

УДК 541.5

## ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ИОНИЗАЦИЯ БРОМОВОДОРОДА В РЯДУ Н-СПИРТОВ

© 2006 В. И. Булавин<sup>1</sup>, И. Н. Вьюнник, Н. П. Береговая, А. В. Крамаренко

Визначено електричну провідність розчинів бромоводню в ряду насичених спиртів нормальної будови метанол – нонанол при температурах 278,15 – 328,15 К. З концентраційної залежності електричної провідності обчислено константи іонізації ( $K_{об}$ ) та граничні молярні електричні провідності ( $\lambda_0$ ) НВг. Встановлені закономірності у змінні величин  $K_{об}$  та  $\lambda_0$  проаналізовані з урахуванням існуючих рівноваг та впливу фізико-хімічних властивостей розчинників на властивості системи НВг – н-спирт.

С целью дальнейшего изучения влияния различных факторов (температура, диэлектрическая проницаемость растворителя) на ионизацию ионогенов была измерена электрическая проводимость (ЭП) растворов НВг в 9-ти н-спиртах от метанола до нонанола при 278,15 – 328,15 К (шаг 10 К). Ранее [1] была изучена ЭП растворов НСl в тех же растворителях при тех же температурах. Обнаруженные закономерности в изменении свойств ( $pK_{об}$ ,  $\lg(\lambda_0\eta_0)$ ) НСl в н-спиртах объяснены влиянием сольватирующей способности растворителей, изменяющейся под действием температуры и при переходе от метанола к нонанолу. Выбор НВг позволяет проследить и влияние аниона на свойства спиртовых растворов галогеноводородов. Выбор н-спиртов в качестве растворителей, имеющих одну и ту же химическую природу, но отличающихся физико-химическими свойствами и характером межмолекулярных взаимодействий в них, позволяет проследить влияние последнего на свойства растворов галогеноводородов.

Спирты очищали по описанным в литературе методикам [2]. Бромоводород получали и очищали как описано в [3]. Контроль за наличием воды в растворителе осуществлялся по плотности, показателю преломления, удельной электропроводности [4,5] и хроматографически [6]. Массовое содержание воды во всех случаях составляло не более 0.01%.

Растворы готовили объемно-гравиметрическим методом. Концентрацию НВг после насыщения исходного раствора бромоводородом определяли потенциометрическим титрованием раствором щелочи в метаноле.

Сопrotивление растворов НВг измеряли с помощью моста переменного тока Р-5058 на частоте 1 кГц в ячейках с платинированными платиновыми электродами при концентрации ионогена от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л.

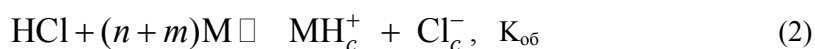
Термостатирование осуществляли с точностью  $\pm 0.05$  К в модифицированном термостате У-10. Суммарная погрешность определения удельной электрической проводимости составила 0.4 – 0.8 %.

Экспериментальные данные по концентрационной зависимости ЭП для каждой системы при изученных температурах описывали уравнением:

$$\lambda(c) = a_0 + a_1\sqrt{c} + a_2c + a_3c\sqrt{c} \quad (1)$$

где  $\lambda(c)$  – молярная электропроводность,  $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ ;  $c$  – молярная концентрация ионогена,  $\text{моль}/\text{дм}^3$ . Коэффициенты уравнения (1) и их доверительные интервалы (для вероятности 95%) для некоторых систем при стандартной температуре приведены в табл. 1. Коэффициент корреляции во всех случаях превысил 0.99, дисперсия аппроксимации составляла не более  $2 \cdot 10^{-9}$   $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ .

Из концентрационной зависимости ЭП рассчитаны предельные молярные электрические проводимости ( $\lambda_0$ ) и константы ионизации ( $K_{об}$ ) НВг в н-спиртах от метанола до нонанола при 278,15 – 328,15 К. Величина  $K_{об}$  по терминологии Н.А.Измайлова [7] соответствует следующему равновесию ионизации:



<sup>1</sup> *Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»*

**Таблица 1.** Коэффициенты уравнения (1) для некоторых систем при температуре 298К.

Система	$a_0 \cdot 10^4$ , См·м <sup>2</sup> /моль	$a_1 \cdot 10^3$ , См·м <sup>2</sup> /моль <sup>3/2</sup>	$a_2$ , См·м <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup>	$a_3$ , См·м <sup>2</sup> /моль <sup>5/2</sup>
НВг в н-пропаноле	43±1	-99±5	2.40±0.02	22±2
НВг в н-бутаноле	30±1	-43±2	0.22±0.03	0
НВг в н-пентаноле	26±1	-56±3	0.53±0.07	0

Оценку ионных равновесий с участием более сложных частиц (ионных тройников) для каждой системы проводили в соответствии с работой [8], в которой обоснован критерий выбора максимальной концентрации электролита ( $c_{\text{макс}}$ ), при которой тройные взаимодействия между ионами пренебрежимо малы. На основании расчета величин  $c_{\text{макс}}$  по соотношению (3) [8]

$$c_{\text{макс}} = 1.2 \cdot 10^{-14} (\varepsilon T)^3 \quad (3)$$

было установлено, что в системе НВг – н-спирт в исследованной нами области концентраций ионогена ионные равновесия с образованием тройников можно не учитывать.

Для расчета величин  $K_{\text{об}}$  и  $\lambda_0$  использовали совокупный метод обработки кондуктометрических данных [9], модифицированный применительно для галогеноводородов [1]. Параметр наибольшего сближения  $R$  выбирался фиксированным и равным сумме кристаллографического радиуса хлорид-иона и утроенного радиуса молекулы растворителя, определяемого из данных по плотности н-спиртов [10]. Таким образом, радиус  $\text{ROH}_2^+$  принимали равным радиусу молекулы растворителя.

При расчете величин  $K_{\text{об}}$  и  $\lambda_0$  использовали среднестатистические значения молярных ЭП 4–5 параллельных измерений. Результаты расчета величин  $K_{\text{об}}$  и  $\lambda_0$  приведены в табл. 2. Дисперсия аппроксимации  $\sigma_\lambda$  составляет от  $5 \cdot 10^{-6}$  до  $1,6 \cdot 10^{-4}$  См·м<sup>2</sup>/моль.

### Обсуждение результатов

Анализ данных табл. 2 позволил установить следующее.

**Таблица 2.** Значения  $pK_{\text{об}}$ ,  $\lambda_0$  (См·м<sup>2</sup>/моль) для НВг в н-спиртах

Спирт	278.15 К		288.15 К		298.15 К	
	$pK_{\text{об}}$	$\lambda_0 \cdot 10^4$	$pK_{\text{об}}$	$\lambda_0 \cdot 10^4$	$pK_{\text{об}}$	$\lambda_0 \cdot 10^4$
метанол	0.75±0.02	153±1	0.87±0.03	177±1	0.98±0.01	201±1
этанол	1.58±0.01	52.4±0.1	1.73±0.02	69.0±0.13	1.79±0.03	86.6±0.3
пропанол	2.15±0.02	33.5±0.1	2.33±0.05	44.7±0.54	2.24±0.05	57.2±0.5
бутанол	2.56±0.02	15.6±0.1	2.74±0.03	21.2±0.12	2.89±0.02	29.0±0.2
пентанол	2.94±0.02	11.4±0.1	3.15±0.01	16.7±0.1	3.37±0.03	23.4±0.2
гексанол	3.56±0.04	8.68±0.06	3.79±0.01	12.7±0.1	3.99±0.02	18.2±0.1
гептанол	3.76±0.03	3.85±0.08	4.02±0.03	6.43±0.05	4.27±0.04	9.0±0.1
октанол	4.04±0.03	2.54±0.01	4.29±0.05	3.80±0.03	4.49±0.05	5.35±0.02
нонанол	4.26±0.02	1.56±0.03	4.60±0.02	2.45±0.07	4.72±0.03	3.9±0.2

**Таблица 2 (продолжение).** Значения  $pK_{\text{об}}$ ,  $\lambda_0$  (См·м<sup>2</sup>/моль) для НВг в н-спиртах

Спирт	308.15 К		318.15 К		328.15 К	
	$pK_{\text{об}}$	$\lambda_0 \cdot 10^4$	$pK_{\text{об}}$	$\lambda_0 \cdot 10^4$	$pK_{\text{об}}$	$\lambda_0 \cdot 10^4$
метанол	1.20±0.02	229±1	1.33±0.04	254±1	1.49±0.02	282±1
этанол	1.95±0.02	106±1	2.07±0.02	126±1	2.22±0.02	147±1
пропанол	2.36±0.05	72.0±0.8	2.52±0.05	88.5±0.6	2.72±0.05	104.8±1.4
бутанол	3.07±0.02	40.2±0.4	3.17±0.02	54.0±0.5	3.38±0.03	69.1±0.5
пентанол	3.56±0.03	31.4±0.4	3.78±0.02	39.5±0.4	3.87±0.02	47.9±0.4
гексанол	4.27±0.02	25.0±0.2	4.34±0.05	29.9±0.7	4.53±0.03	36.6±0.6
гептанол	4.55±0.03	12.1±0.1	4.65±0.03	15.4±0.2	4.74±0.03	17.7±0.3
октанол	4.73±0.02	6.68±0.04	4.88±0.04	7.54±0.02	5.06±0.05	8.21±0.14
нонанол	4.95±0.04	4.6±0.3	5.09±0.04	5.1±0.6	5.27±0.05	5.5±0.8

Политермы  $pK_{об}$  от  $1/T$  во всех спиртах в исследованном интервале температур линейны. Значения  $pK_{об}$  возрастают с увеличением температуры и ростом длины углеводородной цепочки в молекуле спирта, что качественно согласуется с уменьшением диэлектрической проницаемости растворителя.

Зависимости  $pK_{об}$  от величины обратной диэлектрической проницаемости ( $1/\epsilon$ ) при изученных температурах для HBr и HCl нелинейны (рис. 1). Как видно из рис. 1, наиболее значительное отклонение от линейности зависимости  $pK_{об}$  от  $1/\epsilon$  наблюдается в области значений диэлектрической проницаемости спиртов  $\approx 12$  ед. ДП., т.е. в высших спиртах, начиная с гексилового. Такой ход изотерм  $pK_{об}$  также подтверждает влияние особенностей структуры растворителя на силу бромоводородной и хлороводородной кислот. Величины  $pK_{об}$  для HBr меньше аналогичных значений для HCl, что указывает на более существенную ионизацию бромоводорода по сравнению с хлороводородом.

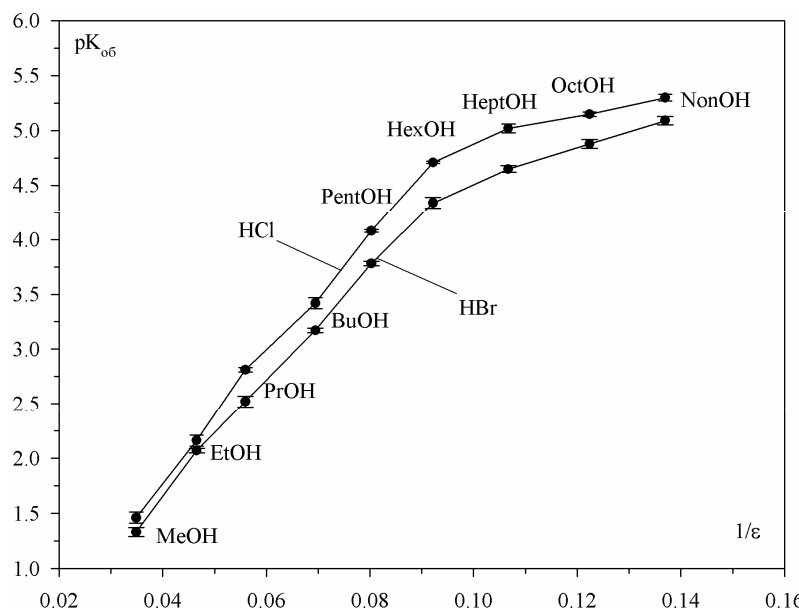


Рис. 1. Зависимость  $pK_{об}$  для HBr (сплошная линия) и HCl (пунктирная линия) от обратной диэлектрической проницаемости растворителя при 318.15 К. (MeOH – метанол, EtOH – этанол, PrOH – пропанол, BuOH – бутанол, PentOH – пентанол, HexOH – гексанол, HeptOH – гептанол, OctOH – октанол, NonOH – нонанол).

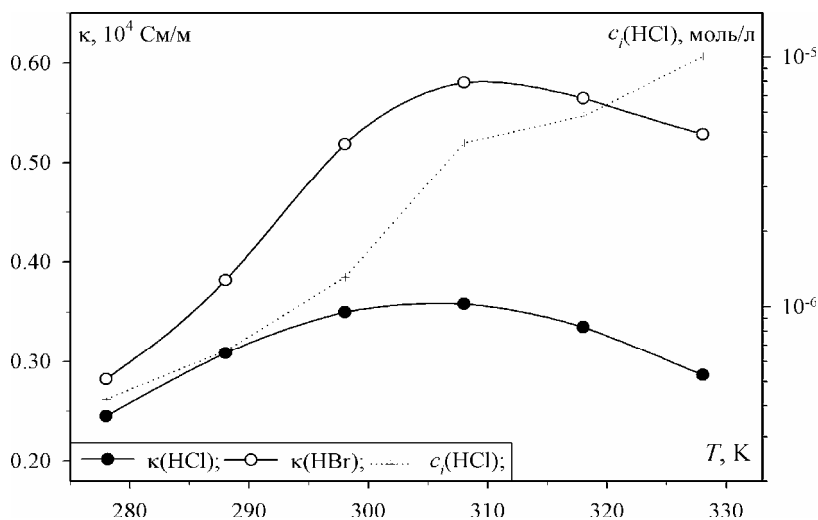


Рис. 2. Политермы  $\kappa$  для систем HCl – н-октанол и HBr – н-октанол при концентрациях ионгена  $c^{298}(HCl) = 1.746 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> и  $c^{298}(HBr) = 1.6210 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, а также  $c_i$  для раствора HCl в н-октаноле при той же концентрации ионгена.

Удельная электрическая проводимость ( $\kappa$ ) спиртовых растворов бромоводорода зависит от температуры сложным образом (рис. 2). Поллитермы  $\kappa - T$  изученных растворов  $\text{HBr}$  нелинейны и в высших спиртах, начиная с гептилового, проходят через максимум в области температур 308.15 – 318.15 К. Высота и положение максимума на кривых  $\kappa - T$  зависят от концентрации ионогена и длины углеводородной цепочки в молекуле растворителя. Максимум выражен тем резче, чем выше концентрация  $\text{HBr}$ , чем больше число  $\text{CH}_2$ -групп в молекуле спирта. Положение максимума (температура в точке максимума) смещено в сторону более высоких температур при уменьшении концентрации ионогена. При переходе от метилового спирта к нониловому значения удельной ЭП  $\text{HBr}$  уменьшаются. В той же последовательности уменьшаются и температуры в точке максимума на кривых  $\kappa - T$ .

Изотермы молярной электрической проводимости ( $\lambda$ ) нелинейны. С ростом концентрации ионогена и при переходе от метилового спирта к нониловому значения  $\lambda$  также последовательно уменьшаются.

Поллитермы молярной электрической проводимости бромоводорода ( $\lambda - T$ ) в низших спиртах (метанол – гексанол) характеризуются ростом величин  $\lambda$  с температурой, но максимальных значений в изученном диапазоне температур не достигают. Однако для высших спиртов (гептанол – нонанол) эти величины проходят через максимум. Причём в случае бромоводорода в *n*-гептанол максимум намечается при 318.15 К, а раствор того же ионогена при близкой концентрации в *n*-октанол даёт максимум значений  $\lambda$  уже при 308.15 К.

Подобный температурный ход зависимости  $\kappa - T$  и  $\lg \lambda - 1/T$  характерен и для спиртовых растворов  $\text{HCl}$  [1].

Появление максимума на поллитермах электрической проводимости при относительно невысоких температурах можно объяснить уменьшением с температурой доли вклада прототропного (эстафетного) механизма в общую проводимость. Общую проводимость раствора галогеноводорода в спирте можно представить как сумму прототропной и ионмиграционной составляющих [11].

Образование ионов в спиртовых растворах галогеноводородов обусловлено, в основном, ионизацией сольватоккомплекса  $\text{HGM}_m$  (уравнение (5)), образующегося между молекулами  $\text{HG}$  и спирта по схеме (4):



В отсутствие электрического поля образовавшиеся по схеме (5) ионы  $\text{ROH}_2^+$  могут отдавать протон ближайшим молекулам спирта или концевым молекулам ассоциатов из молекул спирта, соединённых между собой  $\text{H}$ -связями. При наложении электрического поля вероятность передачи протона в направлении поля возрастает и процесс перемещения протона будет совершаться по цепочке  $\text{H}$ -связей. Длина такой цепочки и её стабильность зависят от многих факторов: концентрации ионов, температуры, природы аниона, длины углеводородного радикала спирта и т.п. Низкие концентрация и температура для одного и того же растворителя благоприятно будут способствовать прототропному механизму переноса тока. Повышение концентрации ионов и температуры приведут к неблагоприятной ориентации и создадут пространственные затруднения для передачи протона от  $\text{ROH}_2^+$  к цепочке. Замена аниона на более структуроразрушающий и рост длины углеводородного радикала спирта также приведёт к ослаблению  $\text{H}$ -связей и к уменьшению доли прототропного механизма переноса тока. По мере разрушения  $\text{H}$ -связей в растворе возрастает доля вклада от ионмиграционного механизма проводимости иона  $\text{ROH}_2^+$ .

Поскольку подвижность иона  $\text{ROH}_2^+$  значительно меньше подвижности протона при эстафетном переносе, то на поллитермах появляется максимум.

Для оценки доли вклада от ионмиграционного механизма в общую проводимость нами проведён расчёт концентрации свободных ионов (токопроводящих частиц)  $\text{ROH}_2^+$  и  $\text{Cl}^-$  по уравнениям (4) и (5). Необходимые для расчёта последних величины констант равновесия взяты из работ [12,13]. На рис. 2 приведена температурная зависимость концентрации токопроводящих частиц ( $c_i$ , моль/л), образующихся при ионизации  $\text{HCl}$  в *n*-октанол (для удобства концентрация приведена в логарифмической шкале).

Из анализа результатов расчёта концентрации токопроводящих частиц  $\text{RON}_2^+$  и  $\text{Cl}^-$  в ряду *n*-спиртов установлены следующие закономерности:

1. Концентрация токопроводящих частиц при повышении температуры от 278.15 К до 328.15 К возрастает тем больше, чем больше углеводородный радикал спирта: в метаноле в  $\sim 3$  раза, в октаноле  $\sim 25$  раз. Последовательный рост с температурой  $c_i$  способствует увеличению доли ионмиграционного вклада в проводимость. Последний с ростом температуры сначала растёт быстрее, чем уменьшается прототропный, а затем – наоборот, что и обуславливает появление максимума на политермах электрической проводимости. По-видимому, максимум на политермах ЭП для низших спиртов (метанол – гексанол) достигается при более высоких температурах;
2. В изотермических условиях при переходе от метанола к октанолу для растворов с одинаковой концентрацией ионогена концентрация токопроводящих частиц уменьшается в  $\sim 200$  раз, что приводит к уменьшению электрической проводимости.

#### Литература

1. Булавин В.И., В'юник І.М., Берегова Н.П. Вісн. Львівськ. ун-ту. Сер. хім. –2002. –Вип. 42 . –Част.1. –С. 52 – 55.
2. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки.- М.: Изд-во иностр. лит. – 1958. – 518 с.
3. Горичев И.Г., Зайцев В.Е., Киприянов Н.А. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1997.-320 с.
4. Вьюнник И.Н., Шкодин А.М., Береговая Н.П. Исследование влияния температуры на электропроводность и диссоциацию хлористого водорода в *n*-спиртах //Деп. в ОНИИТЭХИМ, №1046хп-Д82. – 29 с.
5. Шкодин А.М., Вьюнник И.Н., Береговая Н.П. Исследование температурной зависимости электрической проводимости  $\text{HBr}$  в высших *n*-спиртах //Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 52хп-Д82.– 25 с.
6. Булавин В.И. Политермические исследования электропроводности и диссоциации иодидов щелочных металлов в высших спиртах. Дисс. ...канд хим. наук. – Харьков, ХГУ, 1985. – 211 с.
7. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. – М.: Химия, 1976. – 488 с.
8. Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Калитенко В.П. Ж. общ. хим. – 1987. – Т. 56. – № 3. – С. 676-682.
9. Панченко В.Г., Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Вестн. Харьк. ун –та. -1997. Хим. науки. - № 1. – С. 221 –228.
10. Булавин В.И. Вестн. Харьк. гос. политехн. ун-та. – 1999. Вып. 26 – с. 37 –44.
11. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. – Л.:Химия, 1990. – 240 с.
12. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. Укр. хим. ж.– 2005. – Т. 71. № 2. – С. 84 – 89.
13. Булавин В.И., Вьюнник И.Н. Укр. хим. ж.– 2006. – Т. 72. № 7. – С. 14 – 18.

*Поступила в редакцию 29 августа 2006 г.*

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). V. I. Bulavin, I. N. Vyunik, N. P. Beregovaya, A. V. Kramarenko. Conductance and ionization of hydrogen bromide in a series of normal alcohols.

The conductance of hydrogen bromide solutions in normal alcohols from methanol to nonanol has been determined in the temperature range 278,15 to 328,15 K. Ionization constant ( $K_{06}$ ) and limiting molar conductance ( $\lambda_0$ ) for  $\text{HBr}$  have been calculated from conductance dependency on concentration. Variations of  $K_{06}$  and  $\lambda_0$  have been analyzed in terms of the influence of solvent on system properties taking into account possible ionic equilibriums.