

УДК 541.123.22+548.562

ХИМИЯ

Ю. А. ДЯДИН, И. И. ЯКОВЛЕВ, И. В. БОНДАРЮК,
Л. С. АЛАДКО, Л. С. ЗЕЛЕНИНА

СИСТЕМА ВОДА — ТЕТРА-*n*-БУТИЛАММОНИЙ БРОМИСТЫЙ. КЛАТРАТНЫЕ ГИДРАТЫ

(Представлено академиком А. В. Николаевым 4 VIII 1971)

Полигидрат бромида тетра-*n*-бутиламмония (ТБАБ), наряду с рядом полигидратов других солей тетра-*n*-бутиламмония (ТБА) и тетра-*изо*-амил-аммония (ТиАА), был открыт Фаулером и сотрудниками (¹). Эти авторы определили состав полигидрата ТБАБ·26 Н₂О по максимуму на кривой плавкости. Мак-Маллан и Джеффри (²) выделили полигидраты солей ТБА из 1—2 *M* растворов при температурах 5—10° С и для этого ряда солей получили гидратное число 32 на катион. В последующей серии фундамен-

Таблица 1

Гидратные числа клатратов, кристаллизующихся в системах вода — ТБАБ — третий компонент *

Третий компонент	Т-ра, °С	Гидраты			
		ТБАБ·24 Н ₂ О	ТБАБ·26 Н ₂ О	ТБАБ·32 Н ₂ О	ТБАБ·36 Н ₂ О
CH ₃ COOH	10	23,96±0,09 <i>n</i> = 9	25,94±0,10 <i>n</i> = 11	—	—
	8	—	26,02±0,10 <i>n</i> = 14	32,01±0,27 <i>n</i> = 4	—
	4	—	25,94±0,11 <i>n</i> = 9	—	36,03±0,11 <i>n</i> = 5
	0	—	—	—	35,98±0,06 <i>n</i> = 20
	—2	—	26,02±0,07** <i>n</i> = 6	—	36,08±0,11 <i>n</i> = 13
(C ₂ H ₅) ₃ N	10	23,85±0,14 <i>n</i> = 6	26,12±0,10** <i>n</i> = 10	31,44±0,32 <i>n</i> = 6	—
	0	23,92** <i>n</i> = 2	—	31,96±0,08 <i>n</i> = 12	36,14±0,37 <i>n</i> = 5
<i>n</i> -C ₄ H ₉ NH ₂	0	—	—	31,96±0,04 <i>n</i> = 24	36,04±0,08 <i>n</i> = 14
NH ₄ Br	8	24,16** <i>n</i> = 2	26,21±0,12 <i>n</i> = 8	—	36,54±0,35 <i>n</i> = 4
	0	23,87±0,18 <i>n</i> = 8	—	—	36,14±0,37 <i>n</i> = 5
HBr	0	23,90±0,56 <i>n</i> = 4	—	—	36,04±0,54 <i>n</i> = 9
CH ₃ OH	0	23,91±0,28 <i>n</i> = 9	—	—	36,07±0,49 <i>n</i> = 4
C ₂ H ₅ OH	0	24,18±0,30 <i>n</i> = 4	—	—	35,97 <i>n</i> = 3
<i>n</i> -C ₃ H ₇ OH	0	24,17±0,32 <i>n</i> = 7	—	—	36,01±0,56 <i>n</i> = 5
<i>n</i> -C ₁ H ₉ OH	0	23,93±0,23 <i>n</i> = 5	—	—	36,23±0,15 <i>n</i> = 9

* Гидратные числа приводятся со среднеквадратичной ошибкой, *n* — число лучей Скрейнемакенса.

** Поле кристаллизации полностью расположено в метастабильной области.

тальных рентгеноструктурных работ, обзор которых сделан в (3), эти исследователи в соавторстве с другими показали, что полигидраты солей ТБА и ТиАА (а также их фосфониевые аналоги) родственны по природе клатратным гидратам газов с той лишь разницей, что катион находится в пустоте водно-анионной, а не просто водной решетки, как это имеет место в газовых гидратах. Однако оба коллектива авторов исследовали гидраты солей указанных выше катионов препаративно при различающихся условиях. Несхожий состав гидратов может быть поэтому результатом того, что в цитируемых работах были описаны разные гидраты. С другой стороны, сравнительно малая устойчивость этих гидратов могла привести к изменению состава в процессе выделения. Ниже будет показано, что верно первое предположение.

Чтобы избежать возможных ошибок препаративного метода, а также с целью нахождения всех гидратов, образующихся в системе вода — ТБАБ, мы исследовали указанную систему путем построения фазовой диаграммы в области кристаллизации во всем интервале концентраций. Этим методом было обнаружено три гидрата: ТБАБ · 2 Н₂О (инконгруэнтно плавящийся при 23,5°), ТБАБ · 24 Н₂О (конгруэнтно, 12,36°) и ТБАБ · 36 Н₂О (инконгруэнтно, 9,5°). Изучение фазовых диаграмм тройных систем вода — ТБАБ — третий компонент при разных температурах (табл. 1) позволило не только уточнить состав (метод «влажных остатков» Скрейнемакерса (4)) найденных гидратов, но также обнаружить еще три гидрата, которые невозможно было разрешить методом термического анализа из-за близости линий перитектического разложения и ликвидуса. Это инконгруэнтно плавящиеся ТБАБ · 3Н₂О (т. пл. ~15°), ТБАБ · 32Н₂О (11,6—11,7°) и ТБАБ · 26 Н₂О (12,2°).

На рис. 1 представлена диаграмма вода — ТБАБ по данным термического анализа с учетом результатов изучений тройных систем. В области концентраций, богатых водой (99,84—89,40 мол. % Н₂О), кристаллизуются четыре полигидрата. Для одного из них определена структура (5) и показана клатратная природа*. Несомненно, что остальные полигидраты также клатратные (на что указывает большое количество молекул воды), однако, по-видимому, каждый из них имеет свой водноанионный каркас, ибо если бы каркас был один, а изменялась только степень заполнения полостей, то следовало бы ожидать наличия твердых растворов, чего не наблюдается на

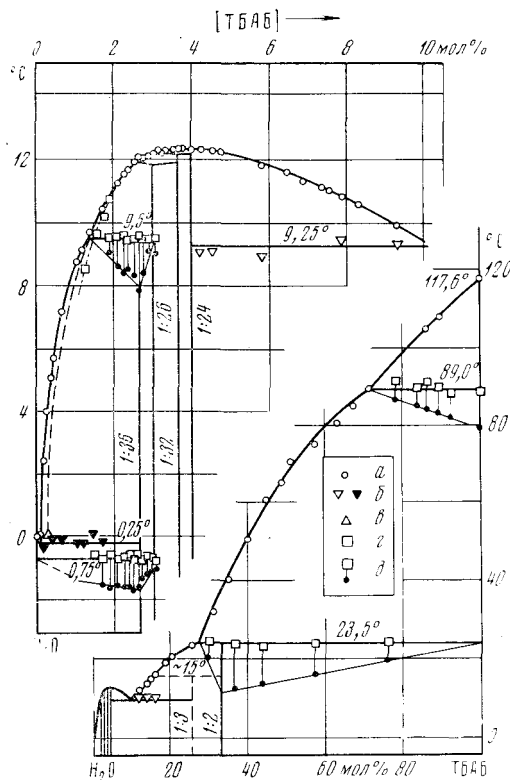


Рис. 1. Диаграмма состояния системы вода — тетра-*n*-бутиламмоний бромистый в области кристаллизации. а — линия ликвидуса; б — линия солидуса; в — метастабильная линия ликвидуса гидрата ТБАБ · 32 Н₂О; г — метастабильная линия ликвидуса гидрата ТБАБ · 26 Н₂О; д — величина «остановок» на кривых нагревания (для треугольника Таммана)

* В работе (5) определена структура фторида ТБА. Однако все гидраты этого катиона с одинаковым гидратным числом изоструктурны (3).

опыте (см. табл. 1). Гидрат ТБАБ·36 H₂O претерпевает полиморфное превращение при $-0,75^\circ$ (рис. 1). Наши результаты уместно здесь сопоставить с наблюдениями Джеффри и сотрудников (³⁻⁶), которые обнаружили помимо стабильных тетрагональных гидратов солей ТБА и тетра-*n*-бутилфосфония с гидратным числом 32 (на катион), метастабильные кубические гидраты вольфрама и оксалатов указанных катионов с гидратным числом 28,6 (на катион). Они были выделены из более концентрированных растворов. Для оксалата тетра-*n*-бутилфосфония удалось из разбавленных

растворов выделить моноклинный гидрат (состав не приведен) (⁶).

Интересно отметить влияние третьего компонента на величину поверхности кристаллизации того или иного гидрата. Так, при 0° в системе, где третьим компонентом является уксусная кислота, из клатратных гидратов проявляется* только ТБАБ·36 H₂O. При температурах выше 0° поверхность кристаллизации этого гидрата быстро уменьшается и основная часть гетерогенной области ограничивается областью кристаллизации гидрата ТБАБ·26 H₂O (рис. 2). Поверхности кристаллизации гидратов ТБАБ·32 H₂O и ТБАБ·24 H₂O нехарактерны. Напротив, в системах с аммиаками большая часть поверхности кристаллизации принадлежит гидрату ТБАБ·32 H₂O, а в системах с бромидом аммония и спиртами наиболее отчетливо выделяются поверхности кри-

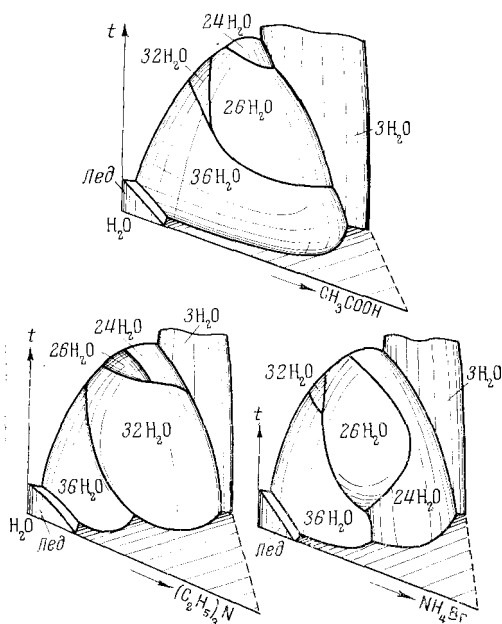


Рис. 2. Схематическое изображение политерм тройных систем вода — ТБАБ — третий компонент в области кристаллизации клатратных гидратов

сталлизации ТБАБ·36 H₂O и ТБАБ·24 H₂O (рис. 2). Гидрат ТБАБ·26 H₂O ни в одной из изученных тройных систем не имеет стабильного поля кристаллизации ниже 0° , хотя метастабильно он обнаружен и при -2° (табл. 1).

Благодаря дифференцирующему действию третьего компонента, при одной и той же температуре можно определять с высокой точностью состав гидратов по Скрейнемакерсу, подбирая такой растворитель, который при выбранной температуре дает наиболее широкую область кристаллизации. Как видно из данных табл. 1 с наименьшими ошибками определены составы гидратов ТБАБ·36 H₂O в системе с уксусной кислотой при 0° . ТБАБ·32 H₂O в системах с аммиаками при 0° и т. д.

Нужно обратить внимание на сравнительную легкость образования метастабильных фаз (табл. 1, рис. 1). Этим можно объяснить выделение гидрата ТБАБ·32 H₂O в условиях работы (²) ($5-10^\circ$), тогда как стабильным при температурах ниже $9,5^\circ$ является гидрат ТБАБ·36 H₂O (рис. 1). Ветвь кристаллизации этого гидрата метастабильно реализована до 0° (рис. 1).

В заключение отметим большую чувствительность клатратных каркасов к размерам и форме четвертичного аммониевого катиона. Было показано (^{1, 2}), что ни соли тетра-*n*-пропиламмония, ни соли тетра-*n*-амиламмония

* Известно, что по методу Скрейнемакерса обнаруживается только то соединение, которое при данной температуре имеет свою ветвь растворимости.

клатратных гидратов не образуют. Мы более тонко изменяли размеры катиона, увеличивая или уменьшая один из бутильных радикалов в тетра-*n*-бутиламмонии. Уменьшение катиона на CH_2 -группу приводит к тому, что из четырех полигидратов ТБАБ три исчезают, а образующийся гидрат $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)]\text{Br} \cdot 23,9 \text{ H}_2\text{O}$ плавится, хотя и конгруэнтно, но значительно ниже ($+0,77^\circ$) аналога в системе с ТБАБ. Увеличение катиона на CH_2 -группу приводит к образованию только одного гидрата состава $[(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{NC}_5\text{H}_{11}]\text{Br} \cdot 36,1 \text{ H}_2\text{O}$ (конгруэнтно, $+8,4^\circ$). Бромиды этилтри-*n*-бутил- и *n*-гексилтри-*n*-бутиламмония полигидратов не образуют.

Институт неорганической химии
Сибирского отделения Академии наук СССР
Новосибирск

Поступило
20 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. L. Fowler, W. A. Loebenstein et al., J. Am. Chem. Soc., **62**, 1140 (1940).
² R. K. McMullan, G. A. Jeffrey, J. Chem. Phys., **31**, 1231 (1959). ³ G. A. Jeffrey, R. K. McMullan, Progress Inorg. Chem., **8**, 43 (1967). ⁴ F. A. H. Schreinemakers, Zs. Phys. Chem., **11**, 75 (1893); **55**, 71 (1906). ⁵ R. K. McMullan, M. Bonamico, G. A. Jeffrey, J. Chem. Phys., **39**, 3295 (1963). ⁶ G. Beurskens, G. A. Jeffrey, R. K. McMullan, Ibid., **39**, 3311 (1963).