

УДК 541.135

## **АССОЦИАЦИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ ПЕРХЛОРАТОВ НАТРИЯ И ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ В ИЗОБУТАНОЛЕ И СМЕСЯХ ИЗОБУТАНОЛА С НЕБОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ВОДЫ**

© 2006 **Е. М. Никифорова, Е. В. Сорока, А. В. Лебедь**

На основании кондуктометрических данных рассчитаны константы ассоциации и предельные молярные электропроводности перхлоратов натрия и тетрабутиламмония в изобутаноле и смесях изобутанола с водой с содержанием воды 5 и 10 %. Для оценки специфических взаимодействий рассчитаны некулоновские короткодействующие составляющие парного межмолекулярного потенциала.

Несмотря на значительный прогресс в описании межчастичных взаимодействий в растворах электролитов, анализ экспериментальных данных по-прежнему в большинстве случаев базируется на простой модели "сфера в континууме" с учетом лишь электростатических взаимодействий. Например, для величин констант ионной ассоциации принимается, что  $\lg K_A$  линейно зависит от обратной диэлектрической проницаемости ( $1/\epsilon$ ) [1]. Однако анализ обширного массива литературных данных показывает, что подобная линейность строго никогда не соблюдается, а существует лишь общая тенденция усиления ассоциации с уменьшением  $\epsilon$  растворителя. Особенно заметные отклонения от указанной выше линейной зависимости характерны для смешанных растворителей.

В связи с этим представляет интерес выяснение особенностей ассоциации ионов в различных растворителях с близкими значениями диэлектрических проницаемостей (ДП). Целью данной работы является изучение влияния сольватации на ассоциацию ионов в растворах перхлоратов натрия ( $\text{NaClO}_4$ ) и тетрабутиламмония ( $\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ ) в 2-метилпропан-1-оле (далее в тексте – изобутанол), а также смесях изобутанола с водой с содержанием воды 5 и 10 % масс. Катионы натрия и тетрабутиламмония существенно отличаются по своим размерам, строению и сольватируемости. Катион натрия хорошо сольватирован в протонных растворителях, и особенно – в воде, тогда как большой гидрофобный катион тетрабутиламмония принято считать слабо сольватированным.

Выбор изобутанола и смешанных спирто-водных растворителей для исследования обусловлен тем обстоятельством, что диэлектрические проницаемости (ДП) как чистого спирта, так и смесей изобутанола с водой очень близки (см. далее в таблице).

Исследование проведено кондуктометрическим методом при 298 К.

### **Экспериментальная часть**

Перхлорат натрия перед проведением анализа очищали трехкратной перекристаллизацией из воды с последующей сушкой под вакуумом в течение недели при температуре 70-90 °С. Перхлорат тетрабутиламмония получали по реакции обмена между перхлоратом натрия и гидроксидом тетрабутиламмония. Очистку проводили путем трехкратной перекристаллизации из ацетона с последующей сушкой под вакуумом.

Изобутанол подвергали очистке по стандартным методикам [2]. Воду использовали бидистиллированную.

Для измерения электрического сопротивления растворов применяли автоматический цифровой мост переменного тока Р5058. Методика кондуктометрического эксперимента описана в [3]. Из измеренных значений сопротивления исследуемых растворов были вычислены значения удельной ( $\kappa$ ) и молярной ( $\lambda$ ) электрической проводимости (ЭП) по соотношениям  $\kappa=B/R$  и  $\lambda=\kappa \cdot 1000/c$ , где  $B$  – постоянная кондуктометрической ячейки,  $R$  – сопротивление растворов. При расчете учитывалась поправка на электропроводность соответствующего растворителя. Погрешность определения значений молярной электропроводности составляет 0,5 – 1%.

### **Обработка данных и обсуждение результатов**

Обработку кондуктометрических данных проводили с использованием нелинейного метода наименьших квадратов. Методика обработки данных описана в [4, 5]. В качестве теоретическо-

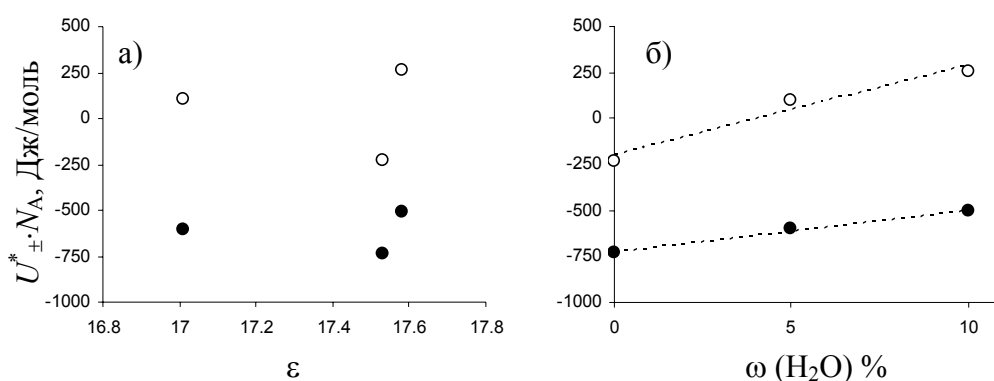
го уравнения для молярной ЭП использовали уравнение Ли-Уитона [6], коэффициенты активности рассчитывали по второму приближению Дебая-Хюккеля [7]. Были рассчитаны предельные молярные ЭП ( $\lambda_0$ ), константы ассоциации и расстояния наибольшего сближения ионов ( $a$ ). Полученные данные приведены в таблице.

**Таблица 1.** Результаты обработки кондуктометрических данных – константы ассоциации, предельные молярные ЭП и расстояния наибольшего сближения ионов

Растворитель, (ДП)	$Vu_4NClO_4$			$NaClO_4$		
	$\lg K_A$	$\lambda_0$ , См·см <sup>2</sup> /моль	$a$ , нм	$\lg K_A$	$\lambda_0$ , См·см <sup>2</sup> /моль	$a$ , нм
изобутанол, (17.53)	3.38±0.02	13.9±0.2	2.05	3.35±0.02	13.5±0.2	0.84
изобутанол (95 %) – вода (5%), (17.01)	3.18±0.01	18.0±0.1	1.72	2.83±0.01	18.2±0.1	1.35
изобутанол (90 %) – вода (10%), (17.58)	2.92±0.01	20.0±0.1	2.15	2.48±0.02	19.9±0.1	1.54

Как видно из представленных результатов, величины  $\lg K_A$  закономерно уменьшаются с увеличением содержания воды в спирте, несмотря на очень близкие значения ДП всех растворителей. Для перхлората натрия это изменение выражено сильнее, поскольку катион натрия сольватруется лучше, чем катион тетрабутиламмония. Очевидно, что в этом случае решающее влияние на величину константы ассоциации оказывает не электростатическое, а специфическое взаимодействие. Для оценки специфических взаимодействий в первой сольватной оболочке ионов мы из экспериментальных данных по  $K_A$  рассчитали короткодействующую некулоновскую составляющую  $U_{\pm}^*$  парного межионного потенциала в рамках модели Расая-Фридмана [8]; теоретическое выражение для "кулоновской" константы ассоциации использовали по Эбеллингу [9].

На рис.1 представлены для сопоставления зависимости полученных величин  $U_{\pm}^*$  ( $N_A$  – число Авогадро) от (а) ДП и от (б) содержания воды в растворителе. Как видно из рисунка, в первом случае какая-либо закономерность не просматривается, в то время как во втором случае налицо систематическое изменение величины короткодействующей некулоновской части потенциала  $U_{\pm}^*$ .



**Рис. 1.** Зависимость некулоновской составляющей парного межионного потенциала  $U_{\pm}^*$  для  $NaClO_4$  (○) и  $Vu_4NClO_4$  (●) от а) диэлектрической проницаемости; б) содержания воды в растворителе.

Положительное значение величины  $U_{\pm}^*$  соответствует тому, что специфические взаимодействия в сольватных оболочках ионов ослабляют ассоциацию, отрицательное – усиливают. Как видно из рисунка, для перхлората натрия величина  $U_{\pm}^*$  в чистом спирте имеет небольшое отри-

цательное значение, а при добавлении воды становится положительной и увеличивается с увеличением содержания воды. Мы полагаем, что такой ход изменения величины  $U_{\pm}^*$  связан прежде всего с усилением сольватации катиона натрия при увеличении содержания воды в смешанном растворителе, а возможно, и с преимущественной сольватацией катиона молекулами воды. Для перхлората тетрабутиламмония величины  $U_{\pm}^*$  также увеличиваются при увеличении содержания воды в растворителе, но все время остаются отрицательными. По всей видимости, здесь сказывается гидрофобный характер катиона тетрабутиламмония.

Необходимо также отметить, что подобная показанной на рис.1 ситуация наблюдается и для величины  $\lg K_A$ , и для произведения Вальдена-Писаржевского  $\lambda_0\eta$ . Для этих величин также не обнаруживается какой-либо зависимости от ДП, но проявляется закономерный ход изменения этих величин от содержания воды в смешанном растворителе.

#### Литература

1. E. A. Moelwin-Hughes // Z. Naturforsch. – 1963.- Bd.18a.- S.202-205.
2. Органические растворители /А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс.- М.: Изд-во ИЛ, 1958.- 518 с.
3. И.Н. Пальваль, Е.М. Никифорова, А.В. Лебедь, О.Н. Калугин, Н.О. Мчедлов-Петросян // Вест. Харьк. ун-та.Химия.- 2002. - №573, Вып. 9(32).- С.162-172.
4. О.Н. Калугин, И.Н. Вьюнник // Ж. общ. химии.- 1989.- Т.59.- №7.- С.1628-1633.
5. A.V. Lebed, O.N. Kalugin, I.N. Vyunnik // J. Chem. Soc. Farad. Trans.- 1998.- V.94.- N15.- P.2097-2101.
6. W.H. Lee, R.J. Wheaton // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.- 1978.- V.74.- N 4.- P.743-766.
7. Н.А. Измайлов Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та.- 1959.- 958с.
8. J.C. Rasaiah, H.L. Friedman // J. Phys Chem.- 1968.- V.72.- N 9.- P.3352-3354.
9. W. Ebeling // Z. phys. Chem.- 1968.- Bd.238.- H.5/6.- S.400-402.

*Поступила в редакцию 5 августа 2006 г.*

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). E. M. Nikiforova, E. V. Soroka, A. V. Lebed. Ionic association in solutions of sodium and tetrabutylammonium perchlorates in isobutanol and mixtures with low water content.

Association constants and limiting molar conductivities were calculated from conductance data for sodium and tetrabutylammonium perchlorates in isobutanol and isobutanol-water mixtures with water content 5 and 10%. The non-coulombic short-range parts of the pair interionic potential were calculated for the estimation of specific interactions.