

# Равновесные состояния в водных растворах некоторых ионных жидкостей

\* Н. Д. Кошель, С. А. Кошель, О. С. Свердликоская, О. В. Черваков

*ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет»,  
г. Днепр (Днепропетровск), 49005, Украина, \* e-mail: [kkknd@ua.fm](mailto:kkknd@ua.fm)*

Поступила 24.06.2019  
После доработки 05.08.2019  
Принята к публикации 22.03.2020

С помощью специально созданного оборудования и техники метода компьютерной резистометрии определены физико-химические свойства водных растворов ряда протонных ионных жидкостей: удельная электропроводность, параметры диссоциации, pH, концентрационные функции. Установлены корреляции между физико-химическими свойствами водно-органических смесей и возможным строением органической фазы.

*Ключевые слова:* протонные ионные жидкости, удельная электропроводность, диссоциация, физико-химические свойства, компьютерная резистометрия, сенсоры

УДК 547/[54.084+54.021+54.03]

DOI: 10.5281/zenodo.3970423

## ВВЕДЕНИЕ

По ионным жидкостям ежегодно в печати появляется более 2000 публикаций. Преимущественно это обусловлено потребностью их практического применения в новых материалах и технологиях [1–6]. Так в работе [7], например, предложена технология получения биотоплива из целлюлозы, основанная на способности 1-этил-3-ацетат метилимидазолия и лизинат-холия, эффективно растворять биомассу. Из целлюлозы, обработанной в ионной жидкости (IL – Ionic Liquids), создают гибридные супермикро волокна, наполненные нанокремнеземом, хитином и т.д. [8]. Методом электрохимической полимеризации синтезированы IL с асимметричной молекулярной структурой, типа спиральных пленок поли(3,4-этилендиокситиофена), состоящих из винтовых пучков фибрилл. На их основе получают эффективные сепараторные материалы для современных источников тока [9].

Одним из важнейших направлений применения IL является «зеленая химия» – создание новых материалов, обеспечивающих и в производстве и применении максимальную защиту окружающей среды. Сюда относятся и уже упоминавшиеся процессы переработки целлюлозы. Созданы с использованием IL добавки к топливу, снижающие содержание углеродистых частиц и летучих органических загрязнителей в выхлопных газах [10]. Это не только делает выхлопные газы менее токсичными, но и продлевает срок службы трубопроводного оборудования, в котором осаждаются продукты сгорания топлив.

Пористая матрица электродов из тетраэтилоксидосиликата с помощью полиионной жидкости легирована азотом. По этой технологии создан

электродный материал для электрохимических конденсаторов с неупорядоченными графитовыми слоями, с удельной поверхностью до  $1324 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  и количеством заряд-разрядных циклов более 2400 [11].

С помощью фотооблучения получены микрогели IL из 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты, обработанной трис(диокси-3,6-гептил)амином [12]. Микрогели использованы как матрицы для приготовления наночастиц Co и Ni. Эти материалы оказались эффективны как катализаторы гидролиза боргидрида натрия для получения водорода – экологически чистого энергоносителя.

В аналитической химии синтезированы IL, способные на основе катиона имидазолия и радикальными анионами карбонильных соединений различать вещества со структурной асимметрией. Эти IL заменяют как органические растворители, так и вспомогательные электролиты в электросинтезе [13]. Предложены и ряд других реагентов на основе IL, способных селективно реагировать на отдельные вещества и быть индикаторами в химическом анализе [14, 15].

В электрохимических системах IL давно используются в мембранных технологиях [16, 17], в электрохимических источниках тока, в электрохимических сенсорах [18].

## ЗАДАЧА ИССЛЕДОВАНИЯ

Задача исследования заключалась в том, чтобы в водных растворах протонных ионных жидкостей измерить концентрационные и температурные зависимости удельной электропроводности  $\chi$  и водородный показатель (pH) и на основании известных теорий электропроводности и электролитической диссоциации определить типы носителей заряда и их относи-

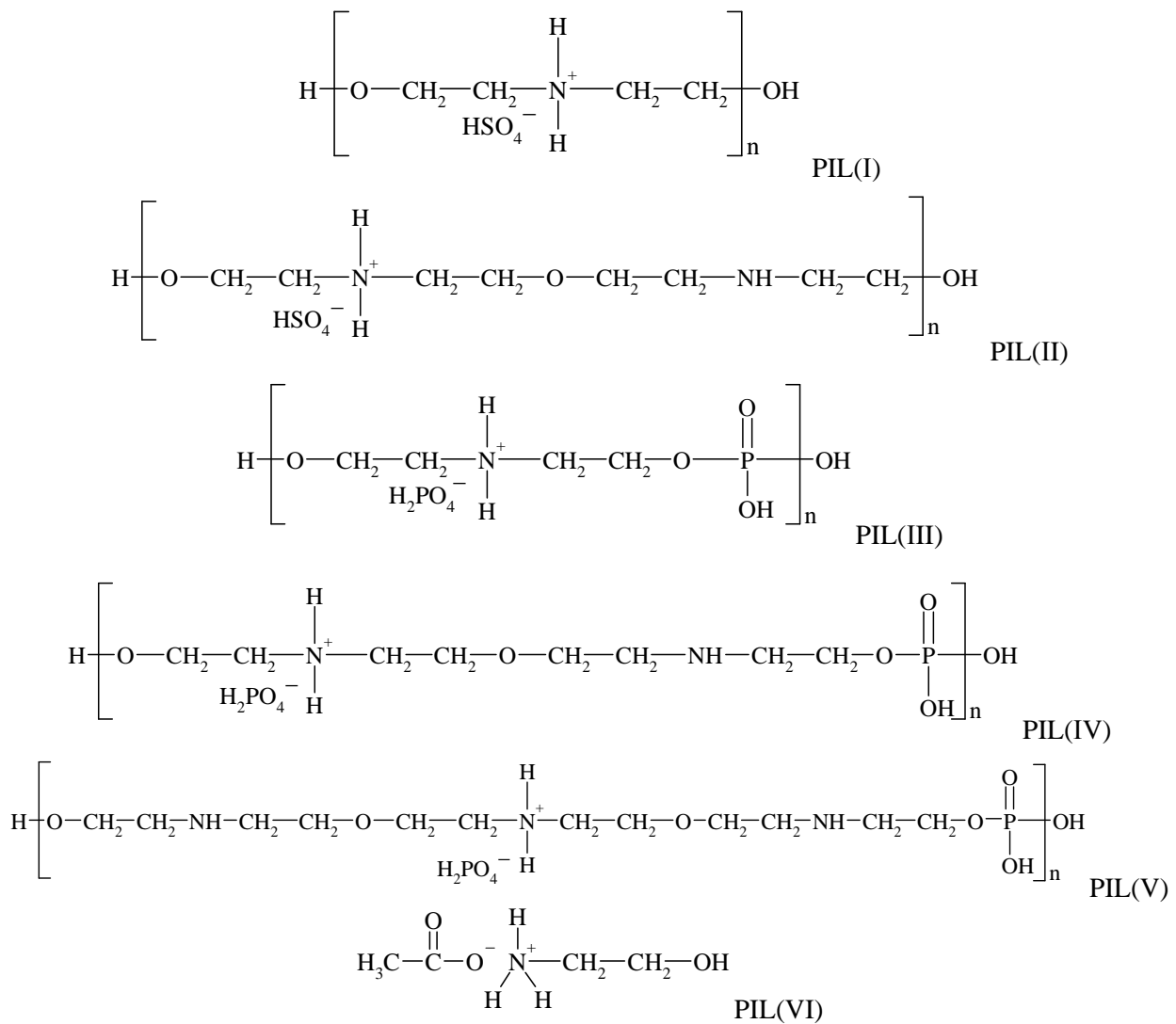


Рис. 1. Предполагаемые структуры PIL(I–VI).

тельный вклад в электропроводность. Это позволяло делать некоторые заключения о корреляции между физико-химическими свойствами водных растворов ионных жидкостей и их предполагаемым строением.

Изучали свойства небольшой группы протонных ионных жидкостей (PIL – Proton Ionic Liquids) на основе аммониевых олигоэфиров – водорастворимых соединений с органическими катионами и неорганическими анионами (остатками серной, ортофосфорной и уксусной кислот). Исследования выполняли методом компьютерной резистометрии, который впервые был теоретически обоснован и подробно описан в наших работах [19, 20]. Экспериментально оценивали также возможность протекания неравновесных динамических процессов. На основании комплексных результатов измерений устанавливали корреляционные связи между физико-химическими свойствами водно-органических смесей и предполагаемыми возможными параметрами строения органических компонентов.

В качестве протонных ионных жидкостей изучали вещества, для которых структурные формулы были предположены (рис. 1), исходя из условий их получения и строения исходных веществ, используемых в процессе синтеза:

Ионная жидкость PIL(VI) представляет собой продукт нейтрализации моноэтаноламина уксусной кислотой.

#### ТЕХНИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Основной параметр – удельную электропроводность измеряли методом компьютерной резистометрии, используя специальные сенсоры (рис. 2), работающие либо в объеме жидкости, либо в микрообъемах до 50 мм<sup>3</sup> для измерений в проточных растворах [21].

На рис. 2 показаны непроточные и проточные сенсоры, через которые может циркулировать раствор.

Константы сенсоров  $S/L$  определяли путем измерения сопротивлений известных растворов (KCl, NaCl) с различными концентрациями и строили графики, форма которых показана

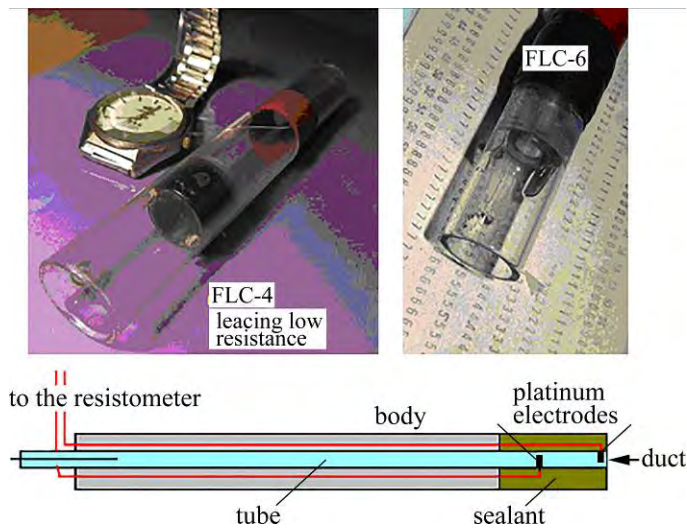


Рис. 2. Непроточные низкоомные сенсоры для исследования разбавленных растворов ( $R = 100\text{--}1000\ \text{Ом}$ ) и схема строения проточного высокоомного сенсора FLC-16 для концентрированных растворов электролитов (до 1 М).

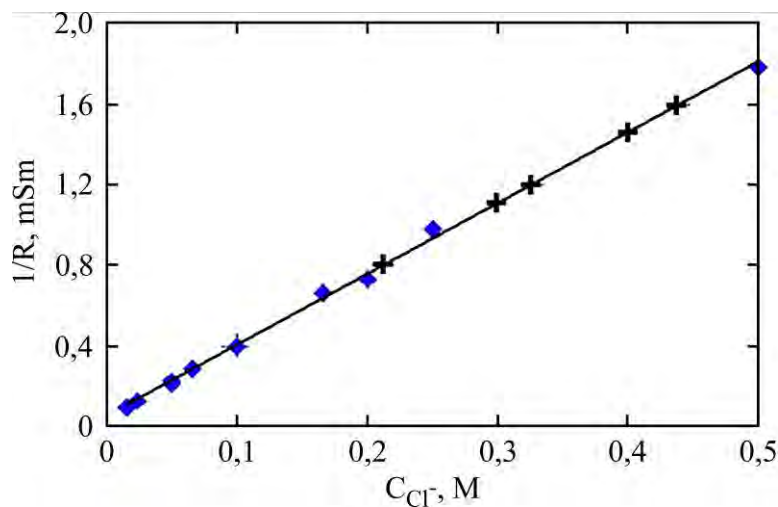


Рис. 3. Зависимость обратного сопротивления  $1/R$  сенсора от концентрации раствора NaCl. 1 и 2 – серии отдельных экспериментов, линия-аппроксимация.

на рис. 3. Если график представляет собой прямую линию, тогда при любом значении концентрации  $C$  из справочных таблиц находили удельную электропроводность раствора  $\chi$  и из выражения (1) рассчитывали константу  $S/L$ .

$$\frac{L}{S} = \frac{R}{\rho} = R \cdot \chi. \quad (1)$$

Показанная на рис. 3 зависимость  $1/R = f(C)$  при концентрациях  $C < 0,04\ \text{M}$  нелинейная, хотя этого почти не видно в масштабе рисунка. Поэтому точнее концентрацию определяли иначе. Теоретическое значение  $\chi$  известного вещества может быть точно вычислено компьютерной программой путем аппроксимации справочных данных, например полиномами до 3 степени:

$$\chi = a_0 + a_1 \cdot C + a_2 \cdot C^2 + a_3 \cdot C^3. \quad (2)$$

Прецизионные данные об удельных электропроводностях ионов и солей, приведенные в [18],

повторяются во всех известных современных справочниках, учебниках и монографиях [3, 8, 10]. Концентрацию исследуемого однокомпонентного раствора  $C = f(\chi)$  устанавливали сравнением рассчитанного точного и экспериментально измеренного значений удельной электропроводности  $\chi$ . При более высоких концентрациях пробу разбавляли до уровня  $C < 0,01\ \text{M}$  и полученный результат пересчитывали с учетом разбавления.

### СЕНСОРНЫЙ НИЗКОЧАСТОТНЫЙ РЕЗИСТОМЕТР FLC

Для регистрации динамики быстрых процессов без отбора проб был разработан специальный сенсорный резистометр FLC. Сенсор дает первичный сигнал в виде сопротивления раствора в рабочей камере. Далее сопротивление пересчитывали в удельную электропроводность раствора, поэтому прибор можно считать и низкочастотным кондуктометром

(отсюда сокращение FLC – low frequency conductivity meter). Прибор генерирует на частоте 4 кГц импульсный знакопеременный ток на двухэлектродный сенсор и превращает его отклик на дисплее в цифровую форму сопротивления раствора в камере сенсора. Для работы были изготовлены проточные сенсоры в стеклянных трубках, которые дают надежные показания в растворах малых (до 0,05 М) или больших (до 1 М) концентраций. Контроль точности показаний производили на модельных растворах электролитов NaCl и NaOH. Наиболее надежные результаты (рис. 4) получаются в разбавленных растворах (до 0,02 М), для которых существуют общепринятые табличные данные, полученные в прецизионных измерениях при  $C < 0,01$  М [19].

В электронной схеме резистометра процессор (ATmega328 на плате ARDUINO UNO R3) формирует стабилизированное напряжение  $U_0 = 5 \pm 0,005$  В.

Это напряжение поступает на два отдельных входа процессора. Программа процессора последовательно формирует одинаковые пары прямоугольных импульсов напряжением 5 В с противоположными полярностями. Импульсный ток проходит через делитель напряжения, состоящий из сопротивления раствора в камере сенсора и постоянного резистора. В положительном импульсе тока измеряется падение напряжения на резисторе и по его значению установленная в процессоре программа вычисляет величину сопротивления раствора в рабочей камере сенсора.

#### ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

В современной литературе термин «ионные жидкости» используют для органических солей, которые находятся в жидком состоянии в широком интервале температур. При температурах ниже комнатной эти соли имеют ионную проводимость [20]. Органические соли, которые относятся к ионным жидкостям и находятся в расплавленном состоянии при комнатной температуре, называют «RTIL» или «Room-Temperature Ionic Liquids». Ионные жидкости могут быть в твердом состоянии, в виде порошков или воскообразных веществ. Характерное свойство таких веществ – низкая температура плавления, по некоторым сообщениям не выше 100°C. Это обусловлено сложной структурой, затрудняющей кристаллизацию. К протонным ионным жидкостям (PIL) могут относиться соединения, полученные нейтрализацией органических оснований неорганическими и органическими кислотами. В таких соединени-

ях если и катион и анион достаточно сильны, то чаще всего происходит перенос протона от кислоты к основанию. При этом в зависимости от силы кислоты и основания степень переноса протона изменяется.

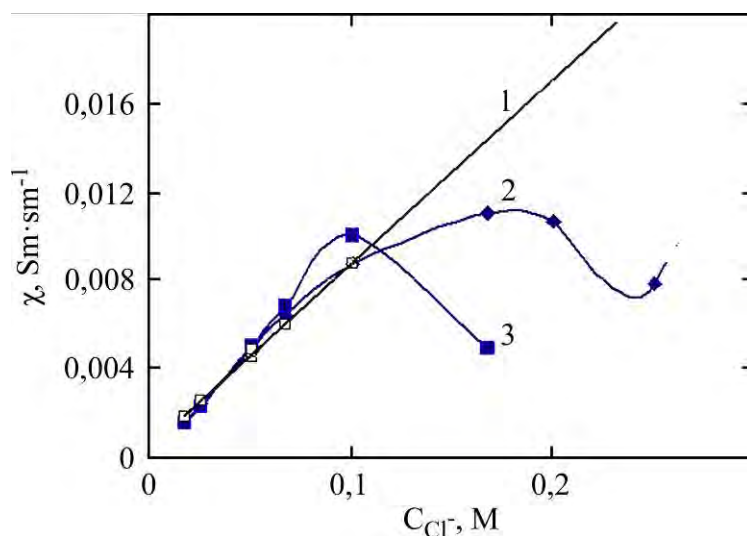
Исследуемые ионные жидкости были синтезированы в ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет» и представлялись для исследований в концентрированной форме образцов массой до 2–3 г. Все образцы имели консистенцию прозрачных, бесцветных и очень вязких жидкостей, трудно-растворимых в воде. Предварительно из каждой ионной жидкости готовили ее более разбавленные водные растворы. Далее методом компьютерной резистометрии [21, 22] измеряли удельную электропроводность этих растворов и ее зависимость от температуры и концентрации олигомера. Параллельно измеряли концентрационную зависимость рН.

*Первая операция* – растворение ионной жидкости в воде с образованием 10% или 20% раствора. Для приготовления растворов компоненты взвешивали на ювелирных цифровых весах с точностью до 0,01 г. Сначала пробирку с образцом нагревали 3–5 минут в горячей воде до частичного уменьшения вязкости, а осадок растирали стеклянной палочкой до полного его исчезновения. Раствор переливали в предварительно подготовленный и взвешенный сосуд и добавляли дистиллированную воду до образования прозрачного раствора необходимой концентрации 10% или 20%.

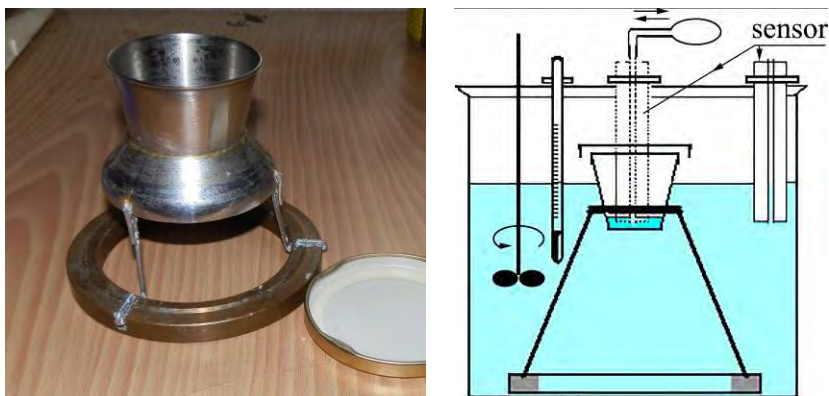
Растворы для получения концентрационных зависимостей рН и сопротивления готовили следующим образом. Так как само исходное вещество было очень вязким, предварительно готовили начальный раствор с концентрацией 10% или 20%, с которым можно было нормально работать. Далее серию разбавленных растворов разных концентраций готовили двумя способами.

*Способ 1.* Порцию раствора ионной жидкости, начиная с концентрации 20% или 10%, последовательно разбавляли вдвое и на каждой концентрации измеряли сопротивление и значение рН. По этому способу получали только пять растворов.

*Способ 2.* К порции исходного раствора 20% или 10% последовательно добавляли некоторое количество воды и на весах фиксировали суммарную массу раствора. Для каждой концентрации измеряли сопротивление резистометром FLC и записывали оба числа. По этому способу можно получить любое количество растворов в зависимости от объема добавки воды на каждом шаге.



**Рис. 4.** Калибровочные графики высокоомного сенсора FLC-16 ( $L/S = 7 \text{ см}^{-1}$ ) в растворах NaCl: 1 – график линейного тренда, по экспериментальным данным в области концентраций до 0,1 М; 2 и 3 – результаты расчетов по молекулярной ( $\text{NaCl} + \text{NaOH}$ ) и ионной ( $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{OH}^-$ ) моделям раствора. Температура  $24,2^\circ\text{C}$ .



**Рис. 5.** Устройство для фиксации стального тонкостенного стакана в воде и схема теплового инерционного термостата. При измерениях крышку стакана снимали.

Влияние температуры на удельную электропроводность определяли на первом наиболее концентрированном растворе 10% или 20%.

Эксперимент при разных температурах выполняли в тонкостенном стальном стакане 50 мл с крышкой (рис. 5). Стакан прочно закрепляли в массивном держателе и размещали в инерционном термостате, представляющем собой емкость, содержащую 4 л воды. Измерение сопротивления проводили периодически в процессе нагревания или охлаждения термостата. При достижении желаемой температуры нагреватель отключали, выравнивали температурное поле мешалкой, снимали крышку, погружали сенсор и измеряли сопротивление. При измерениях жидкость 3–5 раз прокачивали возвратно-поступательными движениями через рабочую камеру сенсора для прогревания сенсора до температуры раствора на прямом ходе ( $dT/dt > 0$ ) и охлаждения на обратном ( $dT/dt < 0$ ). Сопротивление после установления его постоянного значения записывали. После каждого измерения стакан закрывали крышкой для защиты от потерь воды испарением и вклю-

чали нагреватель на 3–4 минуты для перехода к следующему значению температуры.

Специальная конструкция проточного сенсора (рис. 2) с цилиндрической рабочей камерой  $d = 3 \text{ мм}$  и  $h = 4 \text{ мм}$  позволяла работать с незначительными порциями растворов объемом 30–50 мм<sup>3</sup>.

Во всех опытах использовали сенсор FLC-18 с константой  $S/L = 18,5 \text{ см}^{-1}$ .

## АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

### *Сульфатные ионные жидкости*

Рассмотрим типичную технику анализа результатов экспериментов на примере ионных жидкостей PIL(I),  $M = 189 \text{ г·Моль}^{-1}$  и PIL(II),  $M = 272 \text{ г·Моль}^{-1}$ .

Опытная зависимость  $\chi(C)$  для PIL(I) показана на рис. 6. Она имеет нелинейную форму параболы. Нелинейность может быть связана с двумя причинами:

1 – нелинейность есть признак сильных электролитов, что проявляется как тормозящее

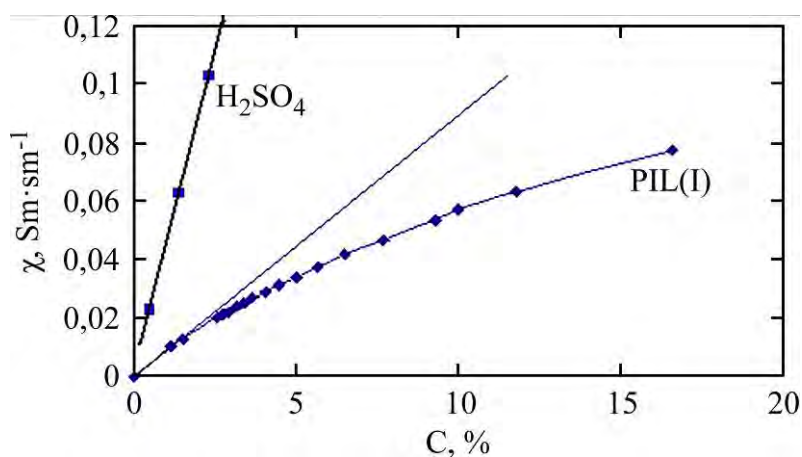


Рис. 6. Измеренная концентрационная зависимость удельной ионной электропроводности  $\chi(C)$   $H_2SO_4$  и водного раствора ионной жидкости PIL(I).

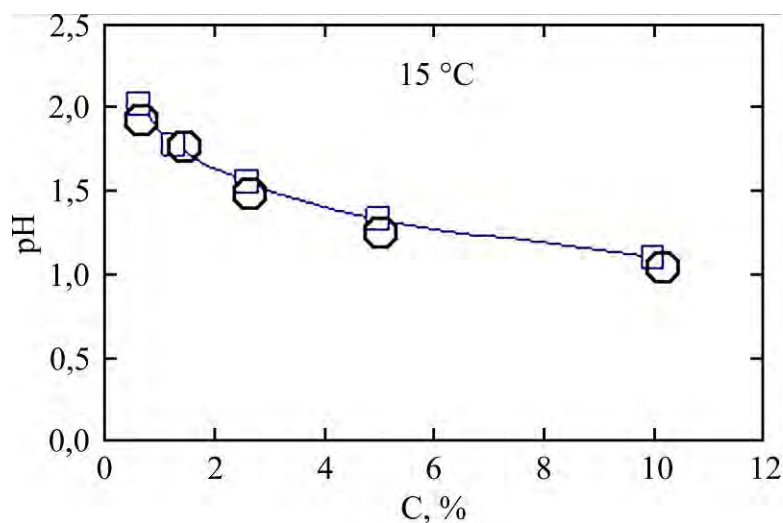


Рис. 7. Рассчитанная (1) концентрационная зависимость pH для раствора PIL(I) и экспериментальная зависимость (2) при температуре 15°C.

действие межмолекулярного взаимодействия в водных растворах олигомеров;

2 – нелинейность может проявляться как тормозящее действие вязкого раствора самого олигомера с гидратированными молекулами, что характерно для коллоидных растворов.

Из рис. 6 видно, что в растворах  $H_2SO_4$  в аналогичной области концентраций раствора олигомера нелинейность функции  $\chi(C)$  мало заметна. Отсюда следует, что в водном растворе PIL(I) эффект нелинейности является результатом действия вязкости, которая определяется катионной олигомерной составляющей.

Дополнительную информацию можно получить, сравнивая данные резистометрии и pH-метрии. Экспериментальная зависимость pH от концентрации раствора PIL(I) дает возможность подсчитать концентрации ионов  $H^+$  на всем исследованном интервале концентраций PIL(I) по выражению:

$$pH = -\text{Log}(C_{H^+}) \text{ или } C_{H^+} = 10^{-(pH)}, \quad (3)$$

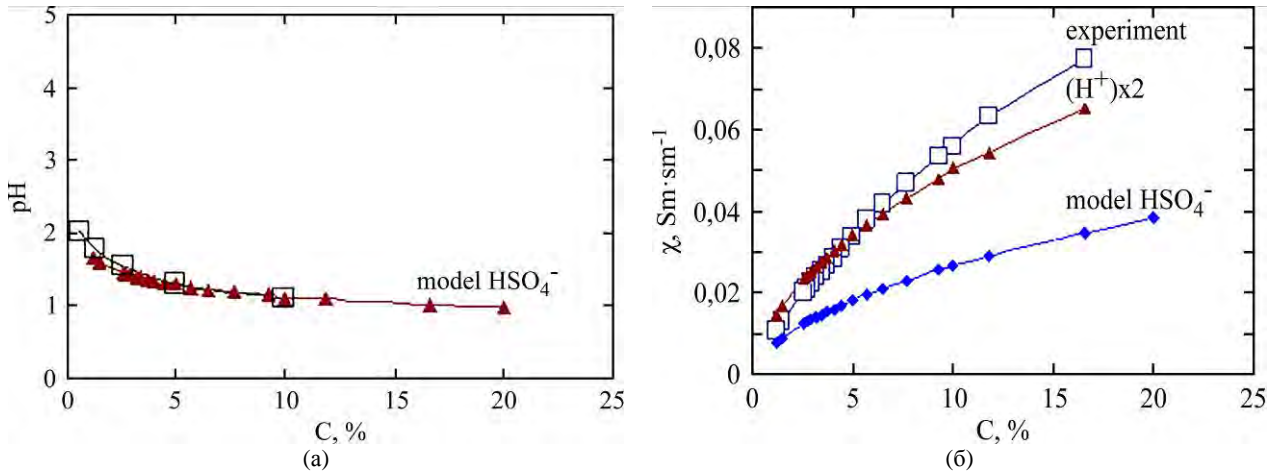
и отсюда найти удельную электропроводность. Если предположение о составе раствора верно

(носитель заряда – ион водорода), тогда можно рассчитать его pH и сравнить с экспериментальными данными.

Как видно из рис. 7, полученные нами экспериментальные данные полностью согласуются с расчетными. Это могло бы подтвердить предположение о том, что электропроводность раствора обеспечивается ионами водорода. Однако это предположение противоречит тому факту, что катионом в PIL(I) является олигомер. Наблюдаемая зависимость pH от концентрации PIL(I) в водном растворе может иметь другое объяснение.

Более правильной и непротиворечивой является другая модель электропроводности растворов PIL(I), преимущественно определяемая наличием в растворе аниона  $HSO_4^-$ . Она основана на гипотезе о том, что в результате диссоциации PIL(I) в воде образуются низкомолекулярный неорганический анион  $HSO_4^-$  и катион олигомерной составляющей PIL(I) –  $R^+$ .

Удельную электропроводность раствора PIL(I) с молярной концентрацией  $C_0$  в данной



**Рис. 8.** Рассчитанные из резистометрических данных концентрационные зависимости pH (а) и удельной электропроводности  $\chi$  (б) для растворов PIL(I). Пустые квадраты – прямой эксперимент при 18°C.

модели определяем как результат неполной диссоциации остатка серной кислоты, входящей в состав молекулы олигомера  $R^+HSO_4^-$ , в несколько стадий, как показано ниже:

А)  $R^+HSO_4^- \rightarrow R^+ + HSO_4^-$ ;  $\alpha_2$  (основная реакция, определяемая диссоциацией IL в воде);

В<sub>1</sub>)  $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$ ;  $\alpha_1$ ,  $K_{d1} = 1,2 \cdot 10^{-2}$  (реакция диссоциации следов не полностью прореагировавшей кислоты в процессе синтеза IL);

В<sub>2</sub>)  $HSO_4^- \rightarrow H^+ + SO_4^{2-}$ ,  $\alpha_3$ ,  $K_{d2} = 10^{-7}$ . (4)

Концентрации компонентов при этом будут такими:

$$\begin{aligned} C_{H^+} &= C_0 \times (\alpha_1 + \alpha_3) \text{ (реакции А, В}_2\text{);} \\ C_{HSO_4^-} &= C_0 \times \alpha_2 \text{ (реакция А);} \\ C_{SO_4^{2-}} &= C_0 \times \alpha_3 \text{ (реакция В}_2\text{);} \\ C_{R^+} &= C_0 \times \alpha_2 \rightarrow 0 \text{ (реакция А).} \end{aligned} \quad (5)$$

Последнее число можно игнорировать, так как органический ион из-за большого размера практически не принимает участия в движении зарядов.

Для второй стадии диссоциации  $H_2SO_4$  (индекс 2, реакция В<sub>2</sub>) можно записать уравнение

$$K_{d2} = \alpha_2^2 C_2 / (1 - \alpha_2). \quad (6)$$

Отсюда определяем значение  $\alpha_2$ :

$$\alpha_2 = -\frac{K_{d2}}{2C_2} + \sqrt{\left(\frac{K_{d2}}{C_2}\right)^2 + \frac{K_{d2}}{C_2}}, \quad (7)$$

где  $C_2$  – молярная концентрация иона  $HSO_4^-$ .

Тогда степень диссоциации  $\alpha$  кислотного остатка в экспериментах будет таким образом определять значение функции  $\chi(C)$ :

$$\begin{aligned} \chi(C) &= \frac{C_0}{1000} \times \left\{ \left[ \lambda_{H^+} \times (\alpha_1 + \alpha_3) \right] + \right. \\ &\left. + \left[ \lambda_{HSO_4^-} \times \alpha_2 \right] + \left[ \lambda_{SO_4^{2-}} \times \alpha_3 \right] \right\}. \end{aligned} \quad (8)$$

Результаты расчетов по модели  $HSO_4^-$  приведены на рис. 8.

Они показывают полное соответствие рассчитанных и экспериментальных данных  $pH(C)$ . Это доказывает правильность предположения о том, что основными носителями заряда являются продукты диссоциации неорганического остатка. Приведенные на рис. 8 и рис. 7 зависимости pH от концентрации вещества PIL(I) получены двумя разными способами и практически полностью совпадают. Результаты расчета по модели  $HSO_4^-$  показывают, каким образом объясняется непонятная закономерность, приведенная на рис. 7.

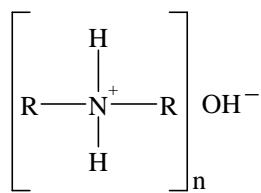
Однако рассчитанная по (8) концентрационная зависимость удельной электропроводности согласуется с экспериментом только в разбавленных растворах. При увеличении концентрации PIL(I) она оказывается вдвое меньше измеренной. Это расхождение может означать, что в растворе действует параллельный механизм. В результате его действия молекула PIL(I) при диссоциации образует дополнительно еще один участвующий в реакциях (4) ион  $H^+$ . Скорее всего это мог быть, например, остаток кислоты, не прореагировавший в процессе синтеза ионной жидкости и участвующий в электропроводности по реакции В<sub>1</sub> в системе (4). Константа диссоциации  $H_2SO_4$  ( $10^{-2}$ ) большая, поэтому и вклад в электропроводность не прореагировавшего остатка серной кислоты большой.

На рис. 8б кривая с обозначением  $(H^+) \times 2$  показывает рассчитанную зависимость  $\chi(C)$  с учетом образования второго иона  $H^+$ . Она оказа-

лась довольно близкой к экспериментальной зависимости  $\chi(C)$ .

Эти результаты дают основания полагать, что после диссоциации PИL(I) и похожего по структуре PИL(II) при растворении в воде ионное строение раствора может отличаться от ионного строения безводного олигомера. Возможно, что в величину ионной проводимости свой вклад вносит и олигомерная составляющая PИL(I) – R<sup>+</sup>.

Можно предположить некоторое влияние на удельную электропроводность еще одного механизма. Молекула PИL(II) содержит в основной цепи группу –NH–, которая способна взаимодействовать с молекулами воды с образованием гидроксида алкиламмония



Поэтому в растворе PИL(II) более высокое значение рН = 2,7–3,5 по сравнению со значением рН = 1–2 у PИL(I) объясняется наличием вышеуказанной основной группы, которая и приводит к снижению кислотности растворов.

#### ФОСФАТНЫЕ ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ

У фосфатной ионной жидкости PИL(III) с  $M = 264$  г·Моль<sup>-1</sup> формальная концентрация 20%-го раствора равна 0,075 М. С учетом несколько большей плотности это число будет меньше, около 0,06 М. Расчет удельной электропроводности ионов Н<sup>+</sup> в растворах при таких концентрациях дает значения  $\chi = 0,018\text{--}0,019$  См·см<sup>-1</sup>. Эти значения практически совпадают с результатами измерений.

Отсюда следовало, что олигомер PИL(III) в водном растворе малодиссоциирован и его диссоциация должна подчиняться закону действующих масс, или вытекающему из него при  $C \rightarrow 0$  закону разведения Оствальда:

$$\alpha = \sqrt[2]{K_d / C}, \quad (9)$$

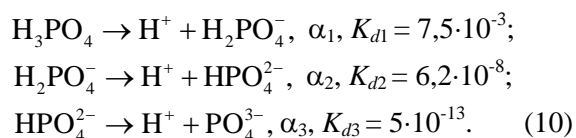
где  $\alpha$  – степень диссоциации;  $K_d$  – константа диссоциации;  $C$  – молярная концентрация вещества PИL(III).

На рис. 9а приведены экспериментальные точки зависимости рН(C) для двух отдельных опытов (первый – ромбы, второй – треугольники). Оба результата практически полностью совпали между собой на общем участке и выражают одну и ту же закономерность. Сплошными линиями показаны эти же зависимости, расчи-

танные по значениям концентрации ионов водорода.

Наибольшее соответствие наблюдается при значениях  $K_d = 8 \cdot 10^{-8}$  М для участка 0–10%, и  $K_d = 2 \cdot 10^{-8}$  М для участка 5–20%.

Этот вывод был сделан из общих соображений о том, что молекула PИL(III) диссоциирует, образуя один ион Н<sup>+</sup>. Вывод можно уточнить, если проанализировать на основании известных справочных данных схему диссоциации ортофосфорной кислоты. Она использована в синтезе PИL(III) и может присутствовать в составе продуктов диссоциации олигомера в воде:



Концентрацию ионов Н<sup>+</sup> можно рассчитать отсюда через степени диссоциации  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  отдельных стадий по выражению

$$C_{\text{H}^+} = C_{\text{MAC}} \cdot \alpha_1 \cdot (1 + \alpha_2 + \alpha_2 \alpha_3), \quad (11)$$

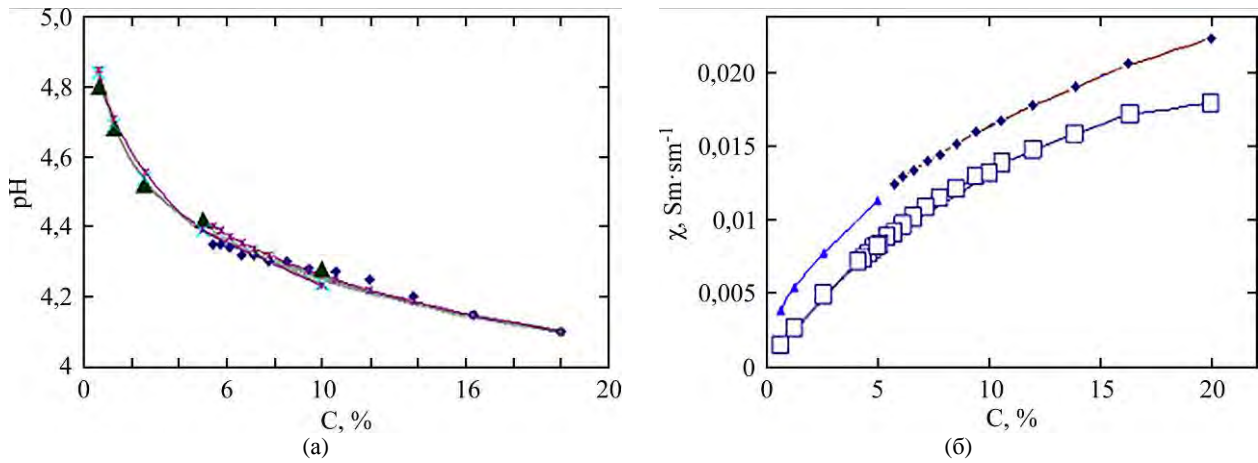
причем третье слагаемое в скобках (11) практически не дает вклада в сумму.

Расчеты показали, что практически полное согласование с экспериментом достигается только в том случае, когда в (11) значения  $\alpha_1$  брать с коэффициентами 0,0018 (опыт  $C = 0\text{--}10\%$ ) и 0,0012 (опыт  $C = 10\text{--}20\%$ ). Это может обозначать, что в растворе отсутствуют молекулы H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. В раствор поступают только ионы H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> в результате диссоциации фосфатной группы, присутствующей в олигомерных продуктах. Этот вывод согласуется с известной диаграммой С(рН) для продуктов диссоциации фосфорной кислоты (рис. 10). В интервале рН ≈ 4–5 в растворе действительно преобладают анионы H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

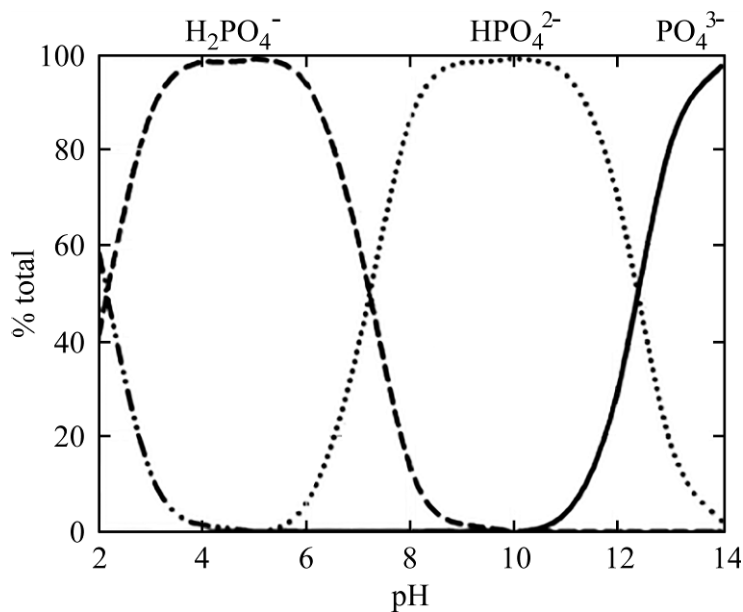
У соединения PИL(IV) значения рН при всех концентрациях лежат в нейтральной и слабощелочной области (рН ≈ 7,2–7,6). В этой области концентрации ионов Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup> находятся на уровне 10<sup>-6</sup>–10<sup>-7</sup> М (рис. 11).

Низкие концентрации ионов Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup> в области нейтральных значений рН не могут объяснить измеренную довольно значительную электропроводность растворов PИL(IV)  $\chi \approx 0,01\text{--}0,015$  См·см<sup>-1</sup>. Если главными носителями движущихся зарядов являются продукты 2-й и 3-й стадий диссоциации по схеме HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> + PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, то их суммарную электропроводность можно рассчитать. При условии  $\lambda_{\text{H}^+} = 0$  (отсутствие ионов Н<sup>+</sup>),





**Рис. 9.** Зависимость pH и удельной электропроводности при 18°C от концентрации PIL(III). Пустые квадраты – данные двух экспериментов. Аппроксимированные полиномами линии – результат расчета двумя способами: 1 – из данных диссоциации  $H_3PO_4$  согласно закону разбавления Оствальда при  $K_d = (0,8-2) \cdot 10^{-8}$  М и 2 – по результатам анализа продуктов диссоциации  $H_3PO_4$ .



**Рис. 10.** Зависимость состава продуктов диссоциации  $H_3PO_4$  от pH.

рассчитанная удельная электропроводность будет такого же порядка, как и измеренная в разбавленном растворе (график «2+3» на рис. 11), и при этом значение pH не меняется. Из диаграммы рис. 10 можно видеть, что в области pH 7–8 водный раствор действительно содержит равные доли ионов  $H_2PO_4^-$  и  $HPO_4^{2-}$ , что и подтверждают данные резистометрии. Если бы в растворе существовали ионы  $H^+$  как продукт диссоциации стадии 1, электропроводность была бы в 3–4 раза большей и уровень pH достигал бы значений 2–3. Поэтому есть основания полагать, что с участием  $-NH-$  групп в воде образуются гидроксиды алкиламмония, которые и дают наблюдаемый в опытах слабый щелочной эффект. А электропроводность обеспечивается анионами – продуктом гидролиза фосфатной группы  $H_2PO_4^-$  и последующей ее диссоциации –  $HPO_4^{2-}$ . Считается, что органические фосфаты более сильные кислоты, чем

$H_3PO_4$  [23, 24], поэтому на рис. 11 рассчитанная функция  $\chi(C)$  «2+3», которая этот фактор не учитывает, должна иметь больший наклон и смещаться в направлении измеренных данных.

Температурную зависимость электропроводности растворов ионной жидкости PIL(IV) измеряли на отдельной порции раствора в интервале температур 10–66°C. Графики температурной зависимости электропроводности на прямом и обратном ходе близки к линейным и в пределах точности измерений совпадают. Это соответствует отсутствию эффектов гистерезиса. Указанные особенности можно объяснить тем, что остатки ортофосфорной кислоты способствуют понижению парциального давления водяного пара и замедляют испарение. Температурный наклон электропроводности для раствора 21% составляет  $d\chi/dt = 0,000439 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ . Для раствора 11,3% наклон  $d\chi/dt = 0,000288 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ .

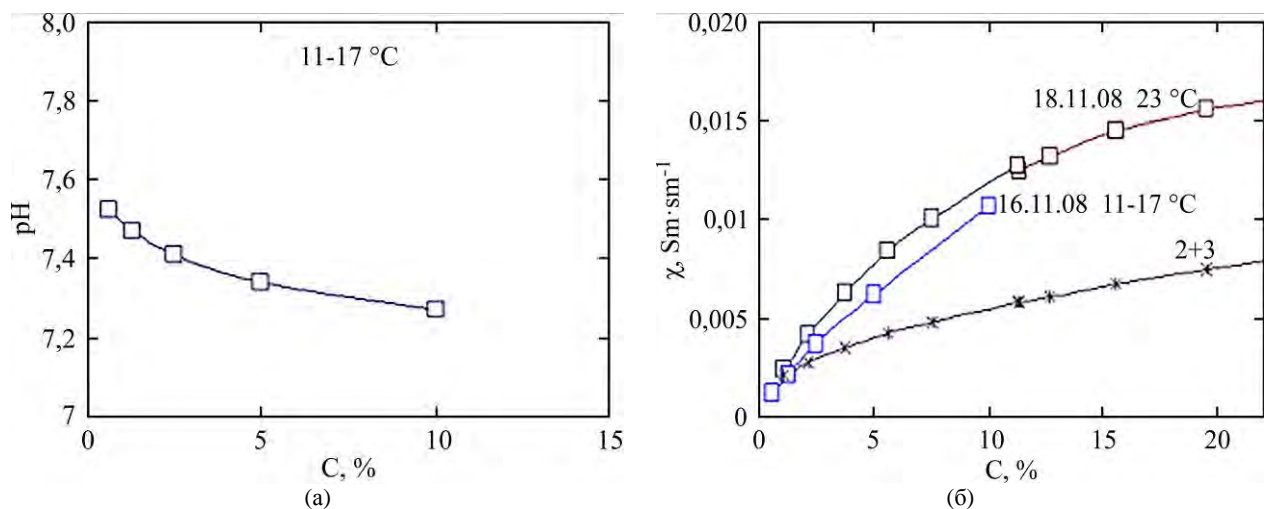


Рис. 11. Зависимость удельной электропроводности pH (а) и  $\chi$  (б) от концентрации PIL(IV). График «2+3» рассчитан по данным 2- и 3-й стадий диссоциации ортофосфорной кислоты (10). Пустые квадраты – данные эксперимента.

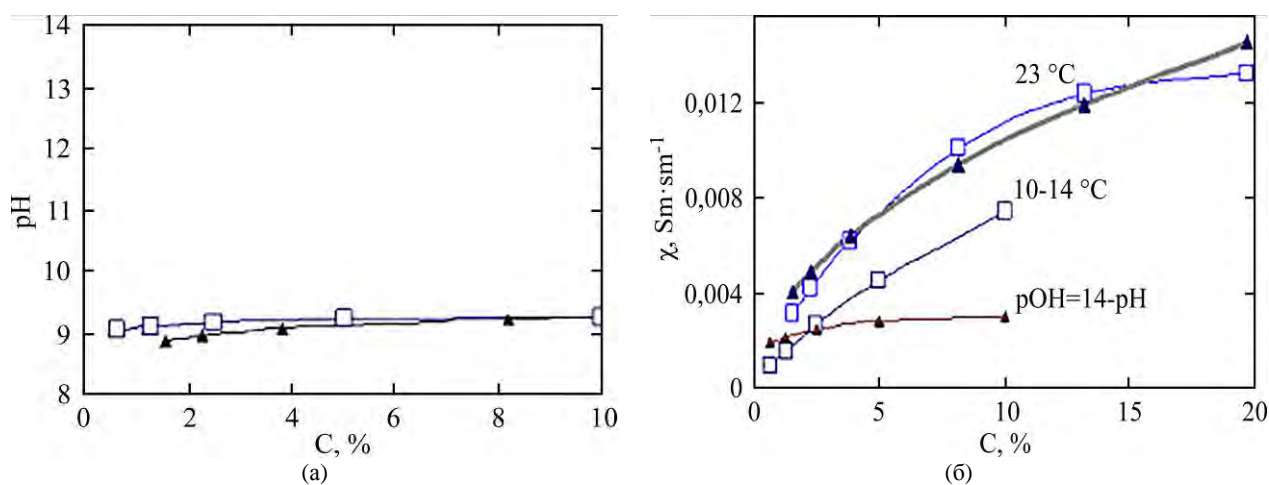


Рис. 12. Зависимость pH (а) и удельной электропроводности  $\chi$  (б) от концентрации соединения PIL(V). Пустые квадраты – данные экспериментов. График рОН рассчитан по проводимости иона OH<sup>-</sup>.

У растворов олигомера PIL(V), как и в PIL(IV) наблюдается сильная нелинейность зависимости  $\chi(C)$ , обусловленная высокой вязкостью коллоидного раствора олигомера (рис. 12).

Значения pH показывают довольно большую основность, но концентрация ионов OH<sup>-</sup>, определенная из экспериментальных величин pH, удельную электропроводность обеспечивает лишь на треть. Можно предположить, что два свободных аминных фрагмента (-NH-) в молекуле олигомера образуют ионы OH<sup>-</sup> аналогично образованию [NH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> при гидролизе аммиака. Но такая гипотеза не согласуется одновременно с обеими экспериментальными функциями,  $\chi(C)$  и pH(C). Как видно из графиков, в данных эксперимента имеется противоречие. Повышенные значения pH  $\approx 12,5$  и соответственно низкие концентрации ионов гидроксила  $C_{(OH)} \approx 10^{-8}$  М не соответствуют высокой электропроводности. Объяснить это противоречие можно, если принять во внимание, что при гидролизе среднего аминного фрагмента отщепляется анион дигидрофосфата H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, который в

растворе взаимодействует с ионом OH<sup>-</sup>, образуя ион моногидрофосфата HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Такая гибридная модель объясняет электропроводность раствора наличием анионов HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, а большие значения pH – относительно независимым процессом образования гидроксид алкиламмониевых фрагментов. Эта модель подтверждается диаграммой на рис. 10 – при значениях pH  $\approx 9-9,4$ , которые определены в экспериментах, водный раствор продуктов диссоциации ортофосфорной кислоты содержит практически только ионы HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Обращает внимание то, что при разбавлении растворов PIL(V) значение pH почти не уменьшается, тогда как в растворах PIL(IV) наоборот – заметно возрастает (рис. 13). Этот факт свидетельствует о том, что в соединении PIL(IV), где есть только одна свободная аминная группа, образующая гидроксидалкиламмониевые фрагменты, ее диссоциация с образованием ионов OH<sup>-</sup> ускоряется.

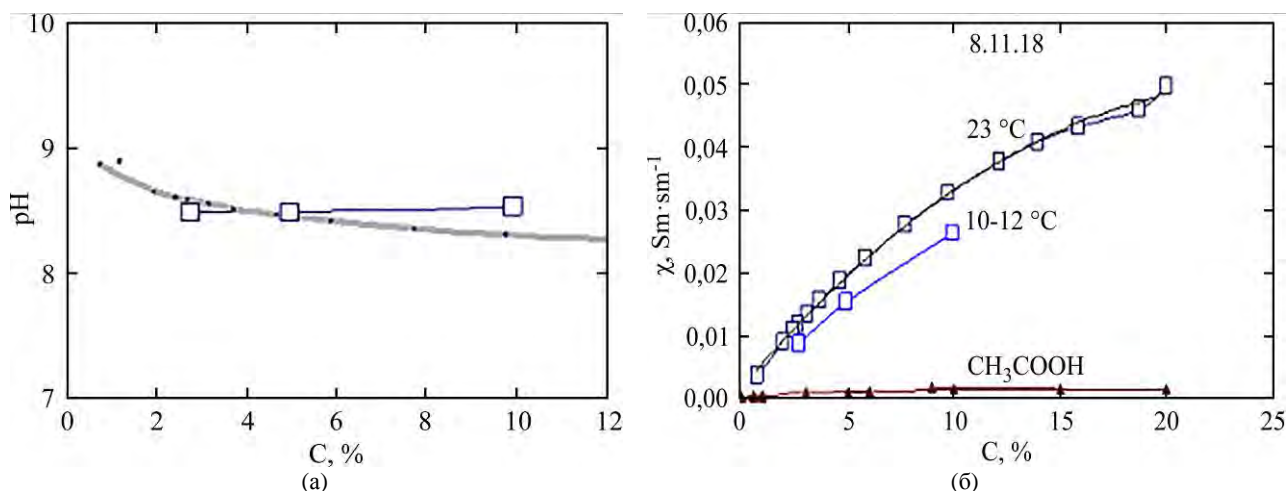


Рис. 13. Экспериментальная концентрационная зависимость pH (а) и удельной электропроводности (б) растворов PIL(VI) при 23°C и 10–12°C. Пустые квадраты – эксперимент. График зависимости pH(C) рассчитан по данным резистометрии.

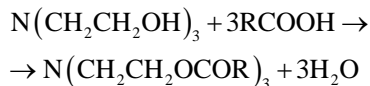
Температурная зависимость удельной электропроводности для раствора 20% линейная, с наклоном  $d\chi/dt = 0,000329 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{оС}^{-1}$ .

Гистерезис отсутствует, испарения незначительное, то есть фосфатные PIL имеют лучшие водоудерживающие свойства, в сравнении с сульфатными PIL.

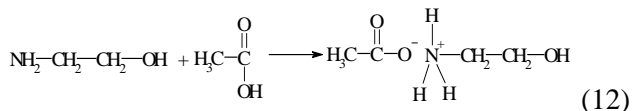
Соединение PIL(VI) является продуктом нейтрализации моноэтаноламина (МЭА) уксусной кислотой. Моноэтаноламин – самый стабильный аминспирт. Имеет вид вязкой маслянистой жидкости, неограниченно смешивающейся с водой. Формула МЭА  $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}$ , плотность –  $1,012 \text{ г}/\text{см}^3$ , температура плавления –  $10,3^\circ\text{C}$ , молекулярная масса  $M = 61,08 \text{ г}\cdot\text{Моль}^{-1}$ ,  $pK = 9,5$  (слабая щелочь).

Уксусная кислота – одноосновная карбоновая кислота состава  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $M = 60,053$ , слабодиссоциированная,  $pK = -\text{Log}(K_a) = 4,755$ .

По известным закономерностям органической химии при взаимодействии этаноламинов с карбоновыми кислотами, в зависимости от условий синтеза при повышенных температурах могут образовываться гидроксиэтиламиды:



или их солевая форма (при комнатной температуре), как показано на схеме ниже:



Сравнивая полученные экспериментальные данные и известные табличные данные для всех участников системы, можно заметить, что удельная электропроводность продукта синтеза почти в 20 раз больше, чем у самой уксусной кислоты. Щелочные свойства раствора PIL(VI) определяются амином, который входит в состав

молекулы PIL(VI) и ее диссоциацией при растворении в воде. Из данных расчета концентрационной зависимости удельной электропроводности следует, что измеренное значение  $\text{pH} = 8,5$  достигается при условии, что диссоциация PIL(VI) приводит к образованию иона  $\text{OH}^-$ . Но при этом концентрация ионов  $\text{OH}^-$  в растворе оказывается незначительной ( $\approx 7 \cdot 10^{-9} \text{ М}$ ), поэтому они не смогли бы дать заметный вклад в электропроводность.

Таким образом, известные свойства ни МЭА, ни уксусной кислоты не объясняют механизм электропроводности водного раствора продукта их взаимодействия. По-видимому, механизм образования PIL(VI) отличается от предположения, представленного уравнением (12).

Температурная зависимость электропроводности растворов PIL(VI)  $\chi(T)$  имеет практически линейную форму, поэтому регистрировалась в области небольших температур, где еще заметно не проявляются эффекты испарения. Температурный наклон составляет  $d\chi/dt = 0,000892 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{оС}^{-1}$ .

#### СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Информацию об общих свойствах системы изученных ионных жидкостей можно получить, сравнивая их физико-химические характеристики. Они отличаются между собой значениями pH в интервале 1–10, ион-генерирующими неорганическими кислотами, молярными массами. На рис. 14 показаны концентрационные зависимости удельной электропроводности как важного характерного признака ионных жидкостей.

Электропроводность растворов ионных жидкостей достаточно высокая, примерно такая, как в водных растворах неорганических солей, и сильно изменяется в ряду исследованных PIL.

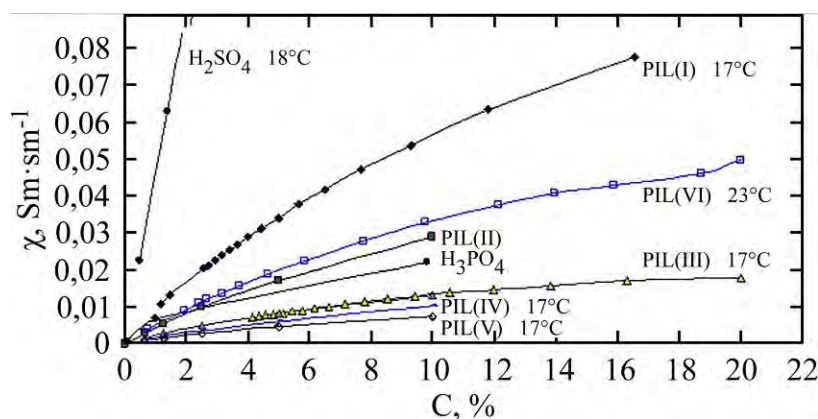


Рис. 14. Концентрационные зависимости удельной электропроводности водных растворов ИЛ (обозначения показаны на графиках).

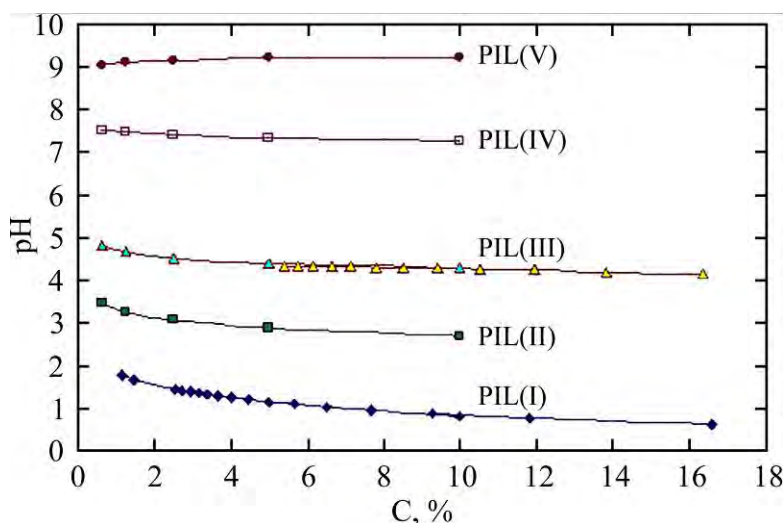


Рис. 15. Зависимость pH от концентрации для водных растворов ионных жидкостей. Обозначения ионных жидкостей указаны на графиках.

Наибольшая она в сульфатных PIL – PIL(I), PIL(II), наименьшая – в фосфатных PIL – PIL(III), PIL(IV) и в PIL(V). Для всех PIL зависимость  $\chi(C)$  имеет общий признак – сильно выраженную нелинейность.

Второй важной характеристикой водных растворов PIL является значение pH.

На рис. 15 показаны концентрационные зависимости pH исследованных ионных жидкостей. Как видно из графиков, при разбавлении или концентрировании водных растворов у всех типов ионных жидкостей значения pH изменяются в довольно узких рамках порядка единицы. Это означает, что механизм электропроводности при значительном разбавлении (10, 20% → 0) водных растворов ионных жидкостей не меняется, несмотря на то, что он различный у разных типов жидкостей.

Сравнивая все исследованные ионные жидкости, можно констатировать, что существует очевидная корреляция между их значениями pH (рис. 15) и удельной электропроводностью в водных растворах (рис. 14). Корреляция, показанная на рис. 16, имеет интересную законо-

мерность – удельная электропроводность зависит от pH только в интервале pH = 0–4, тогда как при pH = 4–10 электропроводность практически не зависит от pH. У сульфатных PIL(I), PIL(II) электропроводность обеспечивается свободными ионами  $H^+$  из анионов  $HSO_4^-$ . В PIL(II) вклад в ионную проводимость вносят  $OH^-$  группы алкиламмониевых фрагментов, образуемых при взаимодействии свободных групп  $-NH-$  с водой. Это и приводит к уменьшению электропроводности раствора. Три других соединения PIL(III), PIL(IV) и PIL(V), являются фосфатными эфирами. В них продуктами диссоциации фосфатных групп образуются малоподвижные анионы  $H_2PO_4^-$  и  $HPO_4^{2-}$ . Поэтому у всех фосфатных эфиров удельная электропроводность примерно одинакова и значительно меньше, чем у PIL(I) и PIL(II).

Дополнительные пояснения можно получить, сравнивая для различных ионных жидкостей температурные наклоны удельной электропроводности,  $d\chi/dt$  (рис. 17). Температурная зависимость  $\chi(t)$  связана с энергией активации  $E_A$  носи-

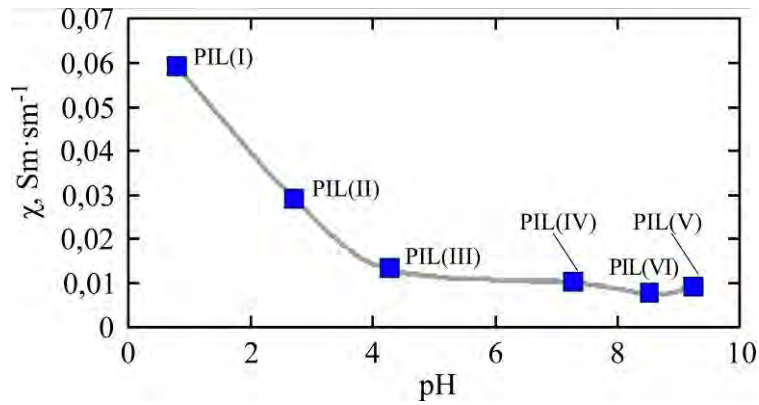


Рис. 16. Корреляция между pH и удельной электропроводностью  $\chi$  водных растворов изученных ионных жидкостей.

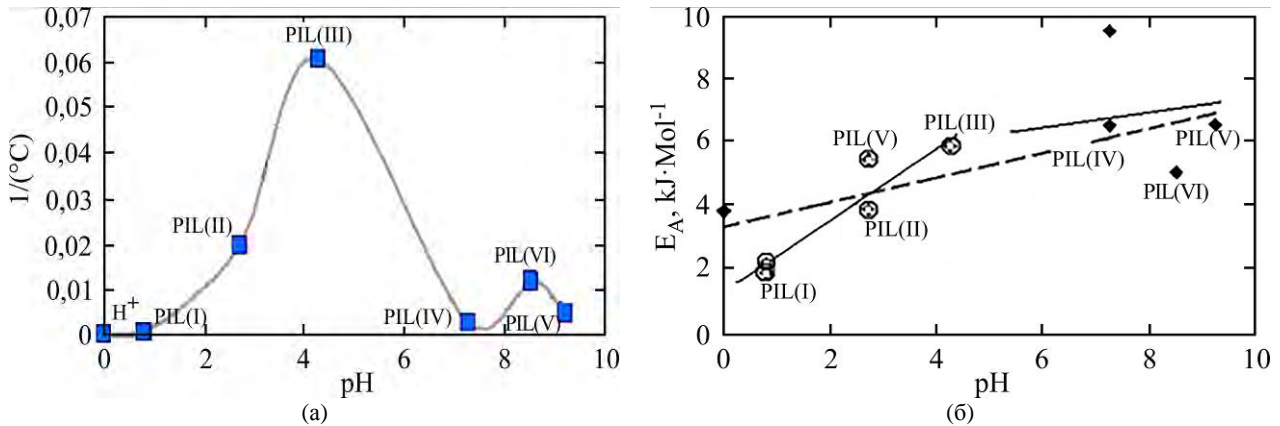


Рис. 17. Корреляция между pH и температурным наклоном электропроводности водных растворов ионных жидкостей в удельной форме  $(d\chi/dt)/\chi$  (а) и энергией активации электропроводности (б).

телей заряда в жидкостных проводниках уравнением Аррениуса в форме

$$\chi = \chi_0 \exp(-E_A / RT), \quad (13)$$

где  $\chi_0$  – константа;  $T = (t + 273)$  – температура в абсолютной шкале;  $R = 8,314$  Дж/моль·град – газовая константа.

Энергия активации  $E_A$  согласно теории абсолютных скоростей реакций Эйринга означает минимальную энергию, необходимую для перехода иона из одного устойчивого состояния к другому через энергетический барьер. Данные расчетов энергии активации носителей заряда в растворах отдельных ионных жидкостей, выполненные по уравнению (13), показывают, что значение  $d\chi/dt$  для ионов  $H^+$  в водных растворах на один-два порядка меньше, чем в растворах всех ионных жидкостей (точка  $H^+$  на рис. 17а). Но энергия активации электропроводности во всех случаях остается одного порядка, на уровне 4–8 кДж·моль<sup>-1</sup> (рис. 17б).

Известно, что ионы  $H^+$  и  $OH^-$  в водных растворах движутся по аномальному механизму перескоками протона между контактирующими парами ион гидроксония – молекула воды (эстафетный механизм). Вследствие этого в щелочах формальное движение ионов  $OH^-$  фактически является движением протонов в противоположном направлении, то есть носитель

движущегося заряда один и тот же – протон. Но характерная константа переноса – предельная эквивалентная электропроводность иона  $OH^-$  при  $C \rightarrow 0$   $\lambda_0 = 171$ , вдвое меньше, чем у иона  $H^+$  ( $\lambda_0 = 350$ ). Поэтому с ростом pH примерно вдвое возрастает и энергия активации электропроводности водных растворов ионных жидкостей, где носителями заряда являются ионы  $H^+$  (рис. 17б). В растворах фосфатных олигоэфиров PIL(III), PIL(IV), PIL(V) носителями движущихся зарядов являются малоподвижные анионы, поэтому их энергия активации электропроводности  $E_A$  больше.

Можно обратить внимание на то, что на корреляционном графике рис. 17б точки имеют довольно значительный разброс. Частично это является результатом экспериментальных погрешностей, связанных с различными условиями опытов, (температурой 10–23°C, малым количеством образцов и потерей при манипуляциях с малыми объемами растворов 10–20 мл и т.д.). В то же время корреляция не является функциональной зависимостью. Отдельные ионные жидкости значительно отличаются строением и имеют отличающиеся индивидуальные особенности. Например, на кинетику движения зарядов влияют разные причины – вязкости растворов, молекулярные массы олигоэфиров, от которых зависят значения

молярной концентрации, и много других факторов строения конкретного соединения. Но, несмотря на разброс точек, особенно заметный через их небольшое количество, закономерности, сформулированные выше на основе корреляций, показанных на рис. 12, явно проявляются и достаточно обоснованные логично.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Сконструирован и изготовлен низкочастотный сенсорный микропроцессорный резистометр, сформирован программный код, разработаны и изготовлены проточные сенсоры для измерения сопротивления микрообъемов водных растворов до 50 мм<sup>3</sup> и определения их удельной электропроводности.

2. Методами компьютерной резистометрии и рН-метрии выполнены комплексные исследования свойств водных растворов шести образцов ионных жидкостей, синтезированных на основе продуктов взаимодействия органических и неорганических кислот с органическими ациклическими олигомерами. Установлены зависимости удельной электропроводности и рН от концентраций группы ионных жидкостей, температурные наклоны электропроводности  $d\chi/dT$ , энергии активации электропроводности, параметры процессов диссоциации (константы диссоциации, степени диссоциации). Из полученных данных на основании известных теорий электропроводности и электролитической диссоциации оценен относительный вклад основных возможных носителей заряда в электропроводность водного раствора. Это позволило сделать некоторые заключения о корреляциях между физико-химическими свойствами водных растворов ионных жидкостей и их предполагаемым строением.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кошель Н.Д., Магдыч Е.А., Акимов А.М. *Вопросы химии и химической технологии*. 2010, **5**, 137–139.
2. Newman John S. *Electrochemical system*. New Jersey, USA: Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs. 1973. 356 p.
3. Cynthia G. Zoski. *Handbook of Electrochemistry*. Las Cruces. New Mexico. USA: Elsevier, 2007, 935 p.
4. Demirbas Ayhan, Pehlivan Erol, Gode Fethiye, Altun Turkan et al. *J Colloid Interface Sci*. 2005, **282**(1), 20–25.
5. Pehlivan Erol, Altun Turkan. *J Hazard Mater*. 2006, **134**(1–3), 149–156.
6. Sverdlikovs'ka O.S. *Eur Appl Sci*. 2014, **7**, 73–76.
7. Jian Sun, N.V.S.N. Murthy Konda, Ramakrishnan Parthasarathi, Tanmoy Dutta, et al. *Green Chem.*, 2017, (13), doi: 10.1039/C7GC01179B.

8. Washburn E.W. *International Critical Table of Numerical Data, Physics. Chemistry and Technology*. N-Y: National research council of the USA, 2003, (6), 511 p.
9. McCleskey Blaine R. *J Chem Eng Data*. 2011, **56**(2), 317–327.
10. Hunt Robert C. *How to Increase the Accuracy of Solution Conductivity Measurements*. Sensor Development. Inc. 1995. 17 p. [www.aitsouthwest.com](http://www.aitsouthwest.com)
11. Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Ponkratov D.O., Malyshkina I.A., et al. *Electrochim Acta*. 2011, **57**, 74–90.
12. Шапошник В.А., Решетникова А.Х., Золотарева Р.И., Исаев Н.И. *Журнал прикладной химии*. 1973, **46**(12), 2659–2663.
13. Ozgur Arar, Umran Yuksel, Nalan Kabay, Mithat Yuksel. *Desalination*. 2014, **342**, 16–22.
14. Abdelaziz Smara, Rachid Delimi, Eric Chainet, Jacqueline Sandeaux. *Sep Purif Technol*. 2007, **57**(1), 103–110.
15. Akrarna Mahmoud, Andrew F.A. Hoadley. *Water Res*. 2012, **46**(10), 3364–3376.
16. Lucia Alvarado, Aicheng Chen. *Electrochim Acta*, 2014, **132**, 583–597.
17. Dzyazko Yu.S., Belyakov V.N. *Desalination*, 2004, **162**, 179–189.
18. Шведене Н.В., Чернышев Д.В., Плетнев И.В. *Российский химический журнал*. 2008, **ЛП**(2), 80–91.
19. *Справочник химика. Химическое равновесие и кинетика, свойства растворов. Электродные процессы*. Том 3. Издание 2. М–Л.: Химия, 1965, 1005 с.
20. Koshel' N.D., Kostyrya M.V. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2018, **54**(1), 103–110.
21. Koshel N.D., Smirnova O.V., Kostyrya M.V. *Abstracts of 8<sup>th</sup> international conference "Materials Science & Condensed Matter Physics"*. Chisinau. 12–16 September, 2016. p. 340.
22. Кошель Н.Д., Смирнова Е.В., Буртовая В.П., Кошель С.А. *Вопросы химии и химической технологии*. 2018, (5), 23–30.
23. Tamar L. Greaves and Calum J. *Chem Rev*. 2008, **108**(1), 206–237.
24. Дрозд Г.И. Фосфаты органические. *Химическая энциклопедия в 5 т. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. Т. 5: С. 131–132. <https://ru.wikipedia.org/wiki/>*

#### Summary

Using specially designed equipment and techniques of the method of computer resistometry, the physicochemical properties of aqueous solutions of a number of proton ionic liquids are determined – electrical conductivity, dissociation parameters, pH, and concentration functions. Correlations between the physicochemical properties of water-organic mixtures and a possible structure of the organic phase are established.

*Keywords:* proton ionic liquids, electrical conductivity, dissociation, physicochemical properties, computer resistometry, sensors