

УДК 541.8+546.137

РАСТВОРИМОСТЬ И СОЛЬВАТАЦИЯ ПЕРХЛОРАТА N-ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ В МЕТАНОЛЕ, АЦЕТОНЕ, УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ И ИХ СМЕСЯХ С ВОДОЙ

© 2003 С.Т.Гога, Н.О.Мчедлов-Петросян, А.А.Киреев*, П.В.Ефимов, Е.Н.Глазкова

Методом изотермического насыщения с гравиметрическим и спектрофотометрическим контролем концентрации насыщенных растворов определена растворимость перхлората N-цетилпиридина (ЦПП) в метаноле, ацетоне, уксусной кислоте и их смесях с водой во всем интервале составов при температуре 298.15 К. Кондуктометрическим методом определены константы диссоциации соли в смесях с высоким содержанием неводного компонента. Рассчитаны значения произведений растворимости и суммарных стандартных энергий Гиббса переноса ионов для изученных систем.

При изучении растворов электролитов в водно-органических растворителях важно выяснить закономерности взаимодействия ионов с отдельными компонентами смесей. Решение этой проблемы возможно при условии комплексного подхода, который учитывал бы термодинамические характеристики раствора и составляющих его веществ, специфику межчастичных взаимодействий в растворе, природу и строение частиц, образующих раствор, и основывался бы на количественных оценках энергетики межмолекулярных взаимодействий. В этой связи несомненный интерес представляет исследование взаимосвязи сольватации и процессов, сопровождающих образование раствора.

В данной работе изучены растворимость и термодинамика растворения перхлората N-цетилпиридина $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{ClO}_4^-$ (ЦПП) в метаноле, ацетоне, уксусной кислоте и их смесях с водой. Эти исследования являются продолжением работ по изучению растворимости перхлоратов щелочных металлов и тетраалкиламмония в ряде водно-органических растворителей [1–4]. В отличие от ранее изученных солей, ЦПП содержит большой и несимметричный гидрофобный катион $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+$, обладающий высокой поверхностной активностью. Известно [5], что для больших ионов существенный вклад в энергию сольватации вносит составляющая, связанная с образованием полости в растворителе; обычно ее принимают пропорциональной изменению поверхностного натяжения растворителя и площади поверхности иона. Поэтому в смешанных водно-органических растворителях по мере снижения поверхностного натяжения под влиянием органического компонента сольватация таких ионов должна заметно улучшаться, что, в свою очередь, будет способствовать растворению соли.

Экспериментальная часть

Перхлорат N-цетилпиридина синтезировали по обменной реакции из бромида или хлорида N-цетилпиридина, квалификации ч., и хлорной кислоты, квалификации х.ч., и трижды перекристаллизовывали из ацетона, а затем сушили до постоянной массы при температуре не выше 330 К.

Для приготовления смешанных растворителей применяли ацетон, метанол, уксусную кислоту, очищенные по известным методикам [6], и бидистиллированную деаэрированную воду.

Растворимость ЦПП определяли методом изотермического насыщения в условиях термостатирования при 298.15 К, как описано ранее [1,4]. Для каждого состава растворителя насыщение растворов проводили параллельно в восьми герметично закрытых пробирках. Концентрацию насыщенных растворов определяли взвешиванием сухого остатка высущенной пробы раствора, либо спектрофотометрическим методом. Спектры насыщенных растворов измеряли на приборе СФ-26 в условиях термостатирования в интервале длин волн от 220 до 300 нм в кюветах длиной 1 см против соответствующего растворителя. В качестве стандартных растворов (растворов сравнения) использовали растворы хлорида

* Академия пожарной безопасности Украины

N-цетилпиридиния в тех же растворителях. Относительная погрешность определения растворимости не превышала 3%.

Константы диссоциации ЦПП в метаноле, ацетоне, уксусной кислоте, а также в этих растворителях с небольшим содержанием воды, определяли кондуктометрическим методом по стандартной методике. Сопротивление растворов измеряли в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-3}$ моль/ дм³ в ячейках с платинированными электродами, используя мост переменного тока Р-5083.

Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные о растворимости ЦПП приведены в таблице 1. На их основе были рассчитаны значения произведения растворимости

$$K_{sp} = (s\alpha\gamma_{\pm}^s)^2, \quad (1)$$

где **s** — концентрация насыщенного раствора электролита или растворимость, α — степень диссоциации электролита в насыщенном растворе, γ_{\pm}^s — среднеионный коэффициент активности электролита при ионной силе насыщенного раствора.

В растворах, содержащих уксусную кислоту, ионную силу рассчитывали с учетом равновесия автопротолиза в растворителе [7].

Таблица 1. Значения **s**, pK_{sp} , γ_{\pm}^s и $-\sum \Delta G_{tr}^o$ в растворах ЦПП в водно-органических растворителях при 298.15 К

Состав растворителя, x_2	$s \cdot 10^3$, моль/ дм ³	γ_{\pm}^s	pK_{sp}	$-\sum \Delta G_{tr}^o$, кДж/ моль
Система вода – ацетон				
0.0	0.042	1.0	8.77	0.0
0.03	0.129	0.985	7.79	5.4
0.12	2.44	0.936	6.22	18.9
0.23	34.4	0.806	3.88	27.8
0.42	174	0.640	3.35	31.9
0.64	310	0.52	(3.2)	(32)
0.73	336	0.48	(3.2)	(32)
0.85	349	0.44	(3.2)	(32)
1.0	247	0.39	(3.5)	(30)
Система вода – метанол				
0.04	0.058	0.990	8.47	1.6
0.16	0.216	0.979	7.36	7.9
0.31	1.32	0.945	5.88	16.3
0.52	9.28	0.862	4.60	23.7
0.79	28.2	0.758	4.04	26.9
1.0	41.5	0.683	3.92	27.6
Система вода – уксусная кислота				
0.07	0.43	0.968	6.79	11.5
0.17	2.25	0.930	6.00	16.0
0.24	5.27	0.888	5.57	18.5
0.56	30.28	0.599	5.0	21.5
0.73	33.03	0.55	6.0	15.9
1.0	6.86	0.46	7.8	5.4

Значения α определяли из данных о константах ассоциации ЦПП, расчет которых для смесей вода-метанол и в ацетоне проводили по результатам кондуктометрических измерений (298.15) с использованием уравнения Ли-Уитона [8,9]. Значения термодинамической константы ассоциации ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+ + \text{ClO}_4^- \rightleftharpoons n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{ClO}_4^-$) K_{ass}^o (дм³/ моль), предельной молярной электрической проводимости Λ_o (См·см²·моль⁻¹), па-

раметра наибольшего сближения ионов в уравнении электрической проводимости R (нм) и α ЦПП составили соответственно: в метаноле 52 ± 5 ; 98.4 ± 0.4 ; 0.26 ± 0.02 и 0.43 ; в смеси вода-метанол (мольная доля метанола $x_2 = 0.8$) 46 ± 2 ; 79.3 ± 0.2 ; 0.21 ± 0.04 и 0.44 ; в ацетоне 221 ± 8 ; 178.0 ± 0.6 ; 0.70 ± 0.08 и 0.13 . В случае растворов ЦПП в смесях уксусной кислоты с водой обработку кондуктометрических данных проводили по методу Краусса-Брея [10]. Значения $\lg K_{ass}^o$ и α ЦПП составили: в уксусной кислоте 5.0 и 0.04 ; в смеси вода-уксусная кислота (мольная доля CH_3COOH $x_2 = 0.73$) 4.2 и 0.06 . Оценка констант диссоциации ЦПП в уксусной кислоте и ее смесях с водой проведена с относительной погрешностью 20% , доверительный интервал для pK при доверительной вероятности 0.95 составляет ± 0.1 .

Величины γ_{\pm}^S ЦПП в насыщенных растворах рассчитывали по уравнению Дебая–Хюкеля (второе приближение). Параметр наибольшего сближения ионов, входящий в это уравнение, оценивали из кондуктометрических данных. При математической обработке последних использовали метод многомерной нелинейной оптимизации.

Из значений K_{sp} ЦПП в воде и водно-органических растворителях были рассчитаны величины суммарной стандартной энергии Гиббса переноса $\sum \Delta G_{tr}^o$ ионов из воды в соответствующие растворители:

$$\sum \Delta G_{tr}^o = RT \ln(K_{sp}^{\text{H}_2\text{O}} / K_{sp}^M). \quad (2)$$

где $K_{sp}^{\text{H}_2\text{O}}$ и K_{sp}^M – произведения растворимости ЦПП в воде и растворителе M соответственно.

Значения γ_{\pm}^S , pK_{sp} и $\sum \Delta G_{tr}^o$ представлены в таблице 1. Состав растворителя выражен в мольных долях x_2 органического компонента. Так как в смесях вода-ацетон с $x_2 > 0.5$ растворимость ЦПП высокая и достигает 0.349 моль/дм 3 , а оценка α из кондуктометрических данных оказалась невозможной, то значения γ_{\pm}^S , pK_{sp} и $\sum \Delta G_{tr}^o$ в этих смесях следует рассматривать как оценочные, поэтому они приведены в скобках.

Растворимость ЦПП при добавлении органического растворителя возрастает в ряду $\text{CH}_3\text{OH} < \text{CH}_3\text{COOH} < (\text{CH}_3)_2\text{CO}$, причем растворимость в водно-метанольном растворителе изменяется монотонно на всем интервале составов смеси, тогда как в системах вода-ацетон и вода— CH_3COOH при высоком содержании органического растворителя растворимость ЦПП достигает максимального значения, затем несколько снижается при переходе к чистому ацетону и существенно снижается при переходе к уксусной кислоте в соответствующих системах. Увеличение растворимости ЦПП не может быть объяснено образованием мицеллярных растворов. Хотя известно, что в водной среде ионы $\text{H-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+$ в присутствии таких противоионов, как, например, ClO_3^- [11,12], Cl^- , Br^- [13,14] и $\text{o-HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2^-$ [15,16], формируют мицеллы различного строения, наши предварительные исследования не выявили мицеллообразования в растворах ЦПП, что можно объяснить значительной гидрофобностью ClO_4^- . Доказательством отсутствия мицелл в растворах ЦПП могут служить и весьма низкие значения растворимости.

Сопоставление данных о растворимости ЦПП в смесях воды с метанолом, ацетоном и уксусной кислотой и ранее изученных перхлоратов калия и тетраалкиламмония в этих же смешанных растворителях (рис.1) указывает на существенное различие в характере изменения растворимости, что, по нашему мнению, можно объяснить преимущественной сольватацией ионов $\text{H-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+$ молекулами органических растворителей. Это подтверждается и характером изменения $\sum \Delta G_{tr}^o$ от состава растворителя.

Как следует из зависимостей $\sum \Delta G_{tr}^o$ от состава смешанного растворителя, приведенных на рис.2, при добавлении к воде органических растворителей (до $x_2 = 0.5$) $\sum \Delta G_{tr}^o$ резко снижаются, а затем по мере увеличения содержания как метанола, так и ацетона изменения $\sum \Delta G_{tr}^o$ несущественны, в случае же CH_3COOH наблюдается значительное увеличение энергий Гиббса переноса. В целом такой вид зависимости $\sum \Delta G_{tr}^o$ от состава

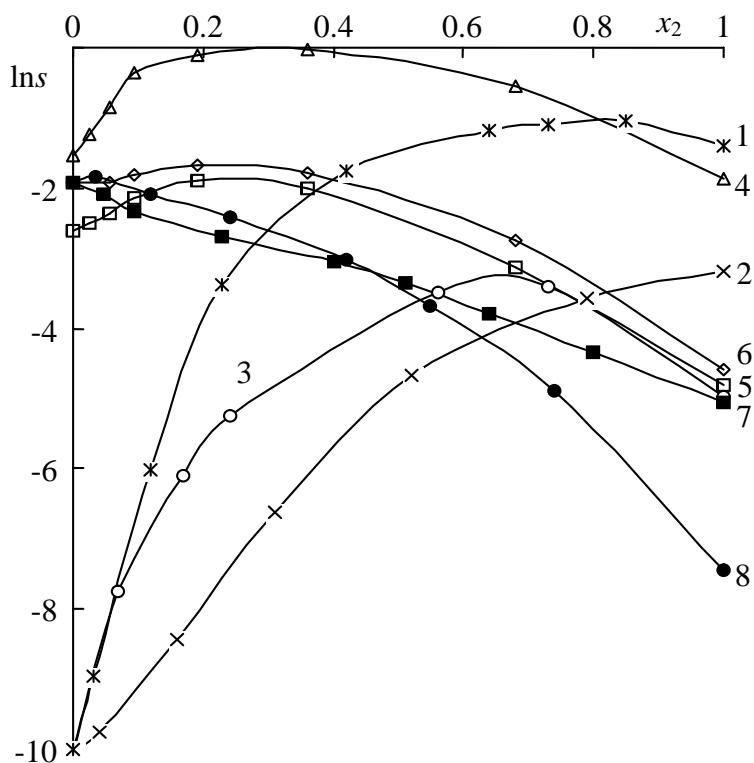


Рис.1. Зависимость $\ln s$ от состава смешанного растворителя для перхлоратов *N*-цетилпиридиния (1 – вода-ацетон; 2 – вода-метанол; 3 – вода-уксусная кислота), тетраэтиламмония (4 - вода-ацетон), тетраметиламмония (5 – вода-ацетон), калия (6 – вода-ацетон; 7 – вода-метанол; 8 – вода-уксусная кислота), $T = 298.15$ K.

растворителя характерен для систем, в которых имеет место гетеросольватация, т.е. катион лучше сольвирован одним компонентом растворителя, а анион – другим [1,3]. Учитывая особенности строения катиона и его дифильность, можно заключить, что введение органического растворителя в значительной мере способствует сольватации ионов $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+$ и в небольшой степени ухудшает сольватацию ClO_4^- . При высоком содержании органического растворителя как в системе вода-метанол, так и в системе вода-ацетон, вклады энергий сольватации катиона и аниона, очевидно, становятся близкими по абсолютным значениям.

Ярко выраженный экстремум на зависимостях $\ln s$ и $\sum \Delta G_{tr}^o$ перхлората *N*-цетилпиридиния от состава растворителя в смесях вода- CH_3COOH , по-видимому, можно объяснить ухудшением сольватации и $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+$, и ClO_4^- вследствие димеризации самой уксусной кислоты.

Различия растворимости ЦПП в чистых органических растворителях (в 5–6 раз в ряду $(\text{CH}_3)_2\text{CO} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3\text{COOH}$) связаны, по нашему мнению, со специфическими особенностями сольватации ионов ЦПП растворителями разной химической природы, строения и полярности.

Сравнение данных о растворимости и $\sum \Delta G_{tr}^o$ перхлоратов щелочных металлов и тетраалкиламмония (метил, этил, *n*-пропил, *n*-бутил) в системах вода-ацетон и вода-метанол [1–4,17] с результатами, полученными нами для ионов $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+$ и ClO_4^- (рис.1,2), обнаруживает различия в закономерностях изменения как растворимости, так и $\sum \Delta G_{tr}^o$ этих солей в разных областях состава смешанных растворителей. В частности, для перхлоратов щелочных металлов в интервале $0 < x_2 < 0.15$ $\sum \Delta G_{tr}^o \approx 0$, а далее во всей области составов значения $\sum \Delta G_{tr}^o$ возрастают, что соответствует ухудшению сольватации

ионов в смешанных растворителях по сравнению с водными растворами. Для перхлоратов тетраалкиламмония и ЦПП в области составов смешанного растворителя $0 < x_2 < 0.2$ отмечается уменьшение $\sum \Delta G_{tr}^o$, и чем больше катион, тем значительнее это снижение, а, следовательно, лучше сольватация. При $x_2 > 0.2$ сольватация перхлоратов тетраалкиламмония ухудшается, что проявляется в увеличении $\sum \Delta G_{tr}^o$ до положительных значений. При этих же условиях в случае ЦПП интервал состава смешанных растворителей, на

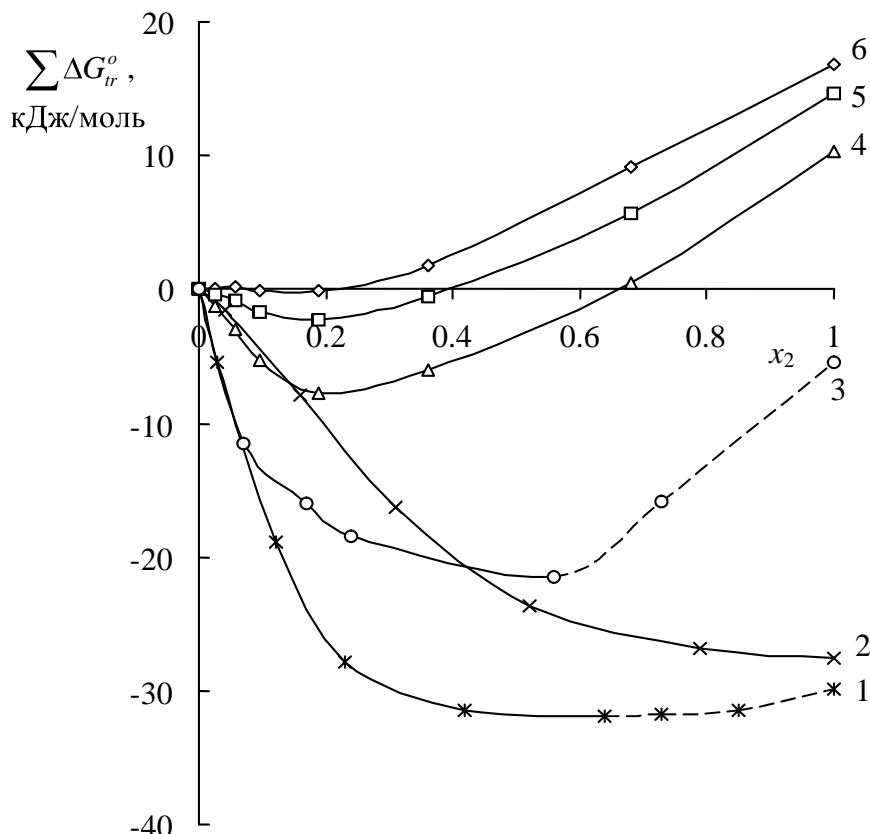


Рис.2. Зависимость $\sum \Delta G_{tr}^o$ от состава смешанного растворителя, $T = 298.15$ К: ЦПП (1 – вода-ацетон, 2 – вода-метанол, 3 – вода-уксусная кислота); перхлоратов тетраэтиламмония (4), тетраметиламмония (5) и калия (6) в смесях вода-ацетон.

котором отмечается снижение $\sum \Delta G_{tr}^o$, значительно шире, и, кроме того, значение $\sum \Delta G_{tr}^o$ отрицательно во всей области составов.

В предыдущих работах [2,4] различия в растворимости и $\sum \Delta G_{tr}^o$ в ряду перхлоратов тетраалкиламмония в водно-органических растворителях связывали, главным образом, с различием в энергии образования полости. Однако для одной и той же системы, например, вода-ацетон, когда вклад поверхностного натяжения растворителя в энергию образования полости одинаков для всех катионов при данном составе растворителя, значения энергии образования полости возрастают с увеличением радиуса катиона, и, как следствие, пересольватация катионов по мере увеличения их размера должна была бы затрудниться. Данные о растворимости ЦПП свидетельствуют об обратном. Очевидно, главной причиной отличий в закономерностях изменений $\sum \Delta G_{tr}^o$ перхлоратов тетраалкиламмония и ЦПП являются сольвофильтные эффекты. Как следует из теории растворимости Иzmайлова [10], увеличение растворимости солей, содержащих органические ионы, при переходе от воды к органическим растворителям обусловлено взаимодействием органиче-

ских растворителей с неполярными радикалами ионов; эти взаимодействия усиливаются с увеличением размера радикалов.

Таким образом можно сделать вывод, что закономерности изменения свойств изученных растворов ЦПП с изменением состава растворителя в значительной мере определяются особенностями природы и строения иона $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+$, а также характером его сольватации в этих растворителях.

Благодарность. Авторы благодарят доцента кафедры неорганической химии и методики преподавания химии О.Н. Калугина за предоставление программ по обработке кондуктометрических данных.

Литература

1. Киреев А.А., Пак Т.Г., Безуглый В.Д. Журн. общей химии. 1997. Т. 67. № 4. С. 575-578.
2. Киреев А.А., Пак Т.Г., Безуглый В.Д. Журн. неорг. химии. 1998. Т. 43. № 10. С. 1618-1622.
3. Пак Т.Г., Киреев А.А., Ефимов П.В., Безуглый В.Д. Журн. общей химии. 2000. Т. 70. № 4. С. 543-547.
4. Киреев А.А., Халанская Э.П., Гончаренко О.Е., Безуглый В.Д. Журн. общей химии. 1990. Т. 60. № 7. С. 1475-1480.
5. Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. М.: Химия, 1989. С. 54-55.
6. Вайсбергер А., Проксаэр Э., Ридик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: ИЛ, 1958. 508 с.
7. Александров В.В. Кислотность неводных растворов. Харьков. Изд-во Вища школа, 1981. 152 с.
8. Lee W.H., Wheaton R.J. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V.74. No 8. P. 1456-1482.
9. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Журн. общей химии. 1989. Т. 59. № 7. С. 1633-1638.
10. Измайлова Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.
11. Kern F., Lemarechal P., Candau S.J., Cates M.E. Langmuir. 1992. V. 8. No 2. P. 437-440.
12. Candau S.J., Khatory A., Lequeux F., Kern F. J. de Phys. IV. 1993. V. 3. P. 197-209.
13. Hoffman H., Rehage H., Schorr W., Thurn. H. "Surfactants in Solution". Ed. Mittal Plenum Press. N.Y. 1984. V. 1. P. 425-454.
14. Hoffman H., Lobl H., Rehage H., Wunderlich I. Tenside Detergents. 1985. V. 22. No 6. P. 290-298.
15. Magid L.J. J. Phys. Chem. 1998. V. 102. No 21. P. 4064-4074.
16. Гога С.Т., Мchedлов-Петросян Н.О., Глазкова Е.Н. Вестник Харьковского университета. 2002. Химия. № 549. С. 158-163.
17. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов. Справочник. Под ред. Г.М.Полторацкого. Л.: Химия, 1984, 590 с.

Поступила в редакцию 8 сентября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). S.T.Goga, N.O.Mchedlov-Petrosyan, A.A.Kireev, P.V. Efimov, E.N.Glazkova. The solubility and solvation of *N*-cetylpyridinium perchlorate in methanol, acetone, acetic acid and their mixtures with water.

The solubility products and Gibbs energies of transfer of *N*-cetylpyridinium perchlorate (CPP) ions from water to methanol, acetone, acetic acid and their mixtures with water are determined from solubility measurements at 298.15 K. Dissociation constants of CPP in these solvents are obtained from electrical conductivity data. The influence of solvent components as well as the ions nature on the thermodynamic properties have been analyzed.