

УДК 541.135

## К ВОПРОСУ О ДИССОЦИАЦИИ ПИКРАТА ТЕТРА-*н*-БУТИЛАММОНИЯ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ. КОНДУКТОМЕТРИЯ В *н*-БУТИЛАЦЕТАТЕ

© 2002 И.Н.Пальваль, Е.М.Никифорова, А.В.Лебедь, О.Н.Калугин,  
Н.О.Мчедлов-Петросян

Обсуждены литературные данные о константах ассоциации ионов пикрата тетра-*н*-бутиламмония ( $\text{TBA}^+\text{Pic}^-$ ), о предельной подвижности ионов этой соли и о числах Писаржевского–Вальдена в органических растворителях различной природы. Полученные авторами настоящей работы экспериментальные данные по электропроводности растворов  $\text{TBA}^+\text{Pic}^-$  в *н*-бутилацетате в диапазоне концентраций от  $1.14 \times 10^{-5}$  до  $4.01 \times 10^{-3}$  М при 298.15 К обработаны с использованием различных моделей равновесий в растворах.

Проблема поведения истинных электролитов (ионофоров) в неводных средах является одной из центральных проблем теории растворов [1–4]. Сведения о диссоциации электролитов, ассоциации сольватированных и десольватированных ионов различной природы имеют исключительное значение для понимания механизмов многих практически важных реакций [5–7], в том числе процессов двухфазного катализа [8], для интерпретации процессов тушения флуоресценции и переноса энергии [9], для понимания природы спектров красителей в малополярных средах [10], а также для аналитической практики [11]. Вместе с тем, многие вопросы, касающиеся ассоциации ионов противоположного заряда в органических растворителях, еще далеки от окончательного разрешения [12].

Как известно, ионные ассоциаты (в простейшем случае — ионные пары) принято подразделять на контактные (тесные) и сольватно-разделенные (рыхлые). К последнему типу примыкают и краун-разделенные ассоциаты  $\text{ML}^+\text{A}^-$  [12–14]. Однако, с учетом многообразия как самих ионов, так и способов их взаимодействия такая классификация является достаточно условной. Особенно сложной является проблема строения водородно-связанных ионных пар [3,6,15–17].

Важно также и то, что для сред с низкой относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  имеется большой разнобой в значениях констант ассоциации ионов, причем, как указывалось еще Л.П.Гамметом [5], при обработке даже одних и тех же экспериментальных данных могут получаться существенно разные значения констант. В связи с важностью процессов ионной ассоциации необходимо дальнейшее выяснение состояния электролитов в растворах, в том числе и критический анализ различных методов обработки результатов.

Удобным объектом для таких исследований представляются электролиты, для которых специфическая сольватация ионов выражена в общем случае слабо, например — пикраты тетраалкиламмониевых катионов, для которых в литературе уже накоплено значительное количество данных [1–5,8,13–15,17,18]. Еще П.Вальден [19] рассматривал пикрат тетраэтиламмония как электролит с более слабо сольватированным в неводных средах анионом, чем иодид тетраэтиламмония (наиболее часто использованную им соль).

Пикриновая кислота (**HPic**) поглощает в ближнем ультрафиолете. Пикрат-ион окрашен глубже: максимум полосы приходится на область 360 нм, а поглощение доходит до 460 нм. При этом пикрат-ион рассматривался с давних пор [1,20] как пример иона, изменяющего свой электронный спектр поглощения в результате образования ионных ассоциатов. Имеющиеся в литературе данные для пикрата можно классифицировать следующим образом. Ассоциаты  $\text{Pic}^-\text{solv}$ ,  $\text{H}^+\text{solv}$  вероятно, поглощают не так, как молекулы **HPic**. Ассоциаты  $\text{Pic}^-\text{Na}^+$  (вероятно, скорее — контактные, чем сольватно-разделенные) поглощают не так, как свободные ионы. Есть литературные данные о совпадении значений констант, полученных спектрофотометрически и кондуктометрически [21]. Ассоциаты с водородной связью,  $\text{Pic}^- + \text{HNR}_3$ , поглощают не так, как свободные ионы [15,17]. Как показали наши исследования [22], электронные спектры поглощения пикратов тетраалкиламмония и подобных органических катионов в неводных средах изменяются в зависимости от степени

диссоциации, хотя и не так сильно, как в вышеперечисленных случаях. Поэтому для анализа спектральных эффектов в подобных системах, и тем более для выяснения вопроса о природе ассоциатов, важно располагать данными о степени диссоциации, полученными независимыми методами. В настоящей статье рассматриваются проблемы, возникающие при применении кондуктометрического метода.

Имеются многочисленные данные о **аенпюеаоее** пикратов тетраалкиламмония, рассчитанные по результатам измерений электрической проводимости (далее в тексте – проводимости или ЭП). Особенно много значений констант диссоциации имеется для пикрата тетра-*н*-бутиламмония, (*n*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>NPic, обозначаемого далее **TBAPic**. С другой стороны, тетраалкиламмониевые соли многократно исследовались в работах П.Вальдена, Р.Фуосса и Ч.Крауса, К.П.Мищенко и Г.М.Полторацкого и других авторов. Известно, что кондуктометрия дает соотношение концентраций ионов и всех недиссоциированных форм соли



и в средах с низкой относительной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  результат расчета констант ионной ассоциации сильно зависит от выбранного способа обработки результатов, причем эти различия становятся ощутимыми как раз начиная с того «порогового» значения  $\epsilon$  (15-12), когда наряду со свободными ионами и ионными парами (двойниками) могут возникать более сложные частицы [1,2,4,5]. При  $\epsilon \rightarrow 2$  для некоторых электролитов возможно образование крупных агрегатов, с числами агрегации свыше 30, о чем свидетельствуют данные криоскопии [2]. Такие частицы могут рассматриваться либо как обращенные мицеллы, либо как зародыши новой фазы [1]. Но даже и в достаточно полярных средах (ацетонитрил,  $\epsilon=36$ ) подобные крупные кластеры могут возникать при высоких концентрациях электролитов (например, LiClO<sub>4</sub>) [23].

В настоящей работе в качестве объекта исследования был выбран **TBAPic**. Для определения константы ассоциации ионов,  $K_A$ , был выбран растворитель с низким (около 5) значением  $\epsilon$ : *н*-бутилацетат. В этих средах можно ожидать достаточно выраженную ассоциацию ионов указанной соли. В то же время, использование растворителей с  $\epsilon$  ниже 5 представлялось нецелесообразным из-за вероятного образования более сложных агрегатов.

**Экспериментальная часть.** Объекты исследования очищали по известным в литературе методикам. Использовался препарат пикрата тетра-*н*-бутиламмония, описанный в предыдущем сообщении [22]. *Н*-Бутилацетат кипятили над свежепрокаленным поташом, затем перегоняли, собирая среднюю фракцию с температурой кипения 423.8-424.2 К [24]. Чистоту контролировали кондуктометрически.

Сопротивления растворов измеряли с помощью автоматического цифрового моста переменного тока P5058 (предел допускаемой основной погрешности 0.2%) при  $T=298$  К на частоте 1000 Гц. Кондуктометрические ячейки калибровали по серии водных растворов хлорида калия с концентрацией  $c = 2 \cdot 10^{-4} \div 6 \cdot 10^{-3}$  М.<sup>1</sup> Термостатирование растворов осуществляли в водяном термостате с точностью  $\pm 0.05$  К. По измеренным значениям сопротивления были вычислены значения удельной и молярной ЭП. При расчете учитывалась поправка на проводимость чистого растворителя. Точность определения значений молярной ЭП составляла (0.5÷1)%.

Были выполнены две независимые серии измерений, которые дали согласующиеся результаты. В общей сложности изучено 27 растворов в интервале с  $1 \cdot 10^{-5} \div 4 \cdot 10^{-3}$  М. Полученные значения молярной ЭП приведены в табл.1 и на рис.1.

**Обработка данных и обсуждение результатов.** Для расчета значений констант ассоциации ( $K_A$ ) и предельных молярных электрических проводимостей ( $\Lambda_0$ ) концентрационную зависимость молярной ЭП обрабатывали по методу наименьших квадратов с использованием нелинейной многомерной минимизации (программа LOPT, авторы: О.Н.Калугин, В.Ф.Платухин). Основы метода описаны в [25,26]. Расчет можно проводить в различных вариантах, изменения число определяемых параметров или фиксируя некоторые из них. В качестве уравнения для теоретической зависимости молярной ЭП применяли уравнение

---

<sup>1</sup> 1 М = 1 моль/л.

Ли – Уитона [27,28], поскольку оно на сегодняшний день считается наиболее совершенным [29].

**Таблица 1.** Молярная электрическая проводимость пикрата тетра-*n*-бутиламмония в *n*-бутилацетате, 298.15 К

$c \cdot 10^4$ , М	$\Lambda$ , См·см <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$c \cdot 10^4$ , М	$\Lambda$ , См·см <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$c \cdot 10^4$ , М	$\Lambda$ , См·см <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>
0.1137	1.934	3.713	0.5289	13.88	0.3462
0.305	1.394	5.003	0.4821	15.10	0.3271
0.592	1.120	5.185	0.4638	18.56	0.3240
1.005	0.9099	6.742	0.4330	21.88	0.3030
1.025	0.8787	6.881	0.4184	24.33	0.3085
1.594	0.7543	8.991	0.3943	29.15	0.2904
2.192	0.6609	9.145	0.3788	31.64	0.2999
2.656	0.6070	11.51	0.3662	35.96	0.2874
3.489	0.5526	12.09	0.3486	40.08	0.2975

Как уже отмечено выше, результаты расчета могут довольно сильно изменяться в зависимости от принятой схемы равновесий в растворе и особенностей расчетного метода. В первую очередь мы произвели обработку данных с учетом только равновесия (I) образования ионных пар в растворе. При расчете использовали литературные данные по диэлектрической проницаемости и вязкости растворителя:  $\varepsilon=5.105$  [30],  $\eta=0.688 \cdot 10^{-3}$  Па·с [18]. Был применен вариант расчета с определением трех параметров – предельной молярной ЭП ( $\Lambda_0$ ), константы ассоциации ( $K_A$ ) и параметра расстояния ( $R$ ). Результаты расчета приведены в табл.2 (вариант 1.1). Следует отметить довольно низкое значение дисперсии аппроксимации ( $\sigma$ ), а также хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений проводимости (рис.1). Дополнительно был использован вариант расчета, когда параметр расстояния  $R$  принимался равным некоторому фиксированному значению (от 0.5 до 3 нм) и рассчитывались два параметра:  $\Lambda_0$  и  $K_A$ . Эти результаты также приведены в табл.2 (варианты 1.2.1 ÷ 1.2.3). Как видно из таблицы, результаты расчета закономерно зависят от выбора параметра  $R$ , однако во всех случаях погрешность расчета заметно хуже, чем по первому варианту.

С целью сопоставления полученных результатов мы проанализировали имеющиеся в литературе данные по ассоциации пикрата тетра-*n*-бутиламмония в различных растворителях. Ассоциация ионов **TBAPic** изучалась кондуктометрически в довольно широком круге растворителей различной природы и в широком диапазоне диэлектрической проницаемости. Собранные нами данные систематизированы в табл.3, а на рис.2 приведена зависимость  $\lg K_A$  от обратной диэлектрической проницаемости. Пикрат тетра-*n*-бутиламмония часто приводят как пример электролита, для которого выполняются соотношения, полученные на основе электростатических моделей. Так, Э.Мелвин-Хьюз [45] показал, что для нескольких различных тетраалкиламмониевых солей выполняется линейная зависимость  $\lg K_A = 1/\varepsilon$ . Для пикрата тетра-*n*-бутиламмония приводятся такие коэффициенты этой зависимости:  $\lg K_A = -0.457 + 46/\varepsilon$  (показана на рис.2а прямой линией). Э.Бош и соав-

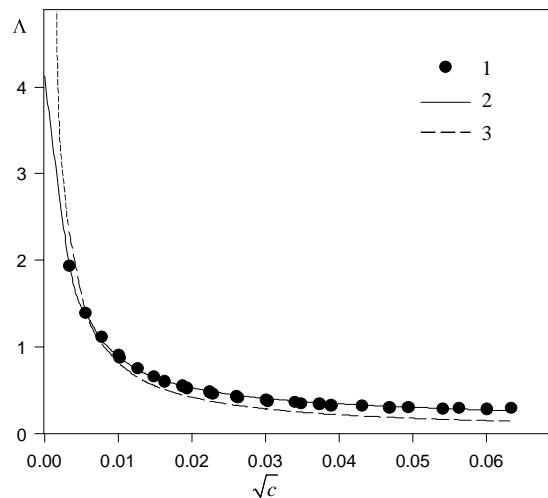


Рис.1. Концентрационная зависимость молярной ЭП  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$  в *n*-бутилацетате. 1 – эксперимент; 2 – расчетная кривая по варианту 1.1; 3 – то же по варианту 1.3

торы [46] получили для **TBAPic** в ряду спиртов от метанола до *трет*-бутанола (при 303 К) линейную зависимость  $\lg K_A = 0.46 + 44.46/\epsilon$ . В литературе имеется большое количество примеров, когда для других электролитов с большими органическими катионами и анионами прослеживается линейная зависимость  $\lg K_A - 1/\epsilon$  от  $\epsilon=178$  (*N*-метилацетамид) до  $\epsilon=6.2$  (уксусная кислота) [4,47]. Вместе с тем критический анализ показывает, что собранные вместе данные различных авторов не соответствуют абсолютно строго линейной зависимости  $\lg K_A - 1/\epsilon$ , хотя, в целом, проявляют ту же тенденцию.

**Таблица 2.** Результаты обработки кондуктометрических данных (пикрат тетра-*n*-бутиламмония в *n*-бутилацетате, 298.15 К) с использованием различных вариантов расчета

Вариант расчета	Значения параметров			$\sigma$
	без учета тройников			
1	$\Lambda_0$	$\lg K_A$	$R$	
1.1	$4.12 \pm 0.013$	$5.17 \pm 0.05$	$2.49 \pm 0.13$	$1.79 \cdot 10^{-2}$
1.2.1	$8.83 \pm 0.39$	$6.08 \pm 0.04$	0.50	$5.44 \cdot 10^{-2}$
1.2.2	$6.62 \pm 0.23$	$5.78 \pm 0.03$	1.20	$4.19 \cdot 10^{-2}$
1.2.3	$3.79 \pm 0.17$	$4.99 \pm 0.07$	3.0	$3.89 \cdot 10^{-2}$
1.3	77.0	$8.46 \pm 0.07$	2.49	$1.36 \cdot 10^{-1}$
1.4	$3.66 \pm 0.21$	$4.92 \pm 0.12$	$2.9 \pm 0.6$	$1.57 \cdot 10^{-2}$
2	с учетом тройников			
	$\Lambda_0$	$\lg K_A$	$\Lambda_{0T}$	$\lg K_T$
2.1	$7.7 \pm 3.5$	$5.9 \pm 0.5$	$52 \pm 18$	$1.54 \pm 0.34$
2.2	$17 \pm 61$	$6.8 \pm 3.1$	$3.5 \pm 1.4$	$4.9 \pm 2.5$
2.3	$60 \pm 270$	$7.9 \pm 3.9$	$30 \pm 800$	$3 \pm 13$
2.4	$4.4 \pm 0.9$	$5.2 \pm 0.4$	$23.8 \pm 3.3$	2.0
2.5	$3.45 \pm 0.29$	$4.68 \pm 0.25$	$16 \pm 7$	$2.2 \pm 0.3$

Полученные нами результаты весьма сильно отклоняются от зависимости, предложеной Э.Мелвин-Хьюзом [45], в соответствии с которой в бутилацетате константа ассоциации должна принимать значение  $\lg K_A = 8.55$ . Полученное нами значение произведения  $\Lambda_0 \cdot \eta$  также очень сильно отличается от значений чисел Писаржевского–Вальдена, приводимых в литературе для **TBAPic** в других растворителях.

Причиной подобного несоответствия, на наш взгляд, являются особенности обработки кондуктометрических данных. Для растворов в растворителях с низкой  $\epsilon$ , когда электролит очень сильно ассоциирован, наиболее существенными являются два следующих фактора.

Во-первых, важнейшую роль играет способ расчета параметров  $\Lambda_0$  и  $K_A$ . Кондуктометрический эксперимент проводится, как правило, при концентрациях растворов  $10^{-5}\text{--}10^{-3}$  М. Для очень слабых электролитов доля свободных ионов даже при таких малых концентрациях составляет не более 20%, а в большинстве случаев – всего несколько процентов. Определить значение предельной проводимости путем прямой экстраполяции в этом случае невозможно, и поэтому часто применялись различные преобразования координат [48], позволяющие провести экстраполяцию и определить искомые параметры. Однако для растворителей с очень низким значением  $\epsilon$  такие методы все же не позволяют достоверно провести экстраполяцию для определения величины  $\Lambda_0$  [49]. Поэтому имеющиеся в литературе данные по константам ассоциации в растворителях с  $\epsilon < 7$  получены преимущественно с применением упрощенной процедуры обработки, при которой значение  $\Lambda_0$  оценивалось независимо (чаще всего – по правилу Вальдена), а рассчитывалось только значение константы ассоциации (диссоциации), иногда даже без учета коэффициентов активности. При таком подходе полученные

значения предельной подвижности и константы ассоциации оказываются сильно завышенным по сравнению с результатами обработки по методу, при котором все параметры рассчитываются совместно и экстраполяция вообще не применяется. Именно поэтому для электролитов в малополярных растворителях в литературе встречаются огромные константы ассоциации:  $\lg K_A$  равен 10, 12, и даже 17 [48,50], а величина  $\Lambda_0$  превышает измеренные значения  $\Lambda$  в  $10^3$ , а порой и в  $10^4$  раз [49]. Показательным в этом отношении является такой пример: для  $\text{LiClO}_4$  в тетрагидрофуране ( $\epsilon=7.4$ ) разными авторами приводятся весьма различные значения параметров:  $\Lambda_0 = 9.5$ ,  $\lg K_A = 4.83$  [51] и  $\Lambda_0 = 117.55$ ,  $\lg K_A = 7.4$  [52], и это не является единичным случаем.

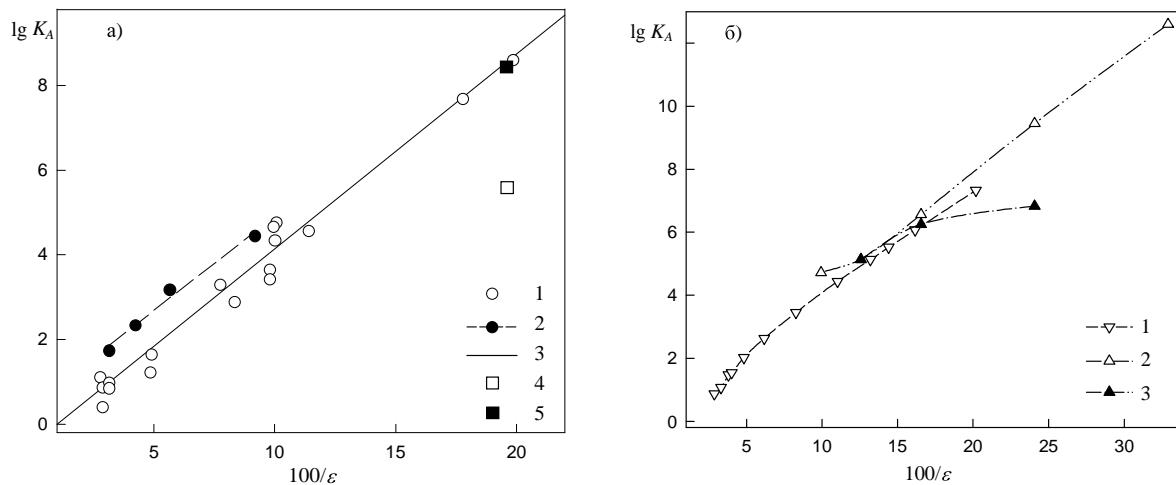


Рис.2. Зависимость  $\lg K_A$  от обратной диэлектрической проницаемости для  $\text{Bu}_4\text{NPic}$  в различных растворителях. а) индивидуальные растворители: 1 – 298 К; 2 – 303 К [46]; 3 – по уравнению Мелвин-Хьюза [45]; 4 – наши данные, *n*-бутилацетат, 298 К; 5 – то же при расчете по варианту 1.3. б) смешанные растворители, 298 К: 1 – нитробензол-тетрахлорметан; 2 – бензол-*o*-дихлорбензол [49]; 3 – то же, наша обработка.

**Таблица 3.** Константы ассоциации и предельные молярные проводимости пикрата тетра-*n*-бутиламмония в различных растворителях (литературные данные); 298 К

Растворитель	$\epsilon$	$10^3 \eta_0$ , Па·с	$\Lambda_0$ , См·см <sup>2</sup> / моль	$\lg K_A$	Ссылка
Нитрометан	36.7	0.612	–	1.7	31
Ацетонитрил	36.02	0.3448	139.4	–	32
Ацетонитрил	36.02	0.3448	141.28	1.11	33
Нитробензол	34.69	1.839	27.83	0.87	34
Нитробензол	34.69	1.839	27.86	0.41	32
Метанол	31.7	0.5445	86.1	0.99	35
Метанол	31.7	0.5445	86.14	0.85	36
Ацетон	20.56	0.303	152.34	1.23	32
Ацетон	20.47	0.304	152.4	1.65	37
Метилизобутилкетон	12.92	0.542	–	3.3	38
Пиридин	12.01	0.8824	57.7	2.89	39
1,2-Дихлорэтан	10.23	0.735	57.4	3.65	40
1,2-Дихлорэтан	10.23	0.735	59.45	3.43	41
1,1-Дихлорэтан	10	0.466	96.9	4.34	42
1,2-Дихлорпропан	8.78	0.795	51.3	4.57	42
1,3-Дихлорбензол	9.93	1.271	37.3	4.77	43
1,3-Дихлорбензол (297.95 К)	10.06	1.3262	34.85	4.67	44
Хлорбензол	5.63	0.758	60.95	7.69	44
1,2-Дихлорбензол (297.95 К)	5.04	1.031	44.82	8.60	44

В качестве примера мы провели следующие расчеты. С одной стороны, мы обработали наши экспериментальные данные в предположении, что выполняется правило Вальдена ( $\Lambda_0=77$ ). В результате рассчитанное значение  $\lg K_A$  составило 8.46, что хорошо согласуется с зависимостью по Мелвин-Хьюзу. Однако такой расчет характеризуется высокой дисперсией аппроксимации и плохим соответствием расчетных значений проводимости экспериментальным (табл.2, вариант 1.3, рис.2а). С другой стороны, мы обработали литературные данные по проводимости пикрата тетра-*n*-бутиламмония [49] в смешанном растворителе бензол – *o*-дихлорбензол. Результаты расчета вместе с авторскими данными приведены в табл.4 и на рис. 2б, 3. Из таблицы видно, что при низких значениях  $\epsilon$  растворителя наши результаты очень сильно отличаются от авторских, что является следствием разной процедуры обработки данных. По мере возрастания  $\epsilon$  растворителя различие между нашими данными и данными авторов уменьшается, и при  $\epsilon > 7$  результаты можно считать совпадающими. Следует отметить, что такая ситуация является общей, и характерна для кондуктометрических данных для самых различных электролитов в растворителях с низкой  $\epsilon$ .

**Таблица 4.** Сравнительные результаты обработки кондуктометрических данных [49] для пикрата тетра-*n*-бутиламмония в смешанном растворителе бензол – *o*-дихлорбензол

Состав, % мольн. $C_6H_4Cl_2$	$\epsilon$	Параметр	Результаты расчета		
			Наши данные		Данные авторов [49]
			Расчет трех параметров	Расчет при $R=0.6$ нм	
24.83	4.152	$\Lambda_0$	$2.64 \pm 0.46$	$2.56 \pm 0.02$	47
		$\lg K_A$	$6.86 \pm 0.20$	$6.83 \pm 0.01$	9.45
		$R$	$0.5 \pm 0.4$		–
50.03	6.041	$\Lambda_0$	$24.8 \pm 1.3$	$21.1 \pm 1.7$	30
		$\lg K_A$	$6.38 \pm 0.04$	$6.25 \pm 0.07$	6.56
		$R$	$0.05 \pm 0.5$		
74.82	7.946	$\Lambda_0$	$23.9 \pm 1.0$	$25.0 \pm 0.5$	25
		$\lg K_A$	$5.08 \pm 0.04$	$5.13 \pm 0.02$	5.14
		$R$	$0.87 \pm 0.25$		
100	9.93	$\Lambda_0$	$36.91 \pm 0.11$	$37.00 \pm 0.07$	36.8
		$\lg K_A$	$4.743 \pm 0.004$	$4.745 \pm 0.002$	4.72
		$R$	$0.79 \pm 0.21$		

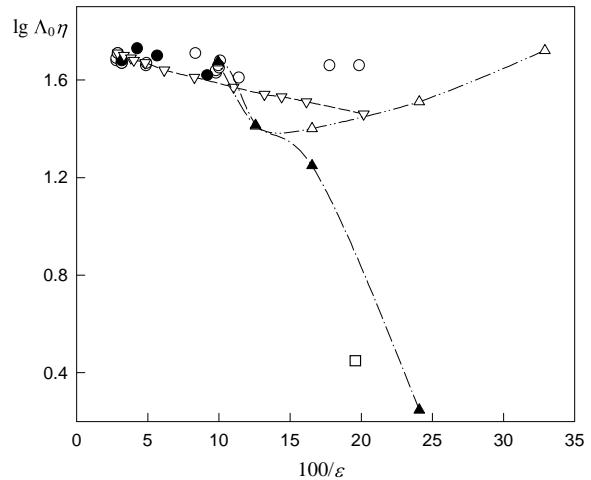
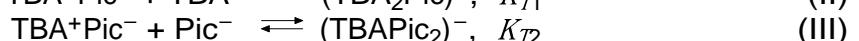


Рис.3. Зависимость  $\lg \Lambda_0 \eta$  от обратной диэлектрической проницаемости  $Bu_4N^+Pic^-$  в различных растворителях. Обозначения те же, что и на рис.2.

Вторая важная причина неоднозначности результатов – возможность образования в низкополярных средах частиц более сложного состава, чем ионные пары (ионных тройников), и учет этого в процедуре обработки данных:



Согласно теории Фуосса [48], «критическая» концентрация, когда уже нельзя не учитывать тройники, равна  $1.19 \cdot 10^{-14} (\epsilon T)^3$ . Для *n*-бутилацетата при 298 К эта концентрация

составляет  $4.2 \cdot 10^{-5}$  М. Поэтому мы повторили расчет параметров, используя только те экспериментальные точки, где образованием тройников еще можно пренебречь. Результаты расчета при этом хотя и отличаются, но не очень существенно (табл.2, вариант 1.4).

Далее мы предприняли попытку провести обработку данных с учетом образования ионных тройников, основываясь на программах, ранее разработанных одним из нас [53]. Учет еще двух равновесий (образование катионного и анионного тройников) намного усложняет процедуру расчета и увеличивает число оптимизируемых параметров. Расчет одновременно семи (или большего числа) параметров из одного набора данных с математической точки зрения является невозможным. Необходимо снизить число параметров расчета, зафиксировав значения некоторых из них на основании каких-либо допущений. При этом возможно большое количество различных вариантов расчета, результаты которых могут весьма сильно различаться. В нашем случае наблюдается как раз такая картина. Для примера в табл.2 (варианты 2.1–2.5) приведены некоторые из полученных нами результатов. При расчете фиксировались параметр расстояния  $R$  и числа переноса ионных тройников. Как видно из таблицы, в зависимости от варианта расчета значения параметров могут изменяться в очень широких пределах. Например, при определенной комбинации значений фиксированных параметров можно получить результаты ( $\Lambda_0$  и  $K_d$ ), близкие к результатам расчета без учета тройников, причем по любому из используемых вариантов (например, сходные результаты дают варианты 1.1 и 2.4, а также 1.3 и 2.3). Сделать обоснованный выбор в пользу того или иного вариантов при этом невозможно. Следует также отметить, что погрешности рассчитываемых параметров и дисперсия аппроксимации во всех случаях хуже (табл.2), чем при расчете без учета тройников.

В наших расчетах мы принимали, что константы равновесий (II) и (III) равны, что, в общем случае, может не выполняться. Так, шведские исследователи [54] делают из кондуктометрических данных вывод о том, что в растворах пикрата тетрапропиламмония в хлорбензоле существуют преимущественно анионные тройники. Как уже отмечалось, в нашем случае существует большое количество возможных вариантов расчета с самыми разнообразными результатами. Не следует ожидать, что учет возможности образования только одного из видов тройников сможет улучшить общую ситуацию с расчетом.

Таким образом, варьируя различные варианты расчета, можно получить весьма различные значения искомых параметров. Наиболее корректным в данной ситуации является, на наш взгляд, вариант трехпараметровой оптимизации с учетом только равновесия ассоциации ионов в ионные пары. Этот вариант, хотя и приводит к непривычно низким значениям  $\Lambda_0$  и  $K_d$ , характеризуется наименьшим значением дисперсии аппроксимации и наилучшим соответствием экспериментальных и расчетных значений молярной ЭП. Для более обоснованных выводов об ассоциации ионов в изучаемой системе одной только кондуктометрической информации недостаточно.

Таким образом, варьируя различные варианты расчета, можно получить весьма различные значения искомых параметров. Как показано выше, из одного и того же набора экспериментальных данных даже без учета возможности образования ионных тройников можно получить два ряда результатов: либо высокие  $\Lambda_0$  и высокие  $K_d$ , либо низкие  $\Lambda_0$  и низкие  $K_d$ . С математической точки зрения наиболее корректным в данной ситуации является вариант трехпараметровой оптимизации с учетом только равновесия ассоциации ионов в ионные пары. Этот вариант характеризуется наименьшим значением дисперсии аппроксимации и наилучшим соответствием экспериментальных и расчетных значений молярной ЭП. Соответствующие этому варианту значения  $\Lambda_0$  и  $K_d$  можно получить, как один из возможных результатов, и с учетом образования ионных тройников.

Полученное в рамках такого подхода значение предельной подвижности  $\Lambda_0$  является весьма низким (табл. 2). Хотя полуэмпирическое уравнение Шкодина – Меженного  $\Lambda_0\eta_0 = A \exp(-B\varepsilon^{-1})$  и получило теоретическое обоснование [4, с.165-170], однако столь сильное отклонение от постоянства чисел Писаржевского – Вальдена выходит за рамки прогнозируемого. С другой стороны, имеющиеся в литературе высокие значения  $\Lambda_0$  для ионов в растворителях с низкой  $\varepsilon$  получены не в результате обработки отдельного набора данных по зависимости  $\Lambda - c$ , а путем каких-либо оценок, как правило – экстраполяцией,

с привлечением данных по  $\Lambda_0$  в других растворителях. При этом в самом методе обработки закладывается высокое значение  $\Lambda_0$ . Если же провести обработку тех же экспериментальных данных методом, использованным нами, то значения  $\Lambda_0$  вновь получаются весьма низкие (рис. 3). Таким образом, для более обоснованных выводов о подвижности и ассоциации ионов в изучаемой системе, как и в других низкополярных растворителях, одной только кондуктометрической информации недостаточно.

В заключение следует упомянуть работу [14], в которой даже в воде для рассматриваемого электролита найдено достаточно высокое значение  $\lg K_A$  (3.15), примерно равное значению в метилизобутилкетоне (табл.3). Вероятно, в воде могут играть уже значительную роль гидрофобные взаимодействия между крупными органическими ионами.

### Литература

1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков: изд-во ХГУ, 1959. 958 с.
2. Мищенко К. П., Полторацкий Г. М. Вопросы термодинамики и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1968. 352 с.
3. Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
4. Фиалков Ю. Я. Растворитель как средство управления химическим процессом. Л.: Химия, 1990. 240 с.
5. Гаммет Л. Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций. М.: Мир, 1972. 535 с.
6. Мискиджьян С.П., Гарновский А.Д. Введение в современную теорию кислот и оснований. Киев: Вища школа, 1979. 152 с.
7. Курц А. Л. ЖВХО. 1984. Т.29. №5. С.50-60.
8. Демлов Э., Демлов З. Межфазный катализ. М.: Мир, 1987. 485 с.
9. Шахвердов Т.А. В кн. Возбужденные молекулы: кинетика превращений. Л.: Наука, 1982. 260 с. С.75-88; Зайцев А.К., Шустер Г.Б., Сломинский Ю.Л., Толмачев А.И. Хим. физика. 1994. Т.13. №6. С.74-82.
10. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей. Киев: Наукова думка, 1994. 232 с.
11. Кузнецов В.В. Усп. химии. 1986. Т.55. №9. С.1409-1433; Пилипенко А.Т., Тананайко М.М. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия, 1983. 224 с.
12. Шварц М. Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона. М.: Мир, 1971. 670 с. С.2048-2053; Ионы и ионные пары в органических реакциях. Ред. М. Шварц. М.: Мир, 1975. 424 с.
13. Chantooni M.K., Kolthoff I.M., Roland G. Austr. J. Chem. 1983. V.36. No.9. P.1753-1765.
14. Takeda Y., Matsumoto Y. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1987. V.60. No.7. P.2313-2317.
15. Chantooni M.K., Kolthoff I.M. J. Am. Chem. Soc. 1968. V.90. No.12. P.3005-3009; Фиалков Ю.Я., Дыннер Л.Л. Журн. общей химии. 1976. Т.48. Вып.2. С.253-256.
16. Набиуллин А.А., Машковский А.А., Одноков С.Е. Доклады АН СССР. 1987. Т.293. Вып.5. С.1182-1187.
17. Smagowski H. Polish Journal of Chemistry (Formerly Roczniki Chemii). 1990. V.64. No.1-6. P.175-181.
18. Карапетян Ю. А., Эйчис В. Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
19. Стадынь Я.П., Соловьев Ю.И. Павел Иванович (Пауль) Вальден. М.: Наука, 1988. 287 с.
20. Halban H., Ebert L. Z. phys. Chem. 1924. Bd. 112. Н. 5/6. S. 321-358; Kortum G., Andrussov K. Z. phys. Chem. N. F. 1960. Bd.25. Н.5/6. S.321-347.
21. Kendrick K.L., Gilkerson W.R. J. Solut. Chem. 1986. V.15. No.3. P.253-259.
22. Мчедлов-Петросян Н.О., Пальваль И.Н., Никифорова Е.М., Лебедь А.В. Вестник Харьковского национального университета. 2002. №549. Химия. Вып. 8(31). С.98-107.
23. Pocker Y., Cuila J. C. J. Am. Chem. Soc. 1989. V.111. P.4728-4735.
24. Вайсбергер А., Проксауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностранной литературы, 1958. 520 с.

25. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Журн. общ. химии. 1989. Т.59. Вып.7. С.1628-1633.
26. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Журн. общ. химии. 1990. Т.60. Вып.6. С.1213-1216.
27. Lee W.H., Wheaton R.J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1978. V.74. No.4. P.743-766.
28. Lee W.H., Wheaton R.J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. 1978. V.74. No.8. P.1456-1482.
29. Pethybridge A.D., Taba S.S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1980. V.76. No.9. P.368-376.
30. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей. Справочник. М.: Изд-во стандартов. 1972. 411 с.
31. Козаченко А.Г. Авт. ... канд. хим. наук. М., 1977. 23 с.
32. Evans D.F., Zawoyski C., Kay R.L. J. Phys. Chem. 1965. V.69. No.11. P.3878-3885.
33. French C.M., Muggleton D.F. J. Chem. Soc. 1957. P.2131
34. Hirsch E., Fuoss R.M. J. Am. Chem. Soc. 1960. V.82. No.5-6. P.1018-1022.
35. Coplan M.A., Fuoss R.M. J. Phys. Chem. 1964. V.68. No.5. P.1177-1180.
36. Kay R.L., Zawoyski C., Evans. D.F. J. Phys. Chem. 1965. V.69. No.12. P.4208.
37. Reynolds M.B., Kraus C.A. J. Am. Chem. Soc. 1948. V.70. P.1709-1713.
38. Juillard J., Kolthoff I.M. J. Phys. Chem. 1971. V.75. No.16. P.2496-2504.
39. Luder W.F., Kraus C.A.. J. Am. Chem. Soc. 1947. V.69. P.2481-2483.
40. Tucker L.M., Kraus C.A. J. Am. Chem. Soc. 1947. V.69. P.454-456.
41. Sawada K., Chigira F. J. Mol. Liq. 1995. V.65/66. P.265-268.
42. Stern K.H., Martell A.E. J. Am. Chem. Soc. 1955. V.77. P.1983-1986.
43. Accascina F., Swarts E.L., Mercier P.L., Kraus C.A. Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1953. V.39. No.9. P.917-923.
44. Flaherty P.H., Stern K.H. J. Am. Chem. Soc. 1957. V.80. P.1034-1038.
45. Moelwin-Hughes E. A. Z. Naturforschg, 1963. Bd.18a. S.202-205.
46. Roses M., Rived F., Bosch E. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1993. V.89. No.11. P.1723-1728.
47. Фиалков Ю.Я., Чумак В.Л. Журн. физ. химии. 1975. Т.49. №9. С.2412-2413.
48. Fuoss R. M., Accascina F. Electrolytic Conductance. New York – London: Interscience Publishers, 1959. 280 р.
49. Gilkerson W., Stamm R. J. Am. Chem. Soc. 1960. V.82. P.5295-5298.
50. Сухотин А. М. Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью. Л.: Госхимиздат, 1959. 96 с.
51. Подолянко В.А., Грицан Л.Д., Шкодин А.М. Деп. ВИНТИ 07.06.77 2254.
52. Werblan L., Suzdorf A., Lesinski J. Bull. Acad. Sci. Pol. Ser. Sci. Chim. 1980. V.28. No.9-10. P.627-642.
53. Калугин О.Н., Панченко В.Г. Журн. физич. химии. 2003. Т.77. №8. С.1461-1465.
54. Lindbak T., Beronius P. Acta Chem. Scand. 1980. A 34. No.10. P.709-715.

Поступила в редакцию 16 декабря 2002 г.

Kharkov University Bulletin. 2002. №573. Chemical Series. Issue 9(32). I.N.Palval, E.M.Nikiforova, A.V.Lebed, O.N.Kalugin, N.O.Mchedlov-Petrosyan. On the problem of dissociation of tetra-n-butylammonium picrate in organic solvents. Conductometry in n-butylacetate.

The data on equilibrium constants of tetra-n-butylammonium association with picrate, available in literature, as well as the limiting molar conductivities and Walden – Pisarzhevsky products of  $TBA^+$  $Pic^-$  in organic solvents of different nature are discussed. The experimental data on  $TBA^+$  $Pic^-$  conductivity in n-butylacetate at 298.15 K, obtained in the present study within the concentration range of the electrolyte from  $1.14 \times 10^{-5}$  to  $4.01 \times 10^{-3}$  M, were treated by using various models of equilibrium in solutions.