

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541.138

ПОТЕНЦИАЛЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЛОИДНЫХ
ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ В СИСТЕМЕ ВОДА —
НИТРОБЕНЗОЛ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ

А. Н. Фрумкин, Л. И. Богуславский, М. А. Манвелян

Институт электрохимии Академии наук СССР, Москва

Исследование системы вода — нитробензол в присутствии гомологического ряда (C_4 — C_7) галогидных солей тетраалкиламмониев позволило ранее установить [1, 2], что при достаточно высоких концентрациях тетраалкиламмониевых солей устанавливаются потенциалы распределения этих солей согласно термодинамической теории потенциалов распределения.

Показатели, соответствующие нитробензолу различной степени очистки

Нитробензол	Параметры растворителя				
	внешний вид жидкости	температура кристаллиза- ции, °C	показатель преломления при 20° n_D^{20}	плотность при 20° C, г/см ³	удельное сопротивле- ние, Ом·см
Максимальной степе- ни системы [4] Марки «Для ячеек Керра»:	Бесцветная	5,76	1,5526	1,20324	не менее $0,3 \cdot 10^8$
очищенный про- мышленным ме- тодом	светло- желтая	5,3—5,4	1,5516	1,2	10^8
использованный в работах [1, 2]	желтая	5,2	1,5512	1,2	$0,3 \cdot 10^8$

Однако вопреки термодинамической теории в области низких концентраций солей наблюдается зависимость скачка потенциала от концентрации. Чтобы объяснить это отклонение, было высказано предположение [3], что при более низких концентрациях солей сказывается влияние примесных ионов и поэтому измеренные потенциалы не являются потенциалами распределения тетраалкиламмониевых солей.

Во всех предыдущих работах мы использовали нитробензол марки «Для ячеек Керра», не подвергавшийся дополнительной очистке. Растворы тетраалкиламмониевых солей готовили на дважды дистиллированной воде способом, описанным в работе [2]. Большинство из используемых солей дважды перекристаллизовывали. Очистке не подвергали соли фирмы «Lawson» и «Serva»: хлориды и бромиды $TReA^+$, $THexA^+$ и $THeptA^+$.

Представлялось интересным повторить опыты, сохранив прежние условия, но используя более чистый нитробензол, так как это позволило бы оценить влияние примесей, содержащихся в нитробензоле.

К сожалению, в нашем распоряжении не было нитробензола, который по своим контрольным параметрам был бы близок к образцам, приведен-

* Здесь и далее приняты обозначения: тетрапентаммоний — $TReA^+$, тетрагексаммоний — $THexA^+$, тетрагептаммоний — $THeptA^+$.

ным в работе [4] (таблица). На Черкасском заводе химических реактивов по нашей просьбе был изготовлен нитробензол марки «Для ячеек Керра», подвергнутый дополнительной очистке промышленным методом (таблица). Для сравнения в таблице приведены параметры нитробензола, использованного в работах [1, 2].

Изменение скачка потенциала на границе раздела вода — нитробензол измеряли методом динамического конденсатора [5] в цепи:



На рис. 1 приведена зависимость изменения величины volta-потенциала, измеренного в цепи (1), от концентрации TReAlCl в воде. Как видно из рисунка, обе зависимости имеют вид кривых с насыщением. В системе с неочищенным нитробензолом (кривая 1) предельное значение volta-

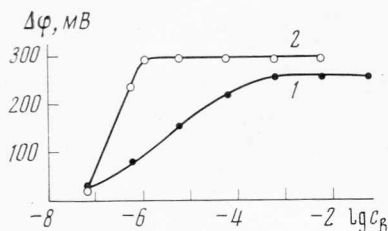


Рис. 1. Зависимость изменения volta-потенциалов, измеренных в цепи (1), от концентрации TReAlCl в воде: 1 — в системе с неочищенным нитробензолом, 2 — в системе с нитробензолом, очищенным промышленным методом (см. таблицу)

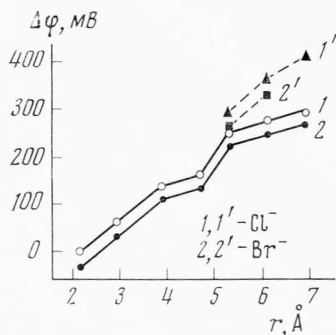


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость предельных потенциалов, измеренных в цепи (1), от размера катиона: 1, 2 — система с неочищенным нитробензолом, 1', 2' — система с очищенным нитробензолом

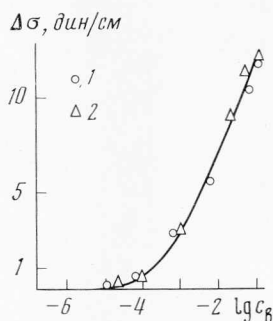


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость межфазного натяжения от концентрации TReAlCl в воде для системы с очищенным (1) и неочищенным (2) нитробензолом

потенциала, соответствующее потенциалу распределения TReAlCl [2], устанавливается, начиная с концентрации $\sim 6,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, и равно 260 мВ. В системе же с очищенным нитробензолом (кривая 2) предельное значение volta-потенциала достигается уже при концентрации $\sim 10^{-6} \text{ M}$ и равно 290 мВ. Обращает на себя внимание и то, что в системе с очищенным нитробензолом предельное значение потенциала достигается резко, скачком: концентрации 10^{-6} M TReAlCl соответствует скачок потенциала в 290 мВ. В системе же с неочищенным нитробензолом изменение потенциала составляет всего 100 мВ.

Изменение volta-потенциала в цепи (1), содержащей очищенный нитробензол, в присутствии хлоридов THeX^+ и THept^+ и бромидов TRe^+ и THeX^+ показало, что в данном случае величины предельных

потенциалов выше, чем в системе с неочищенным нитробензолом. Это видно из рис. 2, на котором приведена зависимость величин предельных вольта-потенциалов, измеренных в цепи (1), от размера катиона.

Потенциалы распределения двух солей MX с общим ионом, например с общим анионом, связаны соотношением

$$\Delta\varphi = \varphi_{M_1X} - \varphi_{M_2X} = \frac{RT}{F} \ln \frac{S_{M_1X}}{S_{M_2X}}, \quad (2)$$

индексы M_1X и M_2X относятся к двум солям с общим анионом.

Как показал расчет по уравнению (2), разность предельных потенциалов, измеренных в цепи (1) (кривые 1' и 2'), не зависит от природы общего иона и концентрации соли, т. е. является потенциалом распределения солей $TReACl$, $TReABr$, $TNexACl$, $TNexABr$ и $THeptACl$ в системе с очищенным нитробензолом.

Измерение межфазного натяжения на границе раздела водных растворов $TReACl$ /нитробензол по методу определения веса капли [6] показало, что очистка нитробензола не влияет, в пределах точности эксперимента, на величину межфазного натяжения. Это видно из рис. 3, где приведена зависимость межфазного натяжения в системе нитробензол — вода от концентрации $TReACl$ в воде. Видно, что измерения в системах, содержащих очищенный и неочищенный нитробензол, дают совпадающие результаты.

Таким образом, в настоящей работе удалось показать, что наличие примесей в нитробензоле влияет на величину потенциала распределения тетраалкиламмониевой соли, так как даже несовершенная очистка, примененная к используемому в работе нитробензолу, существенно расширяет область концентраций, в которой применима термодинамическая теория потенциалов распределения.

Поступила
16 мая 1975 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Богуславский, А. Н. Фрумкин, М. И. Гугешашвили, *Электрохимия*, **12**, 951 (1976).
2. М. А. Манвелян, Г. Л. Неугодова, Л. И. Богуславский, *Электрохимия*, **12**, 309 (1976).
3. S. Minc, Z. Koczorowski, *Electrochim. Acta*, **8**, 575, 645 (1963).
4. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, *Органические растворители*, Изд-во иностр. лит., М., 1958.
5. C. D. Kinloch, A. I. McMullen, *J. Scient. Instrum.*, **36**, 347 (1959).
6. И. К. Гетманский, Л. И. Бавика, *Методы испытаний водных растворов поверхностно-активных веществ*, ч. 1, Изд. НИИТЭХИМ, М., 1965.