

УДК 541.13 + 541.8

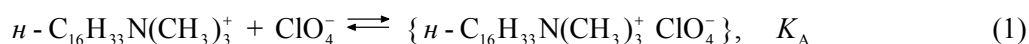
## ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ В СМЕСЯХ ПРОПАН-2-ОЛ – ВОДА. АССОЦИАЦИЯ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ

© 2007 Гога С.Т., Панченко В.Г., Глазкова Е.Н., Мчедлов-Петросян Н.О.

В смесях воды с пропан-2-олом с мольной долей спирта  $x_2 = 0.3, 0.5, 0.7$  и чистом спирте определены константы ассоциации ионов  $n$ - $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$  с ионами  $ClO_4^-$  при помощи кондуктометрического метода в интервале температур 278.15 – 318.15 К.

Для углубления представлений о растворах электролитов в водно-органических растворителях представляет интерес исследование особенностей взаимодействия ионов как с молекулами компонентов растворителя, так и между собой, поскольку как сольватация, так и ионная ассоциация определяют, в конечном итоге, свойства растворов.

Данная работа является составной частью изучения термодинамики растворения и сольватации перхлоратов поверхностно-активных катионов [1, 2] и посвящена политермическому кондуктометрическому исследованию ассоциации катиона цетилтриметиламмония с перхлорат-ионом



в системе пропан-2-ол – вода с мольной долей спирта  $x_2 = 0.3, 0.5, 0.7$ , а также в чистом спирте. Температура варьировалась в интервале от 278.15 до 318.15 К, с шагом 10 К.

### Экспериментальная часть

Препарат перхлората цетилтриметиламмония (ЦТАП) синтезировали по обменной реакции из бромида цетилтриметиламмония (квалификации ч.) и хлорной кислоты (квалификации х. ч.), с последующей трехкратной перекристаллизацией из ацетона. Полученную соль сушили до постоянной массы при температуре не выше 330 К.

Растворы для измерения их сопротивления готовили весовым методом. Для расчета молярной концентрации (моль·дм<sup>-3</sup>), использовали справочные данные о плотности указанных растворителей [3].

Сопротивление растворов измеряли с помощью моста переменного тока Р-5083 на частоте 1000 Гц. Для измерений использовали ячейку с платиновыми платинированными электродами, предварительно прокалиброванную по серии водных растворов KCl с концентрацией от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  моль·дм<sup>-3</sup>. Измерения сопротивления растворов ЦТАП в неводных средах проводили при концентрациях  $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup> (верхний предел диапазона определялся растворимостью соли) в водном термостате; температура поддерживалась постоянной с точностью  $\pm 0.05$  К.

По значениям сопротивления растворов рассчитывали величины удельной и молярной ( $\Lambda$ ) электрической проводимости. При расчетах учитывали поправку на проводимость растворителя. Точность определения значений  $\Lambda$  составляла от 0.2 до 0.8 %, в зависимости от температуры. Необходимые для расчетов данные о вязкости, плотности и диэлектрической проницаемости изученных систем взяты из литературы [3-5].

Некоторые примеры фореограмм представлены на рисунке 1.

### Результаты и обсуждение

Для расчета значений предельных молярных электрических проводимостей ( $\Lambda_0$ ) и константы ассоциации ( $K_A$ ) использовали совокупный метод обработки кондуктометрических данных [6]. В этом методе концентрационная зависимость  $\Lambda$  аппроксимируется уравнением Ли – Уитона [7]. Методика расчета подробно изложена в работе [6]. Нами был использован вариант

расчета, когда параметр расстояния наибольшего сближения ионов,  $a$ , принимается равным некоторому фиксированному физически разумному значению. В нашем случае параметр  $a$  задавался в виде

$$a = r_+ + r_- + d_s,$$

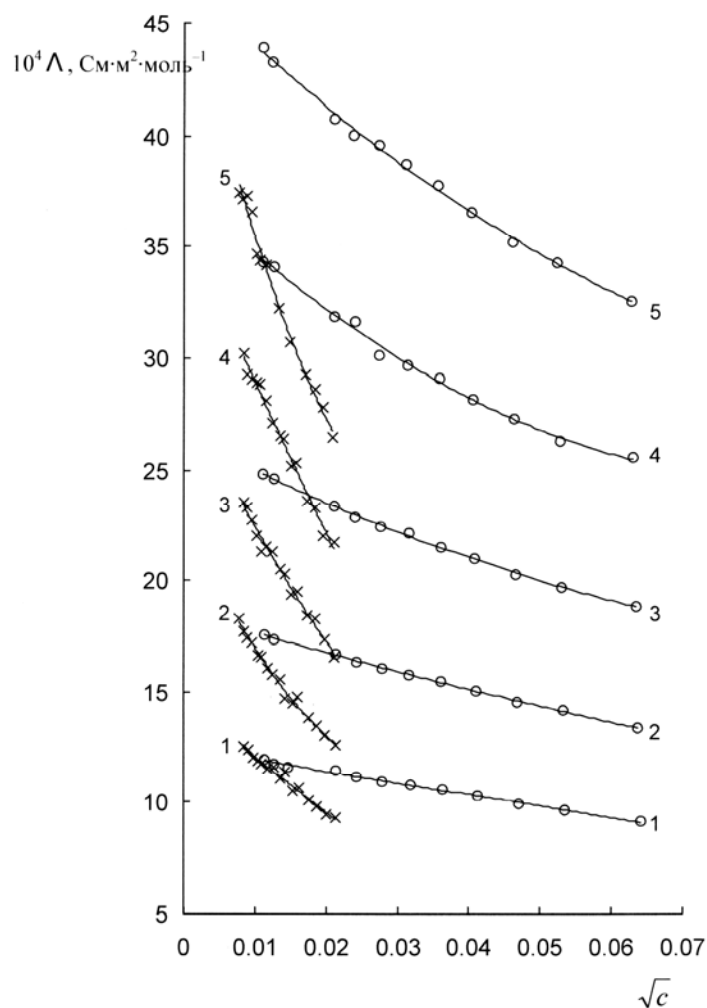
где  $r_+$  и  $r_-$  – радиус катиона и аниона соответственно;  $d_s$  – диаметр молекулы растворителя.

Радиус перхлорат-иона принимали равным 0.24 нм [8]. Параметр  $r_+$  катиона цетилтриметиламмония (0.46 нм) рассчитан из мольного объема [9].

Величину  $d_s$  определяли из соотношения

$$d_s = 2 \left( \frac{3 \sum M_i x_i}{4 \pi N_A \rho} \right)^{1/3},$$

где  $M_i$ ,  $x_i$  – молярные массы и мольные доли компонентов растворителя, соответственно,  $\rho$  – плотность растворителя.



**Рис. 1.** Зависимость молярной электрической проводимости растворов ЦТАП в пропан-2-оле (×) и в его смеси с водой,  $x_2=0.5$  (○) при  $T$ , К = 278.15 (1), 288.15 (2), 298.15 (3), 308.15 (4), и 308.15 (5) от корня квадратного из концентрации, выраженной в моль·дм<sup>-3</sup>.

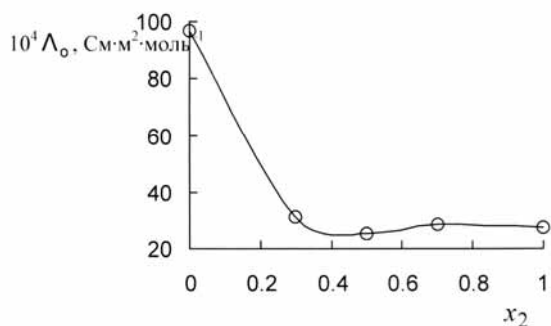
Затем рассчитывали значения  $\Lambda_0$  и  $K_A$ , которые представлены в таблице 1; там же приведены значения чисел Писаржевского – Вальдена,  $\Lambda_0 \eta_0$ . Доверительные интервалы рассчитаны с доверительной вероятностью 0.95, число степеней свободы в среднем 12.

Значения  $\Lambda_0$  монотонно увеличиваются с повышением температуры при всех составах растворителя. Пример зависимости  $\Lambda_0$  от  $x_2$  приведен на рисунке 2. По данным работы [10] значение  $\Lambda_0$  в воде составляет  $96.9 \cdot 10^{-4} \text{См} \cdot \text{м}^2 \times \text{моль}^{-1}$ . Кондуктометрические исследования в водных растворах нами не проводились в связи с низким значением растворимости ЦТАП:  $(3.3 \pm 0.3) \times 10^{-5} \text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  (298.15 К) – по нашим данным [11],  $(2.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-5} \text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$  (298.15 К) – по данным работы [10].

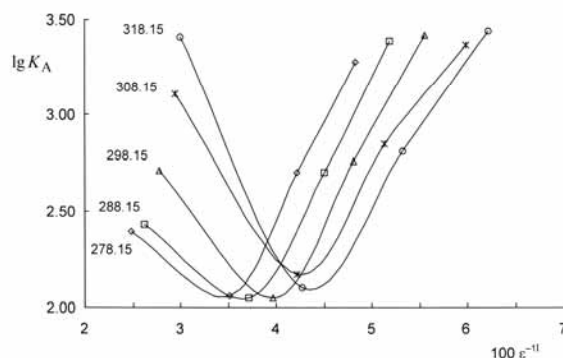
В водном растворе мицеллы, очевидно, не образуются, так как перхлорат-ион слишком гидрофобен. Это подтверждается кондуктометрическими исследованиями водных растворов ЦТАП [10]. А в смесях воды с пропан-2-олом экспериментальные фореограммы (рис. 1) удачно описываются моделью взаимодействия 1:1.

**Таблица 1.** Значения предельных молярных электрических проводимостей ( $10^4 \Lambda_o$ ,  $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ), чисел Писаржевского – Вальдена ( $10^6 \Lambda_o \eta_o$ ,  $\text{См}\cdot\text{Н}\cdot\text{с}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) и логарифмов констант катион-анионной ассоциации ( $K_A$  – в шкале  $\text{моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ ) в растворах ЦТАП.

$x_2$		$T, \text{K}$				
		278.15	288.15	298.15	308.15	318.15
0.3	$\epsilon$	40.3	38.2	36.0	34.0	33.4
	$\Lambda_o$	$14.0 \pm 0.1$	$20.9 \pm 0.5$	$31.5 \pm 0.5$	$50 \pm 4$	$71 \pm 2$
	$\Lambda_o \eta_o$	9.18	8.59	8.20	8.70	9.30
	$\lg K_A$	$2.39 \pm 0.02$	$2.43 \pm 0.08$	$2.71 \pm 0.05$	$3.11 \pm 0.17$	$3.41 \pm 0.07$
0.5	$\epsilon$	28.5	26.9	25.2	23.7	23.4
	$\Lambda_o$	$12.41 \pm 0.04$	$18.13 \pm 0.04$	$25.35 \pm 0.09$	$35.09 \pm 0.13$	$44.76 \pm 0.16$
	$\Lambda_o \eta_o$	9.13	8.71	7.96	7.52	7.07
	$\lg K_A$	$2.06 \pm 0.02$	$2.05 \pm 0.01$	$2.05 \pm 0.02$	$2.17 \pm 0.02$	$2.10 \pm 0.02$
0.7	$\epsilon$	23.7	22.2	20.8	19.5	18.8
	$\Lambda_o$	$14.5 \pm 0.3$	$20.9 \pm 0.3$	$28.8 \pm 0.3$	$40.0 \pm 0.4$	$49.8 \pm 1.0$
	$\Lambda_o \eta_o$	8.62	8.74	8.39	8.17	7.39
	$\lg K_A$	$2.70 \pm 0.06$	$2.70 \pm 0.04$	$2.76 \pm 0.04$	$2.85 \pm 0.04$	$2.81 \pm 0.06$
1	$\epsilon$	20.7	19.3	18.0	16.7	16.1
	$\Lambda_o$	$14.25 \pm 0.07$	$20.71 \pm 0.11$	$27.78 \pm 0.15$	$35.2 \pm 0.2$	$44.4 \pm 0.4$
	$\Lambda_o \eta_o$	5.58	5.92	5.81	5.47	5.24
	$\lg K_A$	$3.28 \pm 0.01$	$3.39 \pm 0.01$	$3.42 \pm 0.01$	$3.37 \pm 0.01$	$3.44 \pm 0.01$



**Рис. 2.** Зависимость предельной молярной электрической проводимости ЦТАП в смесях воды с пропан-2-олом от состава при 298.15 К.



**Рис. 3.** Зависимость  $\lg K_A$  ЦТАП от обратной диэлектрической проницаемости в системе вода–пропан-2-ол; значения температуры указаны на графике.

Числа Писаржевского – Вальдена, отражающие характер взаимодействия движущихся ионов с молекулярным окружением, с повышением температуры в исследованных системах изменяются незначительно (наибольшие изменения эта величина претерпевает в смесях с высоким содержанием воды). Очевидно, это свидетельствует о преимущественно дисперсионных (практически не зависящих от температуры) взаимодействиях ионов ЦТАП с молекулами растворителя. При этом особенно значительного вклада дисперсионных взаимодействий следует ожидать для иона  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ , содержащего большой углеводородный радикал.

Характер изменения  $\Lambda_o \eta_o$  с увеличением концентрации спирта в целом такой же, как в случае  $\Lambda_o$ , и только при 278.15 К отмечается монотонное снижение чисел Писаржевского – Валь-

дена. Вместе с тем, на зависимости вязкости смешанного растворителя от его состава отмечается максимум при  $x_2 = 0.5$  [3]. Очевидно, изменение чисел Писаржевского – Вальдена с составом растворителя отражает не только влияние изменения вязкости, но и особенности селективной сольватации ионов (гетеросольватации) [1, 12].

Влияние температуры на  $K_A$  в большей степени проявляется в случае растворов с высоким содержанием воды ( $x_2 = 0.3$ ). В этой области катион-анионная ассоциация существенно эндотермична, что может быть обусловлено десольватацией ионов в ходе ассоциации. В остальных случаях влияние температуры на  $K_A$  несущественно.

Особо следует отметить, что с увеличением содержания пропан-2-ола в смешанном растворителе до  $x_2 = 0.5$  при всех температурах наблюдается снижение  $K_A$ , а при дальнейшем росте концентрации спирта константа ассоциации увеличивается. Зависимость  $\lg K_A$  от обратной диэлектрической проницаемости приведена на рисунке 3. Такой характер функции не может быть объяснен изменением одних только диэлектрических свойств растворителя, и, очевидно, также является следствием гетеросольватации. Минимум на зависимости  $\lg K_A$  от  $x_2$  или  $\varepsilon^{-1}$  соответствует области максимальной сольватации катиона цетилтриметиламмония.

Полученные данные будут использованы для расчета равновесного состава насыщенных растворов ЦТАП в смесях воды с пропан-2-олом и последующего вычисления термодинамических функций переноса ионов из воды в смешанные растворители.

### Литература

1. Гога С.Т., Мchedlov-Петросян Н.О., Киреев А.А., Ефимов П.В. Глазкова Е.Н. Вестник ХНУ. Химия. № 596. 2003. С. 125-130.
2. Goga S.T., Glazkova E.N., Panchenko V.G., Mchedlov-Petrossyan N.O. International conference "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials (MPC'07)". Abstracts. Kharkiv. 2007. P. 212-214.
3. Фраж Селех Эддин. Объемные и поверхностные свойства растворов карбоновых кислот в водно-органических растворителях. Дисс... канд. хим. наук. Харьков. 1993. 285 с.
4. Akerlöf G. J. Amer. Chem. Soc. 1937. V. 54. No. 11. P. 4125-4139.
5. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Часть II. Иваново: Институт химии неводных растворов АН СССР. 1988. 412 с.
6. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. ЖОХ. 1989. Т. 59. № 7. С. 1633-1638.
7. Lee W.H., Wheaton R.J. J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V.74. No. 8. P. 1456-1482.
8. Сафонова Л.П., Пацация Б.К., Колкер А.М. ЖФХ. 1992. Т. 66. № 8. С. 2201-2208.
9. Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ. С.-П.: Химия, 1992. 279 с.
10. Gamboa I., Rios H., Barraza R., Sanhueza P. J. Colloid Interface Sci. 1992. V. 152. No. 1. P. 230-236.
11. Гога С.Т., Ермолаева Ю.В., Глазкова Е.Н. Съома Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії". Київ. 2006. С. 157.
12. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. М.: Химия. 1976. 575 с.

*Поступила в редакцию 15 сентября 2007 г.*

Kharkov University Bulletin. 2007. №770. Chemical Series. Issue 15(38). S. T. Goga, V. G. Panchenko, E. N. Glazkova, N. O. Mchedlov-Petrossyan. Electrical conductance of cetyltrimethylammonium perchlorate in propan-2-ol – water mixtures. Association and transport properties of ions.

The equilibrium constants of association of  $n - C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+$  cations with  $ClO_4^-$  anions,  $K_A$ , and limiting molar conductivities were determined in mixtures of water with propan-2-ol within the temperature range of 278.15–318.15 K.