

УДК 541.8

РАСТВОРИМОСТЬ ТЕТРАФЕНИЛБОРАТА ЦЕЗИЯ В ОДНОАТОМНЫХ СПИРТАХ НОРМАЛЬНОГО И ИЗОМЕРНОГО СТРОЕНИЯ

© 2006 А. П. Красноперова, Г. Д. Юхно, Н.В. Ефимова, Л. Т. Лебедева, С. Ф. Недренец

Методом радиоактивных индикаторов определена растворимость тетрафенилбората цезия в нормальных и изомерных спиртах алифатического ряда в интервале температур 278.15 – 318.15 К. Проведен анализ влияния свойств растворителей на растворимость исследуемой соли.

Одним из центральных вопросов теории и практики растворов является вопрос о растворимости.

Несмотря на большой экспериментальный материал, в настоящее время не создано не только количественной теории растворимости, но нет не противоречивой качественной модели этого явления [1]. Сложность задачи объясняется тем, что явление растворения состоит из совокупности ряда физических и химических процессов.

Разработка теории растворимости страдает отсутствием достаточного количества достоверных данных по растворимости солей в различных растворителях.

В настоящее время накоплен значительный теоретический и экспериментальный материал по растворимости веществ в воде. Гораздо меньше работ посвящено растворимости в неводных растворителях.

Очевидна актуальность исследований, направленных как на получение экспериментальных данных, так и на их анализ и выявление общих и специфических закономерностей.

В настоящей работе делается попытка проанализировать вопрос о том, как проявляются особенности строения и физико-химических свойств некоторых жидких спиртов (метанол, этанол, пропанол-1, бутанол-1 и пентанол-1 и их изомеры) на таком макроскопическом свойстве растворов как растворимость. В качестве электролита был использован тетрафенилборат цезия. Тетрафенилборат цезия содержит большой симметричный анион тетрафенилбората (радиус по Стоксу $r = 4.62 \cdot 10^{-10}$ м) [2], центральный атом которого экранирован слоем фенильных групп. Авторами [2,3] показано, что тетрафенилборат ион не склонен к донорно-акцепторному взаимодействию с растворителями, имеет низкую плотность заряда и его электростатический вклад в сольватацию очень мал.

Экспериментальная часть

Растворители подвергали очистке и обезвоживанию согласно методикам, описанным в работе [4]. Чистоту растворителей контролировали по значениям плотности, диэлектрической проницаемости и показателю преломления. Содержание воды в исследуемых растворителях определялось по методике [5] и составляло не более 0,08 масс. %. Для работы были использованы свежеперегнанные растворители. Основные физико-химические характеристики спиртов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики одноатомных спиртов [6]

Спирт	$T_{пл.}, K$	$T_{кип.}, K$	$\Delta H_{исп.},$ кДж/моль	$\rho_{298},$ кг/м ³ · 10 ⁻³	n_D^{298}	ϵ_{298}	$\eta_{298},$ Н·с/м ² · 10 ³
MeOH	175.47	337.66	38.1	0.7863	1.3265	32.63	0.544
EtOH	159.00	351.44	42.9	0.7850	1.3594	24.35	1.087
PrOH	146.95	370.30	47.3	0.7995	1.3837	20.33	1.968
Изо- PrOH	185.25	355.39	43.8	0.7810	1.3939	19.41	2.080
BuOH	184.53	390.87	52.3	0.8057	1.3752	17.49	2.610
Изо-BuOH	165.15	381.04	45.8	0.7981	1.4099	15.8	3.446
AmOH	194.30	411.21	56.9	0.8098	1.3973	17.5	3.410
Изо-AmOH	155.96	405.15	58.2	0.8105	1.4178	14.7	3.96

Растворимость тетрафенилбората цезия в спиртах определяли методом радиоактивных индикаторов с использованием изотопа ^{137}Cs в интервале температур 278.15 – 318.15 К. Тетрафенилборат цезия меченный ^{137}Cs получали ионным обменом тетрафенилбората натрия «чда» и хлорида цезия «осч», меченного изотопом ^{137}Cs . Сущность метода радиоактивных индикаторов заключается в измерении радиоактивности насыщенных растворов изучаемых веществ и сравнении ее с радиоактивностью стандартного (эталонного) раствора с известной концентрацией. Период полураспада ^{137}Cs составляет 26.6 лет [7], что позволило исключить введение поправок на радиоактивный распад в процессе определения растворимости.

Удельная радиоактивность стандартного раствора не должна быть меньше некоторого значения, определяемого величиной растворимости исследуемого вещества и чувствительностью детектирования. Она связана с величиной растворимости следующим соотношением:

$$I_{\text{уд}} = \frac{I_x}{s \cdot v}, \quad (1)$$

$I_{\text{уд}}$ – удельная радиоактивность, $\text{имп} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{кмоль}^{-1}$;

I_x – радиоактивность аликвотной части v (м^3) исследуемого образца, $\text{имп} \cdot \text{с}^{-1}$;

s – растворимость, $\text{кмоль} \cdot \text{м}^{-3}$.

Так как растворимость тетрафенилбората цезия в воде очень мала ($2.03 \cdot 10^{-5}$ моль/л) стандартный раствор готовили из хлорида цезия, а затем пересчитывали на тетрафенилборат цезия. Для приготовления стандартного раствора брали навеску $^{137}\text{CsCl}$ (не превышающую 0.1 г) на микровесах марки СМД–1000 (точность взвешивания 0.00002 г), растворяли в бидистиллированной воде в калиброванной колбе на 50 мл и тщательно перемешивали. Из полученного раствора с помощью автоматической микропипетки, калиброванной на 0.2 мл (Eppendorf Pipette 4700 производства ФРГ), отбирали пять проб в чашечки из фольги с фильтровальной бумагой. Пробы высушивали под инфракрасной лампой и измеряли их радиоактивность.

Насыщение раствора осуществляли в герметически закрытых сосудах при постоянной температуре, которую поддерживали круглосуточно с точностью ± 0.05 К. Содержимое сосудов интенсивно перемешивалось с помощью магнитных мешалок так, что растворяемое вещество постоянно находилось во взвешенном состоянии.

Контроль над установлением термодинамического равновесия в системе соль - растворитель осуществляли путем последовательного отбора проб и измерения их радиоактивностей. Постоянство радиоактивностей серии последовательно отобранных проб свидетельствовало о наступлении термодинамического равновесия в исследуемых системах. Установлено, что термодинамическое равновесие для разных систем наступает через разные промежутки времени и составляет: от 50 до 168 часов. После достижения термодинамического равновесия растворы выдерживались 5-6 часов в состоянии покоя при заданной температуре.

Пробы растворов отбирали с помощью автоматической микропипетки калиброванной на 0.2 мл. Абсолютная ошибка отобранных емкостей не превышала 0.5%.

Общая погрешность результатов радиометрических измерений оценивалась согласно ГОСТу 8-207-76 [8].

Погрешность определения растворимости при доверительной вероятности 0.95 составляла 2-3%.

Результаты и их обсуждение

В таблице 2 приведены экспериментальные данные о растворимости тетрафенилбората цезия в исследуемых растворителях в интервале температур 298.15 – 318.15 К.

Анализ полученных данных показал (табл. 2), что растворимость тетрафенилбората цезия изменяется в широких пределах в зависимости от температуры и при переходе от одного спирта к другому. С ростом молекулярной массы спирта растворимость исследуемой соли уменьшается. При одинаковой молекулярной массе спиртов нормального и изомерного строения растворимость тетрафенилбората в разветвленных спиртах меньше, чем в линейных.

Как видно из табл.1, с изменением длины и разветвленности углеводородного радикала спиртов изменяются их физико-химические свойства. Если представить изменение вязкости, диэлектрической проницаемости и некоторых других свойств спиртов в зависимости от их строения, то наблюдается нелинейность свойств.

Таблица 2. Растворимость CsPh₄B в одноатомных спиртах и их изомерах, $s \cdot 10^4$ (моль/1000 г растворителя)

Спирт	Температура					
	278	283	288	298	308	318
MeOH	6.19±0.01	6.69±0.01	7.20±0.01	8.71±0.02	9.95±0.01	12.01±0.02
EtOH	4.65±0.08	4.99±0.09	5.38±0.01	6.21±0.01	7.21±0.01	8.23±0.03
PrOH	3.46±0.06	3.70±0.07	4.03±0.08	4.57±0.01	5.20±0.01	5.88±0.01
BuOH	2.71±0.05	2.91±0.05	3.15±0.06	3.58±0.07	4.01±0.08	4.51±0.08
AmOH	1.95±0.04	2.10±0.04	2.29±0.04	2.69±0.04	3.19±0.06	3.76±0.07
Изо-PrOH	1.53±0.03	1.59±0.03	2.27±0.05	2.44±0.05	2.98±0.05	3.63±0.07
Изо-BuOH	1.11±0.02	1.24±0.02	1.39±0.03	1.79±0.03	2.20±0.04	2.76±0.05
Изо-AmOH	0.803±0.016	0.947±0.002	1.05±0.02	1.36±0.02	1.71±0.03	2.11±0.04

По мере роста молекулярной массы спиртов диэлектрическая проницаемость уменьшается. Диэлектрическая проницаемость изомерных спиртов ниже, а вязкость выше, чем первичных. Разветвленные спирты имеют меньшие теплоты испарения, чем прямые [6].

Измайловым с соотр. [9-11], с использованием электростатических представлений Борна показано, что растворимость труднорастворимых неассоциированных электролитов в растворителях одной химической природы (спирты, кетоны) подчиняется уравнению:

$$\lg s = A + (\beta' \mu - \beta) \cdot 1/\varepsilon \cdot T \quad (2),$$

где β' и β - эмпирические константы;

μ - дипольный момент растворителя;

ε - диэлектрическая проницаемость растворителя.

Из уравнения (2) следует, что растворимость электролитов является линейной функцией $1/\varepsilon$.

Для исследованной нами соли уравнение (2) справедливо: чем меньше диэлектрическая проницаемость, тем меньше растворимость. Однако на зависимости логарифма растворимости исследуемой соли от обратной величины диэлектрической проницаемости наблюдаются две прямые: одна для нормальных спиртов, а вторая для изомерных (рис.).

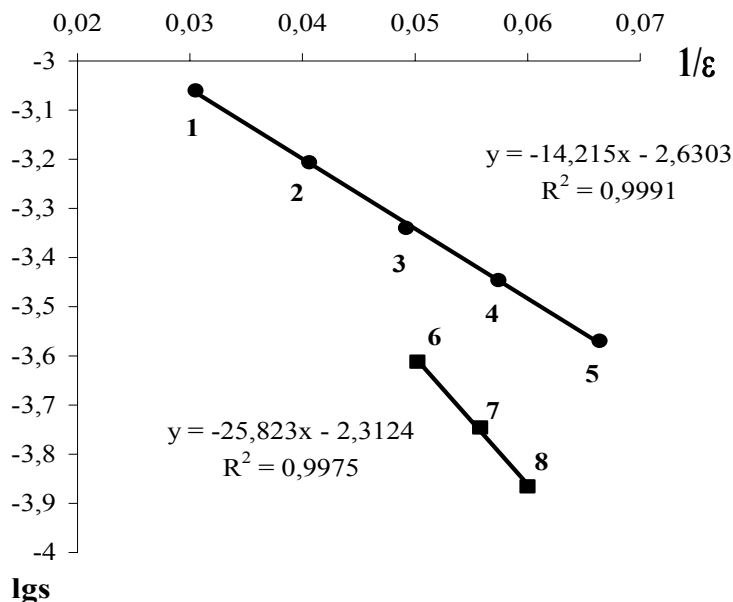


Рис. Зависимость логарифма растворимости CsPh₄B от обратной величины диэлектрической проницаемости спиртов. 1-метилловый, 2- этиловый, 3- пропиловый, 4-бутиловый, 5-амиловый, 6-изо-пропиловый, 7 - изобутиловый, 8 – изоамиловый спирт.

Таким образом, можно сделать вывод, что в случае растворимости тетрафенилбората цезия одним из основных факторов, влияющим на растворимость соли, является диэлектрическая проницаемость растворителя. Тот факт, что диэлектрическая проницаемость изомерных спир-

тов меньше, чем диэлектрическая проницаемость линейных, по-видимому, связан с разной степенью ассоциации этих спиртов.

Согласно определению, данному в работе Дурова [12], ассоциат определяется как группа молекул жидкой фазы, имеющая внутреннюю (трансляционную, ориентационную) структуру, обусловленную образованием межмолекулярных связей, время жизни которых по крайней мере на порядок превышает период межмолекулярных колебаний.

Исследования жидких одноатомных спиртов [12-16] дают основания полагать, что основными фрагментами их структуры являются цепочечные ассоциаты, образованные межмолекулярными водородными связями O – H ... O. Однако степень ассоциации зависит от многих факторов. Степень ассоциации снижается у нормальных спиртов с увеличением молекулярной массы. В то же время для них характерен так называемый фактор утяжеления. Физическая сущность его связана с ослаблением водородной связи как за счет стерического фактора, так и за счет теплового колебания молекул. С увеличением молекулярной массы структура спиртов становится более плотной. В то же время в спиртах с увеличением длины углеводородного радикала наблюдается некоторое возрастание энергии межмолекулярного взаимодействия. Это происходит за счет роста интенсивности дисперсионных сил. Дисперсионное взаимодействие имеет место и в низших спиртах, но им можно пренебречь по сравнению с взаимодействием через H-связи.

Введение алкильных групп понижает кислотность спиртов, что находится в соответствии с их влиянием на полярность связи O–H.... В разветвленных спиртах создаются стерические препятствия сольватации.

На растворимость тетрафенилбората цезия в спиртах существенное влияние оказывает температура. Растворимость соли растет с увеличением температуры во всех исследуемых спиртах и зависимость логарифма растворимости подчиняется уравнению:

$$\lg s = a + bt \tag{3}$$

Изменение структуры и характера межмолекулярного взаимодействия в спиртах находит отражение в изменении температурных коэффициентов растворимости- b. Значения температурных коэффициентов тетрафенилбората цезия для изучаемого ряда растворителей, представленные в табл. 3, зависят от того насколько сильно первоначальная структура растворителя будет разрушаться при внедрении иона в раствор. Чем больше разрушается первоначальная структура растворителя, тем больше величина b. Как видно из табл. 3, величины b в различных спиртах неодинаковы, что еще раз свидетельствует о различной прочности межмолекулярных связей в спиртах с ростом молекулярной массы и разветвленности.

Таблица 3. Термодинамические функции растворения тетрафенилбората цезия в спиртах

Спирт	b	ΔG_s , кДж/моль	ΔH_s , кДж/моль	ΔS_s , Дж/моль · град	$T\Delta S_s$, кДж/моль
MeOH	0.0072	-15.1	10.6	86.6	25.8
EtOH	0.0062	-15.9	9.1	84.0	25.0
PrOH	0.0058	-16.5	8.5	84.3	25.1
BuOH	0.0054	-17.0	7.9	84.0	25.0
AmOH	0.0072	-17.7	10.6	95.0	28.3
Изо - PrOH	0.0095	-17.9	14.0	107.1	31.9
Изо - BuOH	0.0099	-18.5	14.6	111.4	33.1
Изо - AmOH	0.0104	-19.1	15.3	115.8	34.5

Так как температурные коэффициенты растворимости тесно связаны со структурными особенностями растворителя, они обуславливают изменение энергетических характеристик растворения и сольватации соли. Для расчета энергетических характеристик растворения использованы известные соотношения [17].

Так как растворимость соли на первой стадии связана с сольватацией ионов и разрушением структуры растворителя ионами, то можно предположить, что сольватирующая способность нормальных спиртов по отношению к ионам тетрафенилбората цезия с ростом молекулярной

массы уменьшается. Начиная с пентанола-1, температурные коэффициенты растворимости начинают расти, и процесс растворения становится более эндотермичным, что свидетельствует о перестройке структуры нормальных спиртов с ростом молекулярной массы. Более эндотермичен, чем в низших и прямых спиртах, процесс растворения в изомерных спиртах. Полученные данные не могут быть объяснены с привлечением лишь сведений об изменении прочности водородных связей в ряду спиртов. Скорее здесь играют решающую роль неспецифические (дисперсионные) взаимодействия и стерические причины.

Процесс растворения тетрафенилбората цезия в спиртах сопровождается образованием наиболее устойчивых ионных сольватов в изопентаноле ($\Delta G_S = -19.1$ кДж/моль), причем устойчивость сольватов носит энтальпийную природу.

Литература

1. Голуб А. М. Успехи химии. 1963. Т. 32. С. 1270-1293.
2. Alexander R., Parker A. J. J. Am. Chem. Soc. 1967. V. 89. № 22. P. 5549-5564.
3. Popovijch O. And Friedman R. M. J. Phys. Chem. 1966. V. 70. P. 1671-1686.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: ИЛ. 1958. 518 с.
5. ГОСТ 14870-77. Методы определения содержания воды. М.: Изд-во стандартов, 1977, 12 с.
6. Карапетян Ю. А., Эйчис В. Н. Физико – химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия. 1989. 256 с.
7. Немец О. Ф., Гофман Ю. В. Справочник по ядерной физике. Киев: Изд – во « Наукова думка». 1975. 416 с.
8. ГОСТ 8.207.76. ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения. М., Изд-во стандартов, 1976, 65.
9. Измайлов Н. А., Черный В. С. Тр. комисс. по аналит. химии АН СССР. 1958. Т. 9 (12). С. 44-58.
10. Измайлов Н. А., Черный В. С. Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 2. С. 319-326.
11. Измайлов Н. А., Черный В. С. Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. № 1. С. 127-134.
12. Дуров В. А. Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 2. С. 384-390.
13. Скрышевский А. Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высшая школа. 1980. 328 с.
14. Дуров В. А. Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 2. С. 290-304.
15. Дуров В. А., Шилов Ю. И. Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 3. С. 450-454.
16. Сморова Н. Т. Журн. физ. химии. 1978. Т. 52. № 11. С. 2905-2910.
17. Абакшин В. А., Красноперова А. П. Методы измерения растворимости твердых веществ в жидкостях. В кн.: Экспериментальные методы химии растворов. Сер.: Проблемы химии растворов. М.: Наука. 1997. С. 256-307.

Поступила в редакцию 28 августа 2006 г.

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). A. P. Krasnoporova, G. D. Yukhno, L. T. Lebedeva, N. V. Efimova, S. F. Nedrenets. Solubility of cesium tetraphenylborat in normal and isomeric aliphatic alcohols.

Solubility of cesium tetraphenylborat in normal and isomeric aliphatic alcohols in the temperature range 278.15 to 318.15 K have been determined by the method of radioactive indicators. The influence of characteristics of solvents and temperature on the solubility of the examined salt has been analysed.