулы к другой; 2) от молекулы к структурному

доления некоторого энергетического барьера. Поэтому можно предположить, что при низких температурах основной вклад в подвижность иона водорода будет вносить туннельный механизм. Это, в частности, объясняет высокую подвижность ионов водорода во льду как следствие упорядочивания структуры воды с понижением температуры. При этом замедленной стадией будет перескок протона через структурный дефект от одной области упорядоченных молекул воды к другой. Если повышать температуру, то число таких дефектов должно увеличиваться. Тем самым один механизм будет сменять другой, и при более высоких температурах должен преобладать классический механизм передачи протона. Одновременно начинает приобретать существенное значение такой фактор, как ориентация одиночных молекул воды или концевых групп структурных образований молекул воды в момент передачи протона в единицу времени. С ростом температуры увеличивается скорость движения молекул воды и степень их взаимной ориентации, то есть растет число благоприятных ориентаций молекул воды в единицу времени.

Таким образом, независимо от механизма передачи медленной стадией процесса является собственно перескок протона по одному из трех вариантов, а прохождение его через ассоциированные участки – быстрой стадией. Чем выше концентрация водных ассоциатов, тем выше скорость передачи протона и больше электропроводность кислого раствора.

Введение в разбавленные кислые бромидные растворы бромида калия и солей тетраалкиламмония разрушает исходную систему водородных связей, концентрация исходных ассоциатов уменьшается, возрастает число структурных дефектов, что приводит к уменьшению электропроводности, причем в ряду калий-, тетраэтил-, тетрабутиламмоний влияние на электропроводность возрастает, так как возрастает радиус иона и, следовательно, количество молекул воды, приходящихся на один ион. В концентрированных кислых бромидных растворах протонная проводимость с ростом концентрации катионов тетраалкиламмония возрастает. Особенностью таких растворов является отсутствие в них собственной структуры воды; все молекулы раство-

рителя распределены между гидратными оболочками катионов и анионов.

Методом ЯМР-релаксации были экспериментально определены числа гидратации органических катионов, которые оказались равными для тетраэтиламмония – 9, а для тетрабутиламмония – 27, что коррелирует с известными литературными данными [3, 9]. Иначе говоря, вокруг органических катионов в концентрированных бромидных растворах образуются клатратные области, в которых вода сохраняет структуру водородных связей. С ростом концентрации тетраалкиламмониевого катиона концентрация таких клатратоподобных областей возрастает, хотя общее количество молекул воды в растворе в этих условиях уменьшается. При достижении некоторой концентрации органических катионов вклад в перенос протона этих структур возрастает, что приводит к возрастанию корригированной электропроводности.

Таким образом, в проведенной работе в рамках единого подхода к влиянию на структуру воды органических катионов тетраалкиламмония показано, что изменение электропроводности разбавленных и концентрированных кислых бромидных растворов в присутствии таких соединений обусловлено образованием клатратоподобных ассоциатов воды в ближайшем окружении органического катиона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майрановский С.Г. // Электросинтез и биоэлектрохимия. 1975. С. 252.
2. Козлова Т.А. // Докл. АН БССР. 1975. Т. 19. С. 48.
3. Ястремский П.С., Коковина Г.В. // Журн. физ. химии. 1975. Т. 49. С. 1442.
4. Вдовенко И.Д., Лисогор А.И., Перехерст Н.А. // Укр. хим. журн. 1981. Т. 47. С. 1162.
5. Методы измерения в электрохимии. Т. 2 / Под ред. Егера Э., Залкинда А. М.: Мир, 1977. 485 с.
6. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
7. Синюков В.В. Структура одноатомных жидкостей, воды и водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
8. Современные аспекты электрохимии / Под ред. Бокриса Д., Конуэя Б. М.: Мир, 1967. 501 с.
9. Ваишман А.А., Пронин И.С. Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1986.