

УДК 541.135

**ПРОВОДИМОСТЬ И КОНСТАНТЫ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ ПЕРХЛОРАТОВ
ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ, ТЕТРА-*n*-ПЕНТИЛАММОНИЯ
И *N*-ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ В АЦЕТОНЕ ПРИ 298.15 К**

© 2010 С. Т. Гога

Методом электропроводности изучена проводимость и ионная ассоциация в растворах трех четвертичных аммониевых солей: перхлоратов цетилтриметиламмония (ЦТАП), тетра-*n*-пентиламмония (ТПАП) и *N*-цетилпиридиния (ЦПП) в ацетоне при 298.15 К.

Ключевые слова: четвертичные аммониевые перхлораты, ацетон, кондуктометрия, константа ионной ассоциации, предельная молярная электрическая проводимость.

Данная работа является составной частью исследования термодинамики растворения и сольватации перхлоратов поверхностно-активных катионов в неводных и смешанных растворителях [1-6] и посвящена кондуктометрическому исследованию ассоциации ионов цетилтриметиламмония (ЦТА⁺), тетра-*n*-пентиламмония (ТПА⁺) и *N*-цетилпиридиния (ЦП⁺) с перхлорат-ионом в ацетоне при 298.15 К:



где $R^+ = \text{ЦТА}^+, \text{ТПА}^+, \text{ЦП}^+$.

Препараты четвертичных аммониевых перхлоратов получали как описано ранее [6].

Ацетон квалификации ч.д.а. обрабатывали перманганатом калия квалификации ч.д.а. и оставляли на несколько дней, добавляя перманганат калия по мере обесцвечивания раствора, до тех пор пока характерное окрашивание не оставалось постоянным. Ацетон перегоняли, собирая среднюю фракцию. Далее ацетон оставляли над свежепрокаленным сульфатом магния квалификации ч.д.а. на две недели. После

этого ацетон дважды перегоняли, собирая среднюю фракцию. Содержание воды в ацетоне, определенное потенциометрическим титрованием по методу К. Фишера составило 0.02 массовых процента.

Хлорид калия квалификации ч.д.а. семь раз перекристаллизовывали из бидистиллированной воды, осаждая ацетоном, и сушили под вакуумом (5–10 мм рт. ст.) при температуре 373–353 К до постоянной массы.

Электрические проводимости растворов измеряли в ячейках из молибденового стекла с платинированными платиновыми электродами при помощи прибора LCR Meter GW Instek LCR-817 на частоте 1000 Гц. Градуировка ячеек проводилась по водным растворам хлорида калия в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³.

Величины удельной и молярной (Λ) электрической проводимости рассчитывали из значений сопро-

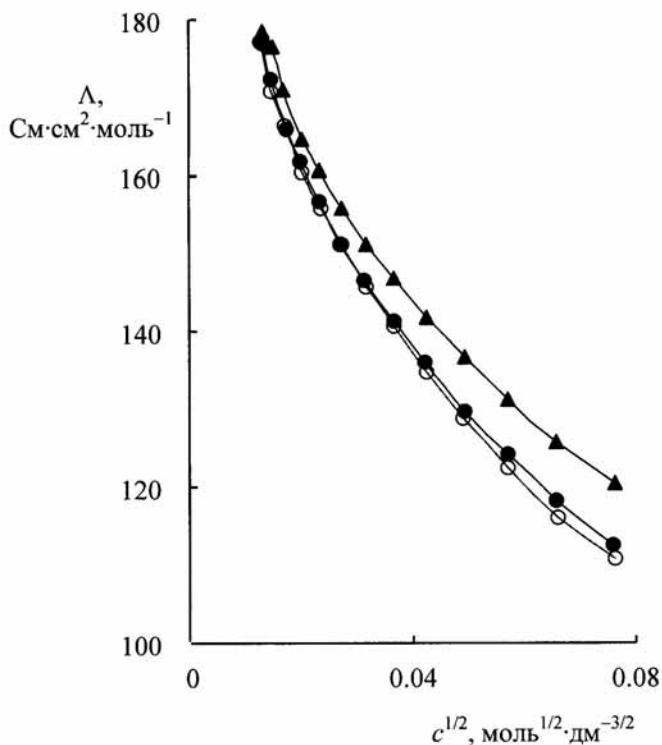


Рис. 1. Фореограммы в ацетоне, 298.15 К. ○ – ЦТАП, ▲ – ТПАП, ● – ЦПП.

тивлений растворов. При этом делали поправку на проводимость ацетона. Точность определения значений Λ составляла от 0.05 до 0.1 %.

Для исследованных электролитов концентрационные зависимости молярной электрической проводимости и фореограммы приведены в таблице 1 и на рисунке 1, соответственно.

Таблица 1. Концентрационная зависимость величины молярной электрической проводимости Λ ($\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) от молярной концентрации c ($\text{моль}\cdot\text{дм}^{-3}$) для растворов ЦТАП, ТПАП и ЦПП в ацетоне при 298.15 К

ЦТАП		ТПАП		ЦПП	
$c\cdot 10^3$	Λ	$c\cdot 10^3$	Λ	$c\cdot 10^3$	Λ
0.16336	177.22	0.16884	178.38	0.16587	177.01
0.21504	170.68	0.21899	176.56	0.21304	172.29
0.29479	166.32	0.28262	170.92	0.29872	165.85
0.40618	160.53	0.40540	164.64	0.39959	161.72
0.54966	155.92	0.54420	160.71	0.54412	156.75
0.74037	151.19	0.74107	155.87	0.73609	151.30
0.99368	145.79	0.99580	151.27	0.98485	146.53
1.3366	140.55	1.3365	146.91	1.3382	141.39
1.8059	134.71	1.7923	141.85	1.7825	136.11
2.4142	128.75	2.4156	136.73	2.4434	129.74
3.2377	122.48	3.2439	131.26	3.2425	124.26
4.3505	116.11	4.3431	125.67	4.3368	118.16
5.8029	110.75	5.7973	120.35	5.7924	112.54

Для расчета величин предельных молярных электрических проводимостей (Λ_0) констант ассоциации (K_{ASS}) и параметров расстояния наибольшего сближения ионов (R) использовали совокупный метод обработки кондуктометрических данных [7]. В данном методе концентрационная зависимость Λ аппроксимируется уравнением Ли – Уитона [8].

Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты расчета констант ассоциации $\log K_{\text{ASS}}$, предельных молярных электрических проводимостей Λ_0 и параметров наибольшего сближения ионов R для ЦТАП, ТПАП и ЦПП в ацетоне при 298.15 К

Соединение	$\log K_{\text{ASS}}$	$\Lambda_0, \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	$R, \text{нм}$
ЦТАП	2.34±0.09	185±6	0.767
ТПАП	2.17±0.08	187±6	0.792
ЦПП	2.30±0.11	185±7	0.774

Значения величин $\log K_{\text{ASS}}$ для перхлоратов несимметричных катионов (ЦТАП и ЦПП) имеют близкие значения, для перхлората с симметричным катионом (ТПАП) оно немного ниже. Предельные молярные электрические проводимости для всех трех солей (а следовательно, и подвижности для катионов, имеющих близкие ван-дер-ваальсовские объемы) являются практически равными. Таким образом, подтверждаются закономерности, наблюдавшиеся ранее для этих солей в метилизобутилкетоне [6].

Автор выражает благодарность доценту А.В. Лебедю за помощь в расчетах и профессору Н.О. Мчедлову-Петросяну за постановку задачи.

Литература

1. Гога С.Т., Мчедлов-Петросян Н.О., Киреев А.А., Ефимов П.В. Глазкова Е.Н. Растворимость и сольватация перхлората N-цетилпиридиния в метаноле, ацетоне, уксусной кислоте и их смесях с водой// Вестник ХНУ. Химия. № 596. -2003. -125-130.

2. Goga S.T., Glazkova E.N., Panchenko V.G., Mchedlov-Petrosyan N.O. Thermodynamics of cetyltrimethylammonium and *N*-cetylpyridinium perchlorates solubility in water–organic mixtures // International conference “Modern Physical Chemistry for Advanced Materials (MPC’07)”. – Kharkiv. –2007. –212-214.
3. Гога С.Т., Панченко В.Г., Глазкова Е.Н., Мчедлов-Петросян Н.О. Электрическая проводимость растворов перхлората цетилтриметиламмония в смесях пропан-2-ол – вода. Ассоциация и транспортные свойства ионов // Вестник ХНУ. Химия. №770. – 2007. – 281-284.
4. Гога С.Т., Глазкова Е.Н., Мчедлов-Петросян Н.О. Термодинамические характеристики растворения и сольватации перхлората цетилтриметиламмония в системе вода-пропан-2-ол // ЖФХ. Т. 82. № 9. –2008. – 1633-1637.
5. Goga S.T., Glazkova E.N., Lebed A.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. Thermodynamics of dissolution and solvation of tetra-*n*-pentylammonium perchlorate in aqueous propan-2-ol // XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia. – Kazan. –2009. –411.
6. Goga S.T., Lebed A.V., Mchedlov-Petrosyan N.O. Conductivity and Dissociation Constants of Quaternary Ammonium Perchlorates and Picrates in 4-Methyl-pentan-2-one // J. Chem. Eng. Data –2010. –V. 55. –P. 1887-1892.
7. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных. I. Алгоритм оптимизации для симметричных электролитов // Ж. общ. химии. – 1989. – Т. 59, №7. – С. 1628-1633.
8. Lee W.H., Wheaton R.J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 1. – Relaxation terms // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. – 1978. – V. 74. – P. 743-766.

Поступила в редакцию 15 августа 2010 г.

С. Т. Гога. Провідність та константи іонної асоціації перхлоратів цетилтриметиламонію, тетра-*n*-пентиламонію та *N*-цетилпіридинію у ацетоні при 298.15 К.

Методом електричної провідності вивчена провідність та іонна асоціація в розчинах трьох четвертичних амонієвих солей: перхлоратів цетилтриметиламонію, тетра-*n*-пентиламонію та *N*-цетилпіридинію у ацетоні при 298.15 К.

Ключові слова: четвертичні амонієві перхлорати, ацетон, кондуктометрія, константа іонної асоціації, гранична молярна електрична провідність.

S. T. Goga. Conductance and ion association constants of cetyltrimethylammonium, tetra-*n*-pentylammonium and *N*-cetylpyridinium perchlorates in acetone at 298.15 K.

The conductivity and ion association in solutions of three quaternary ammonium salts, perchlorates of cetyltrimethylammonium, tetra-*n*-pentylammonium and *N*-cetylpyridinium, in acetone was studied at 298.15 K using the conductance method.

Key words: quaternary ammonium perchlorates, acetone, conductivity, ion association constant, limiting molar conductivities.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 932. Chemical Series. Issue 19(42).