

Физико-химические свойства водных растворов бората диэтаноламина

Н. Д. Кошель^{а*}, С. А. Кошель^а, Н. С. Герасика^б, Е. П. Левченко^а, О. В. Черваков^а

^а «Украинский государственный химико-технологический университет»,
г. Днепр, 49005, Украина

^б Институт транспортных систем и технологий НАН Украины,
г. Днепр, 49005, Украина
*e-mail: kkknd@ua.fm

Поступила в редакцию 16.09.2021

После доработки 24.11.2021

Принята к публикации 29.11.2021

Определены концентрационные функции электропроводности и рН для водных растворов ионной жидкости на основе диэтаноламина и борной кислоты (ДЭАБ). Установлены корреляции между физико-химическими свойствами водного раствора ДЭАБ и процессами диссоциации компонентов системы. Показано, что носителями заряда в растворах ДЭАБ являются анионы. Установлено, что водный раствор ДЭАБ обладает униполярной электропроводностью и анионообменными свойствами с числом переноса аниона 0,79.

Ключевые слова: ионные жидкости, диэтаноламин, борная кислота, электропроводность, диссоциация, компьютерная резистометрия, сенсоры

УДК 547/[54.084+54.021+54.03]

<https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.4.19>

ВВЕДЕНИЕ

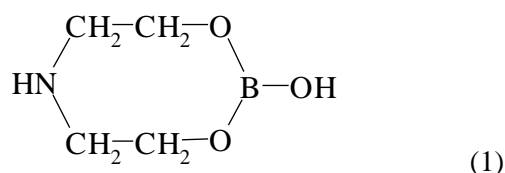
В предыдущем сообщении [1] были описаны результаты исследования равновесных состояний водных растворов группы протонных ионных жидкостей (ПИЖ), синтезированных на основе линейных аммониевых олигоэфиров – водорастворимых соединений с неорганическими и органическими анионами (остатками серной, ортофосфорной и уксусной кислот) и органическими катионами. Целью работы было измерить концентрационные и температурные зависимости удельной электропроводности χ и рН водных растворов ПИЖ, и на основании полученных результатов, используя известные законы электропроводности и электролитической диссоциации, установить типы ионов и их относительный вклад в ионную проводимость ПИЖ. Это позволяло делать некоторые заключения о корреляции между физико-химическими свойствами водных растворов ионных жидкостей и их предполагаемым строением.

В настоящем сообщении мы рассматриваем аналогичную задачу применительно к одной ионной жидкости – диэтаноламин борату (ДЭАБ).

Это соединение является продуктом взаимодействия борной кислоты и диэтаноламина. Его широко применяют как ингибитор коррозии металлов, а также как антисептик и антипирен для древесины [2]. Эфиры борной кислоты давно

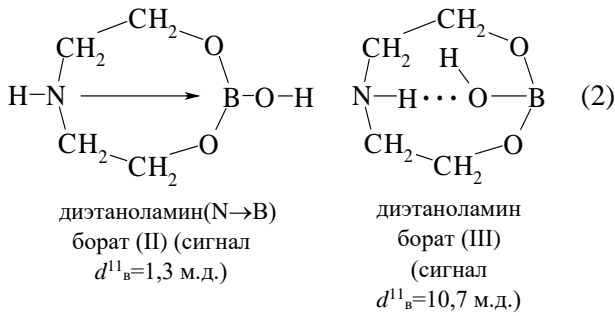
уже использовались как смачивающие и детергентные композиции. Свойствам и изучению эфиров борной кислоты посвящен ряд научных работ [3–5] и патентов. Структура и свойства описанных продуктов зависят от типа аминок спирта, мольного соотношения реагирующих компонентов и условий синтеза боратных производных.

Тем не менее, до сих пор нет единой точки зрения по поводу состава и структуры продуктов синтеза. В работе [2] изучена система борная кислота–диэтаноламин–вода при эквимольном соотношении кислоты и спирта (в этом случае рН растворов составляет 10.2) методами ИК Фурье-спектроскопии, ¹H и ¹¹B ЯМР-спектроскопии и количественного органического элементного анализа. При этом была констатирована возможность образования в водном растворе следующей структуры:



Диэтаноламин борат (I) (сигнал $d^{11\text{B}} = 9,2 \text{‰}$ [2]).

При сопоставлении ЯМР ¹¹B спектров продуктов реакций в водной среде и после высушивания установлено, что в процессе внутримолекулярной конденсации при высушивании формируются неионогенная циклическая структура (II) и ее таутомерная форма (III):



При этом массовое соотношение таутомеров составляет 1:1. Выводы об отсутствии аммониевых групп в высушенных образцах диэтанолламин боратов были подтверждены анализом полученных спектров ^1H в диметилсульфоксиде [2].

По существу, эти варианты являются гипотетическими формами общей структуры (1) ДЭАБ. На наш взгляд, они не отражают структуру аминокислот в водных растворах, а также не вносят каких-либо новых представлений в общую термодинамическую форму записи равновесий в системах, где фигурируют только низкомолекулярный или олигомерный ион R^+ и неорганические ионы электролита, чаще всего ионы H^+ и OH^- или ионы, участвующие в процессе синтеза.

Задача данных исследований – измерить концентрационные и температурные зависимости удельной электропроводности χ и pH диэтанолламин бората (ДЭАБ) и на основании известных теорий электропроводности и электролитической диссоциации определить типы и вклад носителей заряда в ионную проводимость синтезированной ионной жидкости (ИЖ).

ТЕХНИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Исследования выполняли методом компьютерной резистометрии, который впервые был теоретически обоснован и подробно описан в наших работах [6, 7]. Экспериментально оценивали также возможность протекания неравновесных динамических процессов и электрохимическую стабильность ДЭАБ в широкой области потенциалов.

Эксперимент при разных температурах выполняли в тонкостенном стальном стакане 50 мл с крышкой [1]. Стакан прочно закрепляли в массивном держателе и размещали в инерционном термостате. Это емкость, содержащая 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 прогрева сенсора до температуры раствора на прямом ходе ($dT/d\tau > 0$) и охлаждения на обратном ($dT/d\tau < 0$). Сопротивление после установления его постоянного значения записывали. После каждого измерения стакан закрывали крышкой для защиты от потерь воды испарением и включали нагреватель на 3–4 минуты для перехода к следующему значению температуры.

Специальная конструкция проточного сенсора с цилиндрической рабочей камерой $d = 3$ мм и $h = 4$ мм позволяла работать с незначительными порциями растворов объемом 30–50 мм³.

Во всех опытах использовали сенсор FLC-19 с константой $S/L = 6,8$ см⁻¹ (S/L – отношение площади сечения к длине рабочего участка трубки).

СЕНСОРНЫЙ НИЗКОЧАСТОТНЫЙ РЕЗИСТОМЕТР FLC

Для быстрых измерений был разработан специальный сенсорный резистометр, или иначе – низкочастотный кондуктометр FLC, работающий с компьютерной системой непрерывной регистрации результатов [1]. Сенсор дает первичный сигнал в виде сопротивления раствора в рабочей камере, которое пересчитывалось в удельную электропроводность раствора. 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 моль/л) или больших (до 1 моль/л) концентраций. Контроль точности показаний производили на модельных растворах электролитов NaCl и NaOH. Наиболее надежные результаты получаются в разбавленных растворах (до 0,02 моль/л), для которых существуют общепринятые табличные данные, полученные в прецизионных измерениях при $C < 0,01$ моль/л.

Электронная схема резистометра построена на базе процессора ATmega328 на плате ARDUINO UNO R3.

На рис. 1 приведена калибровочная кривая сенсора KCH-19. Константа сенсора $K_C = 6,8$ подбиралась таким образом, чтобы график кривой (экспериментальные точки) и теоретическая концентрационная зависимость электропроводности (сплошная линия) совпадали между собой. В данном примере в точке $C = 0,2$ моль/л экспериментальное значение удельной электропроводности 0,02 См/см совпало с точкой

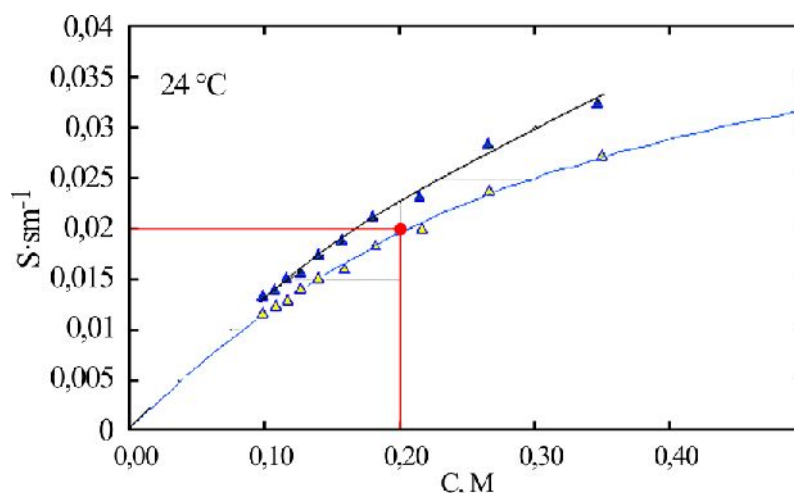


Рис. 1. Калибровка сенсора по NaCl. Синяя линия – аппроксимация справочных данных полиномом 3-го порядка. Черные точки – расчет функции $\chi = f(C)$ при неправильном значении $K_C = 8$.

0,02 См/см, найденной, по справочным данным, при значении $K_C = 6,8$.

Концентрационная зависимость электропроводности $\chi(C)$ точно вычисляется компьютерной программой путем аппроксимации справочных данных полиномами до 3-го порядка:

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

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИЭТАНОЛАМИН БОРАТОВ (I)

Для синтеза диэтанолмин боратов (I) использовали диэтанолмин (ДЭА, 98%мас) и борную кислоту (х.ч.). Синтез диэтанолмин боратов (I) проводили по схеме:

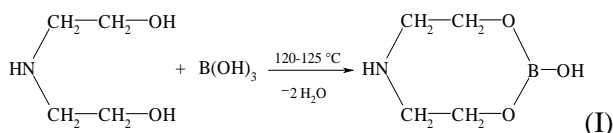


Рис. 2. Схема синтеза диэтанолмин боратов.

В круглодонную колбу объемом 100 мл при постоянном перемешивании вносили 32,18 г (0,3 моль) диэтанолмина, 18,56 г (0,3 моль) борной кислоты и 35 мл дистиллированной воды. Смесь перемешивали до полного растворения кристаллов борной кислоты, устанавливали на глицериновую баню и проводили реакцию в течение 2 часов при 120–125°C. После этого воду отгоняли и получали 37,22 г (выход 94,74%мас) прозрачной бесцветной вязкой жидкости, которая растворяется в воде, частично в п-ксилоле и уайт-спирите и не растворяется в бутаноле, этилацетате. ИК Фурье-спектроскопию проводили с использованием спектрометра AVATAR 370 FT-IR, диапазон измерения составил 4000–400 см⁻¹, разделительная способность 4 см⁻¹; имитация пленки на пластине хлорида серебра.

На рис. 3 приведены данные ИК Фурье-спектроскопии диэтанолмин бората – аминоэфира борной кислоты (I). В ИК-спектре высушенного ДЭАБ (I) наблюдается наличие полос поглощения углеводородных фрагментов молекулы диэтанолмина (полоса поглощения с пиками 2968 и 2858 см⁻¹), полоса поглощения 1256 см⁻¹ соответствует связи –C–N–C– [8]. Полосы 1414 см⁻¹ и 1102 см⁻¹ являются характеристическими полосами поглощения связей B–O и C–O в органоборатах. Полученные нами данные ИК-спектроскопии хорошо согласуются с данными спектроскопического анализа диэтанолмин бората, приведенными в работе [2].

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ С ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ

В современной литературе термин «ионные жидкости» используют для органических солей, которые находятся в жидком состоянии и обладают высокой ионной проводимостью в широком диапазоне. Органические соли, которые относятся к ионным жидкостям и находятся в расплавленном состоянии при комнатной температуре, называют RTIL или Room-Temperature Ionic Liquids. Характерное свойство ИЖ – низкая температура плавления, не выше 100 °C. Это обусловлено сложной структурой, затрудняющей кристаллизацию. К протонным ионным жидкостям (ПИЖ) могут относиться соединения, полученные нейтрализацией органических оснований неорганическими и органическими кислотами. В таких соединениях, 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.

Для проведения исследований в ГВУЗ УГХТУ был синтезирован ДЭАБ, из которого

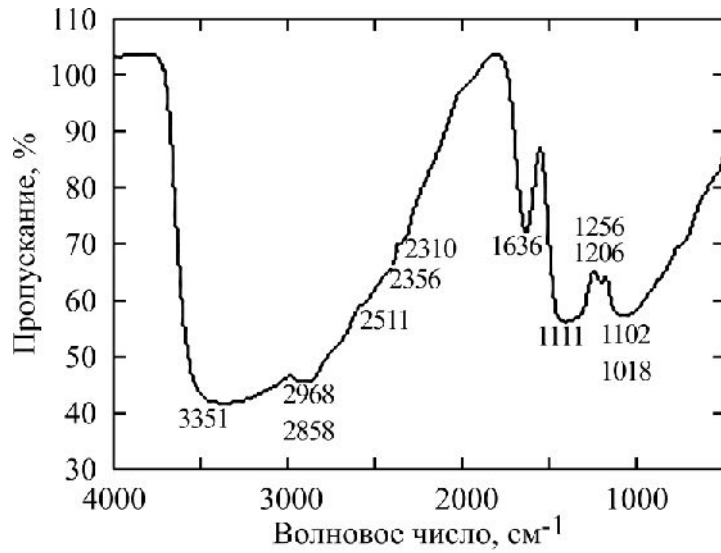
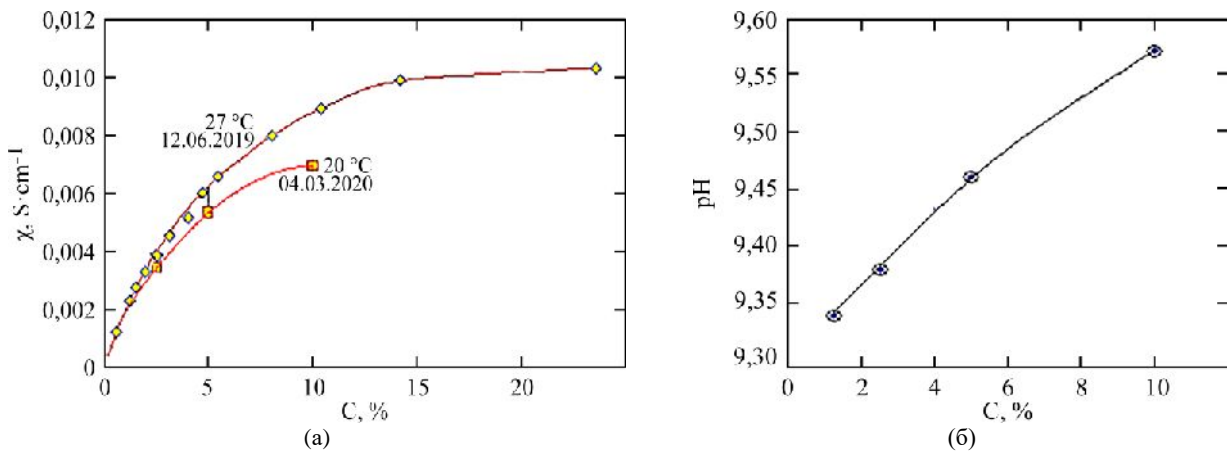
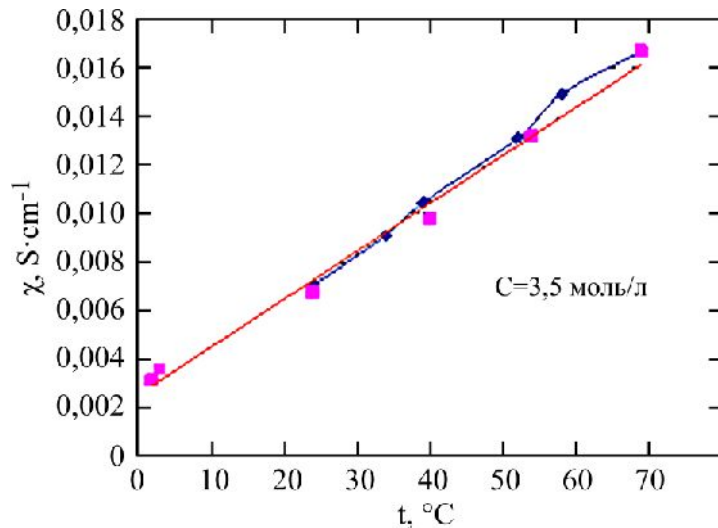


Рис. 3. ИК-спектр диэтанолмин бората (I).

Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности χ (а) и pH(б) водного раствора диэтанолмин бората (ДЭАБ) от его концентрации (%мас). Графики аппроксимированы кубическими полиномами $y = a_0 + a_1 \times x + a_2 \times x^2 + a_3 \times x^3$.Рис. 5. Зависимость удельной электропроводности χ См/см водного раствора $C = 3,5$ М ДЭАБ от температуры.Таблица. Температурные наклоны электропроводности ДЭАБ и ионов OH^-

Объект	Концентрация, моль/л	Температурный наклон
Ион OH^- (рассчитано)	3,5	$d\lambda/dt$, $(\text{Ом}^{-1}\text{моль}^{-1}\text{см}^2)/^\circ\text{C}$ 3,45
ДЭАБ (измерено)	3,5	$d\lambda/dt$, $(\text{Ом}^{-1}\text{моль}^{-1}\text{см}^2)/^\circ\text{C}$ 17,72 $d\chi/dt$, $\text{Ом}^{-1}/(\text{см } ^\circ\text{C})$ 0,00020

затем готовили его разбавленные водные растворы с концентрацией 5%мас. Далее методом компьютерной резистометрии [6, 7] измеряли удельную электропроводность χ этих растворов и ее зависимость от температуры и концентрации ДЭАБ.

ДЭАБ является органическим соединением, которое находится в жидком состоянии при комнатной температуре, и его водные растворы обладают ионной электропроводностью.

На рис. 4 представлены графики $\chi(C)$ разбавленных водных растворов ДЭАБ. Графики на рис. 4а показывают, что удельная электропроводность электролитов повышается с увеличением температуры.

Важная информация была получена из температурной зависимости $\chi(t)$, показанной на рис. 5. Прямой и обратный ход кривых $\chi(t)$ совпадают, то есть испарение было незначительное. При измерениях зависимости $\chi(t)$ образования конденсата на крышке измерительного стакана при максимальной температуре 70 °С тоже не наблюдалось. Температурного разложения ИЖ в водном растворе (то есть аномалий хода кривых $\chi(t)$) нет). Эти факты свидетельствуют об отсутствии быстрых (в течение 3–4 часов эксперимента) процессов разложения ДЭАБ в воде при температурах до 70 °С.

Температурный наклон измерен в опыте по удельной электропроводности (см. таблицу).

Согласно измерениям раствор 3,5 моль/л ДЭАБ имеет наклон $d\lambda/dt$, 3,45 (Ом⁻¹моль⁻¹см²)/°С. Измеренная удельная электропроводность χ 5%мас (3,5 моль/дм³) раствора ДЭАБ при 27 °С равна 0,0062 Ом⁻¹см⁻¹ (рис. 4а), в пересчете $\lambda = \chi/C = 17,72$ (Ом⁻¹моль⁻¹см²).

Таким образом, рассчитанный температурный наклон электропроводности водного раствора ДЭАБ в 17,72/3,45 = 13 раз больше, чем у раствора ионов ОН⁻ такой же концентрации, то есть раствор ДЭАБ имеет повышенную вязкость и более чувствителен к температуре.

Рис. 6 показывает, что в интервале от 0 до 0,6 моль/л значение рН практически не зависит от концентрации ДЭАБ и близко к рН раствора аммиака при концентрации 1 моль/л. Экспериментальные данные (точки на графиках 2, 3) не изменялись в течение длительного времени при повторных опытах с одной и той же порцией ДЭАБ исходной концентрации 10%мас (0,6 моль/л). Это указывает на высокую химическую стабильность водных растворов ДЭАБ.

Водный раствор ДЭАБ действительно полностью состоит из ионов. Но поскольку здесь

один из ионов органический с относительно большой молярной массой (131), основными носителями тока являются неорганические ионы Н⁺ и ОН⁻. Поэтому раствор в целом должен обладать униполярной проводимостью определенного уровня (1–18/149 = 0,88). Наличие униполярной ионной проводимости есть наиболее важный признак ионной жидкости.

Число переноса в растворах ДЭАБ было измерено экспериментально в специальном электролизере путем отдельной серии систематических исследований. Характерные признаки процесса в электролизере однозначно показывают, что раствор ДЭАБ с концентрацией 20%мас, расположенный между двумя целлофановыми пленками в отдельной камере, обладает анионообменными свойствами с числом переноса аниона 0,79.

Для сопоставления свойств изучаемых ионных жидкостей методом двухкамерного электролиза были проверены характеристики твердофазных мембран – гомогенной МФ-4СК, армированной капроновой сеткой мембраны Нафион, армированных и неармированных гетерогенных мембран МК и МА. Во всех случаях измеренные характеристики мембран соответствовали значениям, указанным производителями. Это свидетельствует о надежности метода электролиза для его использования при оценке свойств ионных жидкостей

На основе анализа данных резистометрии и рН-метрии нами предложена схема строения ДЭАБ в водном растворе, показанная на рис. 7.

На наш взгляд, она более детально дополняет структуру (1) диэтаноламин бората, предложенную авторами работы [2], при условии его разбавления в воде.

Так как рН раствора ДЭАБ расположен в щелочной области (рис. 6), при диссоциации по формуле (1) в квадратных скобках будет органический катион $M = 131$.

Согласно представленной на рис. 7 схеме в водном растворе ДЭАБ устанавливаются равновесия трех реакций. В результате реакции 1 происходит подщелачивание раствора, в результате реакции 2 – подкисление. Для некоторых реакций, близких показанным на рис. 7, или для похожих веществ в литературе можно найти константы равновесия. Однако данные разных источников сильно различаются.

В связи с этим интересным было рассчитать концентрации ионов Н⁺ и ОН⁻ и вычислить результирующее значение рН и сравнить его с измеренной величиной. Близкое совпадение обеих величин было бы надежным доказательством того, что показанная на рис. 7 схема (2)

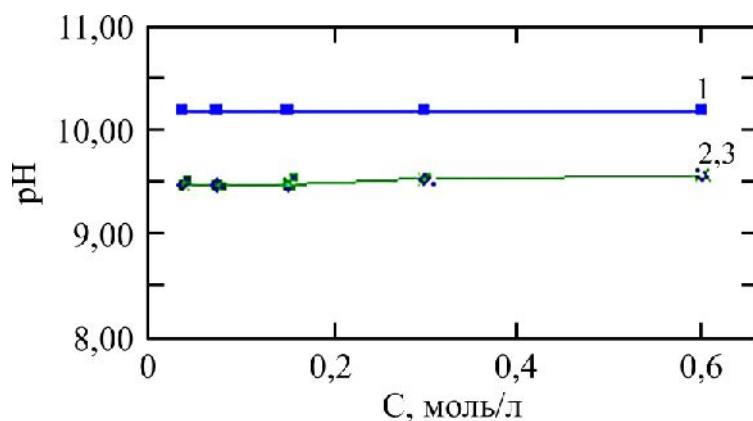


Рис. 6. Зависимость от концентрации pH растворов ДЭАБ: 1 – по данным работы [2]; 2, 3 – по результатам отдельных измерений в наших экспериментах.

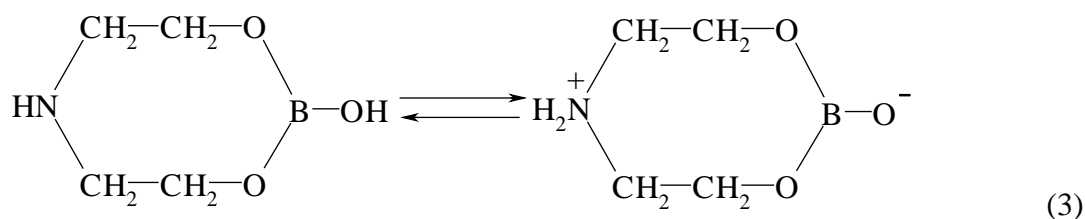
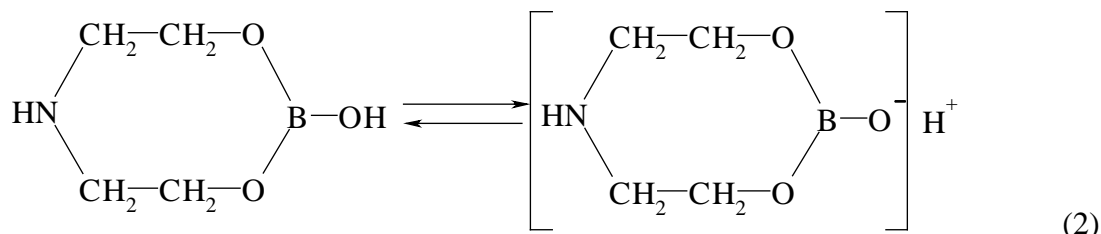
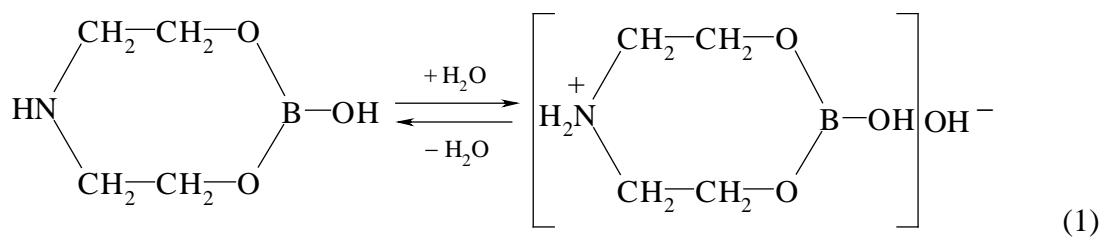


Рис. 7. Схема возможных структурных изменений молекулы ДЭАБ в водном растворе.

строения диэтаноламин боратов (ДЭАБ) в водном растворе является достоверной.

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Реакции, показанные на рис. 7, можно сокращенно записать как



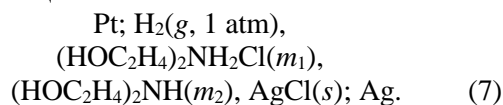
а соответствующие константы диссоциации –

$$K_{D_1} = \frac{[R^+\text{H}] \times [\text{OH}^-]}{[R]} \times \frac{f_{R^+\text{H}} f_{\text{OH}^-}}{f_R},$$

$$K_{D_2} = \frac{[R\text{-OH}] \times [\text{H}^+]}{[R]} \times \frac{f_{R\text{-OH}} f_{\text{H}^+}}{f_R}, \quad (6)$$

где в квадратных скобках – концентрации соответствующих компонентов; f – коэффициенты активности; R – борорганический цикл.

Литературные данные о константах диссоциации противоречивы. По данным [9, 10], значения констант получены путем измерений методом электродвижущей силы электрохимической цепи:



Для реакции гидролиза (4) в растворе при 25 °C приведены значения констант диссоциации диэтаноламмониевого иона $R^+\text{H}$ (K_{D_1}) и диэтанолamina $R\text{-OH}^-$ (K_{D_2}), равные $4,4 \times 10^{-6}$ моль/л и $1,8 \times 10^{-5}$ моль/л. Средний ионный коэффициент активности NaOH (сильный электролит) при 25 °C равен, по справочным данным [11], 0,835 при $C = 3,5$ моль/л или 0,725 при $C = 0,2$ моль/л. Соответствующие ионные коэффициенты активности в данном случае 1–1 электролитов определяются как

$$f_{\pm} = \sqrt[2]{f_+^{1+} \times f_-^{1-}}, \quad f_+^{1+} = f_-^{1-} = \sqrt{f_{\pm}}.$$

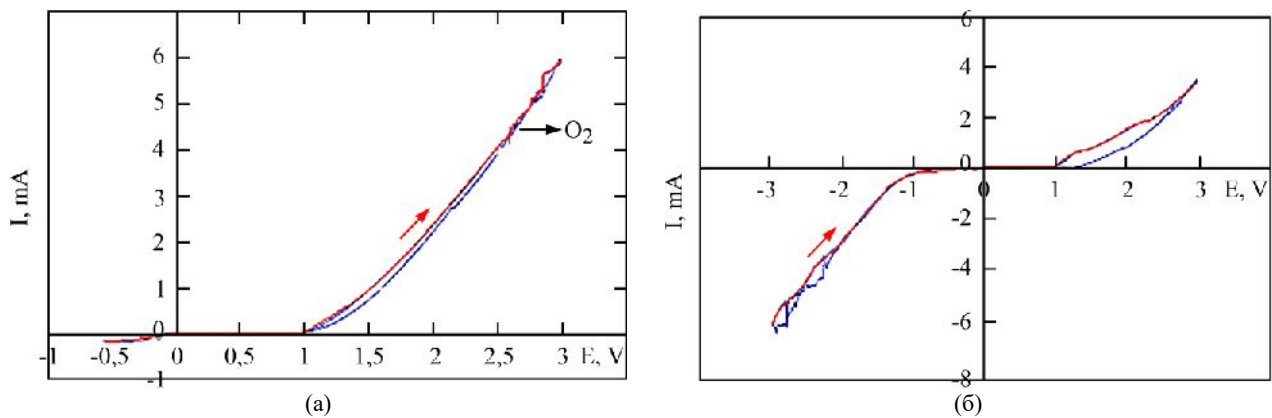


Рис. 8. Потенциодинамические кривые 5%мас раствора ДЭАБ при 24°C. Потенциал относительно Ag/AgCl: (а) – развертка 2 мВ/с, цикл E от $-0,5$ до $+3$ В; (б) – развертка 5 мВ/с, цикл E от -3 до $+3$ В.

Для приведенных условий получим значения коэффициентов активности как 0,914 (3,5 моль/л) или 0,851 (0,2 моль/л).

Таким образом, из уравнения (6) для реакции (3) запишем:

$$4,4 \times 10^{-6} = \frac{[C] \times [C]}{[C]} \times \frac{0,914 \times 0,914}{0,835}, \quad (8)$$

откуда $C = 4,4 \times 10^{-6}$ моль/л.

Отсюда можно заключить, что диссоциация органической молекулы ДЭАБ в водном растворе незначительна.

Для реакции (5) данных о константе диссоциации нет.

Молярная масса ДЭАБ по формуле на рис. 2 $M = 130,94$ г/моль.

Приготовлено было 37,22 г продукта ДЭАБ, то есть $37,22/130,94 + 0,3$ моль, что в сумме составляет 0,584 моль.

Для оценки соотношения концентраций продуктов реакций 1 и 2 примем число 0,584 как условную концентрацию ДЭАБ, моль/л. Тогда, если считать, что прошла только реакция 1, концентрация была бы равна половине условной концентрации ДЭАБ, то есть 0,292 моль/л. Соответствующее значение $pH = -\text{Log}(C(H))$ было бы равно 0,535.

Аналогично, это же число было бы, если бы прошла только реакция 2. Реакций две, и обе равноценны, поэтому при их совместном протекании можно полагать, что их соотношение должно быть близко к 1:1

В работе [2] методом ИК-спектроскопии было показано, что для ДЭАБ, полученного при мольном соотношении ДЭА:БК = 1:1, $pH = 10,2$. Связь между атомами В и N является координационной, она обусловлена наличием неподеленной электронной пары у атома азота. Связь В-N осуществляется по донорно-акцепторному механизму, что приводит к стабилизации полученных продуктов.

Для оценки химической стабильности ДЭАБ были проведены потенциодинамические исследования его водного раствора концентрацией 5%мас. На рис. 8а показана потенциодинамическая кривая, записанная на очень малой скорости развертки 2 мВ/с. Это практически стационарный, почти равновесный режим. Можно видеть, что графики прямого и обратного хода совпадают, причем в области потенциалов до выделения кислорода не обнаруживается никаких пиков или изломов, которые бы указывали на наличие электрохимического окисления катиона борорганического цикла. На рис. 8б при более быстрой развертке 5 мВ/с в области $E > 0$ предельно допустимые концентрации (ПДК) прямого и обратного хода не совпадают из-за конечной скорости адсорбции-десорбции катиона борорганического цикла. В области $E < 0$ наблюдается обратимый процесс выделения водорода и также отсутствуют какие-либо признаки восстановления органической составляющей ИЖ. Участок E от -2 до -3 В иллюстрирует колебательный режим, соответствующий интенсивному выделению водорода.

На рис. 9 показана динамика изменения потенциала и тока на первом цикле прямого хода при скорости развертки 2 мВ/с. В конце графика видна площадка стационарного колебательного процесса, соответствующая интенсивному выделению кислорода. На предшествующем участке $E > 2$ В наблюдалось накопление мелких пузырьков кислорода на поверхности электрода.

Таким образом, результаты потенциодинамических измерений показывают, что молекулы ДЭАБ в широкой области потенциалов не подвергаются электрохимическому окислению или восстановлению.

Важную информацию о процессах диссоциации в водном растворе ДЭАБ дают исследования редокс-методом Кларка-Никольского [9, 10]. Метод анализирует взаимосвязь между окислительным потенциалом системы E и pH .

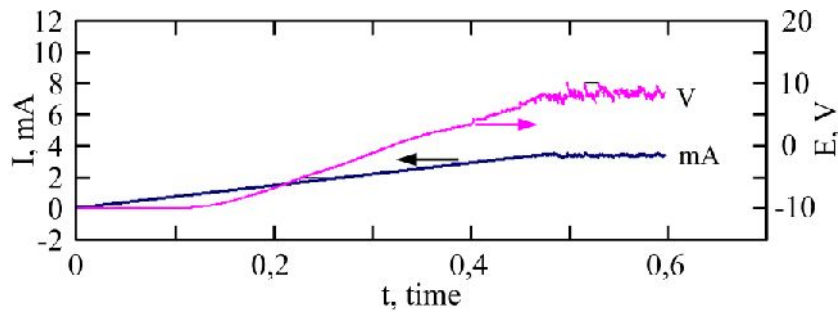


Рис. 9. Динамика тока и потенциала на прямом ходе развертки 2 мВ/с (по ПДК на рис. 8а).

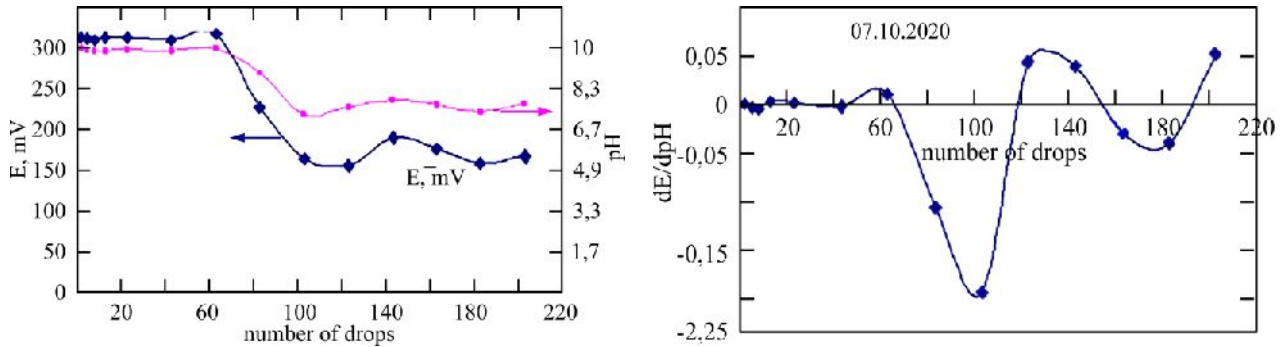


Рис. 10. Изменение потенциала E и pH и производной dE/dpH реакций 1–3 на платиновом электроде при добавлении по каплям насыщенного раствора борной кислоты к водному раствору ионной жидкости – ДЭАБ. Масса одной капли 0,018 г.

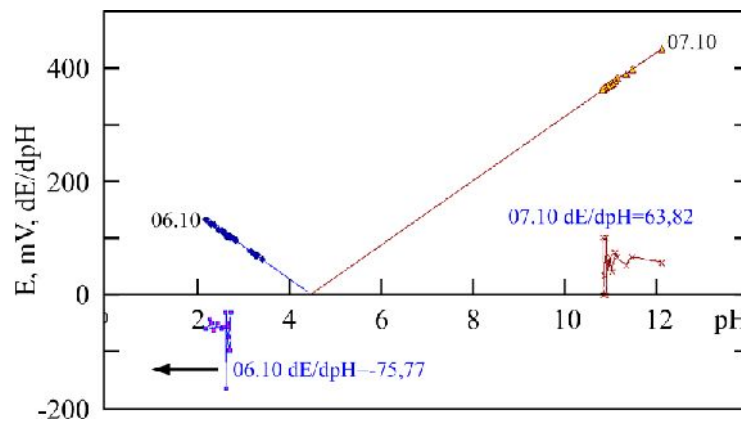
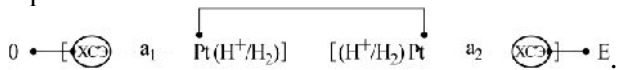


Рис. 11. Зависимости $E(pH)$ и dE/dpH для 5%мас водного раствора ДЭАБ. Линейная аппроксимация построена по экспериментальным данным (точки).

Окислительный потенциал E раствора равен ЭДС гальванического элемента цепи без переноса



Некоторые экспериментальные данные, полученные этим методом, показаны на рис. 10 и 11.

Воспользуемся положением метода Кларка-Никольского о том, что в точке минимума кривой $E(pH)$ на рис. 11 наблюдаются условия:

$$\begin{aligned} \text{pH}_{MIN} &= \frac{\text{p}K_{Red1} + \text{p}K_{Red2}}{2}, \\ E_{MIN}^0 &= E^0 + 2,3 \frac{RT}{2F} \text{Log} \times \\ &\times \left[K_{Red1} + 2\sqrt{K_{Red1} \times K_{Red2}} \right], \end{aligned} \quad (9)$$

где K_{Red1} и K_{Red2} – константы протолитической диссоциации восстановленной формы исследуемой системы. Значение E^0 соответствует

окислительному потенциалу при равенстве концентраций окисленной и восстановленной форм.

Кривые зависимости $E(pH)$ для 5%мас водного раствора ДЭАБ приведены на рис. 11.

Термин «протолитическая диссоциация» был заимствован из работ Б.П. Никольского [9]. Оттуда также была использована ссылка на формулы (9). Анализ рис. 11 показывает, что результаты опытов, выполненных независимо в разные дни, с высокой точностью соответствуют результатам расчета по формулам (9). Этот факт подтверждает справедливость метода Кларка-Никольского.

Метод Кларка-Никольского в форме уравнений (9) позволяет определить только обе константы K_{Red1} и K_{Red2} совместно, при произвольном их соотношении. При их равенстве среднее значение константы составляет 6×10^{-5} .

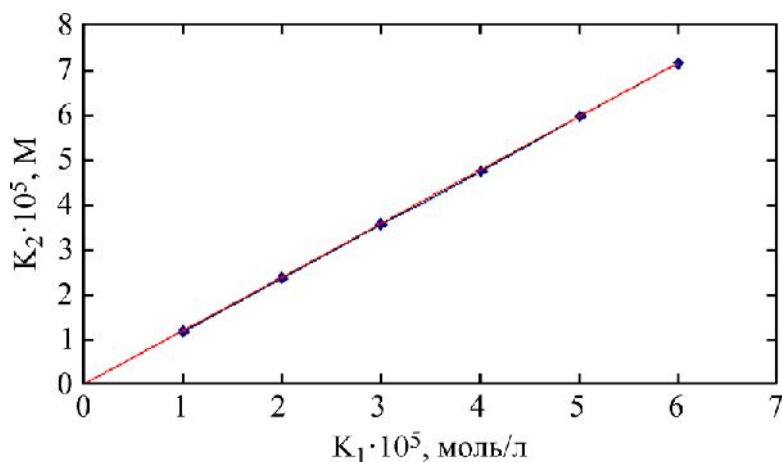


Рис. 12. Соотношение между константами диссоциации K_{Red1} и K_{Red2} .

Это число получается из условия (9), согласно которому при $K_{Red1} = K_{Red2}$ в точке минимума на рис. 11 при $pH = 4,22$ должно быть $E_{MIN} = 0$.

Для того чтобы установить соотношение между константами, воспользуемся тем, что по наклону линейных графиков на рис. 11 можно рассчитать значения $dE/dpH = 63,82$ для области $pH = 9-12$ и $dE/dpH = -75,77$ для области $pH = 2-3$. Таким образом, соотношение между ними оказывается равным $K_{Red2}/K_{Red1} = 82/75,77 = 0,842$. Расчеты показывают, что это соотношение констант подчиняется линейному закону $K_{Red2} = K_{Red1} \times 1,19$ (рис. 12), где коэффициент 1,19 – наклон линейного графика $K_{Red2} = f(K_{Red1})$.

Отсюда получим, что $K_{Red2} = 6 \times 10^{-5} \times 0,842 = 5,05 \times 10^{-5}$, а $K_{Red1} = 5,05 \times 10^{-5} \times 1,19 = 5,95 \times 10^{-5}$ моль/л. Близкие значения обеих констант равновесия соответствуют близким значениям кинетических характеристик реакций. Это также свидетельствует о том, что реакции 1 и 2, представленные на рис. 7, идут в приблизительном соотношении 1:1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методами компьютерной резистометрии, pH-метрии, потенциодинамических и окс-ред-метрических измерений выполнены комплексные исследования свойств 5%мас–20%мас водных растворов ДЭАБ, синтезированной на основе продуктов взаимодействия борной кислоты и диэтаноламина, взятых в мольном соотношении 1:1.

С учетом констант диссоциации исходных компонентов синтеза установлены концентрационные и температурные зависимости электропроводности и pH , определены температурные наклоны электропроводности. Из полученных данных на основании известных теорий электропроводности и электролитической диссоциации

показано, что в водном растворе ДЭАБ заряд переносят анионы.

2. Приведены доказательства, свидетельствующие о том, что в воде ДЭАБ является химически устойчивой ионной жидкостью с униполярным типом электропроводности. Экспериментально на модели электродиализа показано, что в водном растворе 20%мас ДЭАБ обладает анионообменными свойствами с числом переноса аниона 0,79.

3. Приведены доказательства того, что в водном растворе ДЭАБ устанавливается равновесие двух реакций, идущих с близкими скоростями.

4. Определены константы протолитической диссоциации восстановленной формы ДЭАБ в водном растворе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кошель, Н.Д., Кошель, С.А., Свердловская, О.С., Черваков, О.В., Равновесные состояния в водных растворах некоторых ионных жидкостей, *Электронная обработка материалов*, 2020, т. 56, № 3, с. 28.
2. Котенева, И.В., Сидоров, В.И., Мясоедов, Е.М., О взаимодействии борной кислоты с моно- и диэтаноламинами, *Химическая промышленность сегодня*, 2013, № 8, с. 35.
3. Mei Shi, Xin-rui Duan, Zhao-tie Liu, Zhong-wen Liu, et al., Diethanol ammonium-borate based polybetaine with tunable UCST phase transition, *Chinese J. Polymer Sci.*, 2016, vol. 34, p. 777.
4. Stepina, Irina, Creating an effective wood protectors from boric acid and aminoalcohols, *XII Int. Sci. Conf. on Agriculture Mashinery Industry, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 2019, vol. 403, 012151. doi: 10.1088/1755-1315/403/1/012151.
5. Cinzia Chiappe, Francesca Signori, Giulia Valentini, Lorella Marchetti, et al., Novel (glycerol)borate-based

- ionic liquids: An Experimental and theoretical study, *J. Phys. Chem. B*, 2010, vol. 114, no. 15, p. 5082.
6. Koshel', N.D. and Kostyrya, M.V., A Method for conductivity measurements in quantitative analysis of two-component solutions of electrolytes, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2018, vol. 54, no. 1, p. 103.
 7. Koshel, N.D., Smirnova, O.V. and Kostyrya, M.V., The study of ion exchange kinetics on the anionite in weak electric fields, *Abstracts of 8th Int. Conf. "Materials Science & Condensed Matter Physics", MSCMP*, Chisinau, 12–16 September, 2016, p. 340.
 8. Черних, В.П., Шемчук, Л.А., Власов, С.В., та ін., *Прикладна ІЧ-спектроскопія*, Харків: НФаУ, 2014. 152 с.
 9. Никольский, Б.П., *Термодинамика и строение растворов*, М.: Изд. АН СССР, 1959. 126 с.
 10. Clark, W.M., *Oxidation-reduction Potentials of Organic Systems*, Baltimore: Williams & Wilkins Co., 1960.
 11. *Справочник химика*, т. 3. М.-Л.: Госхимиздат, 1965. 505 с.

Summary

The concentration functions of the electrical conductivity and pH for aqueous solutions of an ionic liquid (IL) based on diethanolamine and boric acid (DEAB) have been determined. Correlations have been established between the physicochemical properties of an aqueous solution of DEAB and the processes of dissociation of the components of the system. It was shown that anions are charge carriers in DEAB solutions. It was found that an aqueous solution of DEAB possesses unipolar electrical conductivity and anion-exchange properties with an anion transfer number of 0.79.

Keywords: ionic liquids, diethanolamine, boric acid, electrical conductivity, dissociation, computer resistometry, sensors