

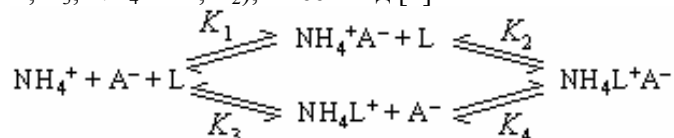
УДК 541.8

## КОНДУКТОМЕТРИЯ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ АММОНИЯ И 18-КРАУН-6 ЭФИРА

© 2007 Зайцева И.С., Бондарев Н.В., Ефимов П.В., Жолновач А.М.

Кондуктометрическим методом исследована ионная ассоциация солей аммония и комплексообразование иона аммония с эфиром 18-краун-6 (L) в метаноле, пропан-2-оле, ацетонитриле и ацетоне при 278-318К. При координации катиона аммония с краун-эфиром в ацетоне основными факторами, влияющими на изменение электрической проводимости раствора, содержащего тиоцианат аммония и макроциклический лиганд, являются изменение подвижности и уменьшение количества токопроводящих частиц ( $\text{NH}_4^+$  и  $\text{LNH}_4^+$ ) за счет ионной ассоциации. Выявлено, что устойчивость коронатов аммония  $18\text{K}6\text{NH}_4^+$  в исследованных растворителях изменяется в последовательности метанол > пропан-2-ол > ацетонитрил > ацетон. Повышение температуры приводит к уменьшению устойчивости краун-эфирных комплексов иона аммония в протонных растворителях (метанол, пропан-2-ол), а в апротонных растворителях (ацетонитрил, ацетон) устойчивость коронатов практически постоянна. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики ионной ассоциации солей аммония и реакции образования монокоронатов аммония в неводных растворах.

Комплексообразование краун-эфиров с катионами ( $\text{M}^+$ ) зачастую осложнено равновесиями ионной ассоциации [1], что приводит к изменению количества токопроводящих частиц в растворе. Схема равновесий в разбавленных неводных растворах солей аммония и краун-эфиров (L), учитывающая возможность образования ионных ассоциатов ( $\text{NH}_4^+\text{A}^-$ ,  $K_1$ ;  $\text{NH}_4\text{L}^+\text{A}^-$ ,  $K_4$ ) и монокоронатов ( $\text{NH}_4\text{L}^+$ ,  $K_3$ ;  $\text{NH}_4\text{L}^+\text{A}^-$ ,  $K_2$ ), имеет вид [2]



Целью данной работы являлось кондуктометрическое исследование комплексообразования ( $K_3$ ) солей аммония ( $\text{NH}_4\text{A}$ , где  $\text{A} \equiv \text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$  или  $\text{SCN}^-$ ) с эфиром 18-краун-6 в метаноле (MeOH), ацетонитриле (AN), пропан-2-оле, (2-PrOH), ацетоне (Ac) и ионной ассоциации ( $K_1$  и  $K_4$ ) в пропан-2-оле и ацетоне при 278-318К.

Выбор сопутствующего аниона обусловлен растворимостью иодида и тиоцианата аммония, достаточной для исследования концентрационной зависимости электрической проводимости растворов электролитов в ацетонитриле и ацетоне.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы.** Очистка 18-краун-6 "х.ч." была основана на комплексообразовании краун-эфира с ацетонитрилом [3]. Идентификацию очищенного краун-эфира проводили сравнением его ИК-спектров в таблетке с бромидом калия со спектром, приведенным в работе [4]. Чистоту препарата определяли на дифференциальном сканирующем калориметре «Mettler TA-3000». Для 18-краун-6 она составила 98.55%.

Хлорид аммония "ч." перекристаллизовывали из дважды перегнанной воды и высушивали до постоянной массы при 393К и пониженном давлении. Аммоний иодистый "ч." перекристаллизовывали из дважды перегнанной воды. Для этого 100 г  $\text{NH}_4\text{I}$  растворяли в  $\text{H}_2\text{O}$ , раствор имел желтую окраску, и нагревали в течение 1 ч. при температуре не выше 353К, постоянно добавляя по каплям  $\text{NH}_4\text{OH}$  до явно ощутимого запаха аммиака. После превращения содержимого чашки в кристаллическую массу с незначительным слоем раствора над ней, чашку охлаждали, кристаллы отсасывали на воронке Бюхнера и промывали этиловым спиртом. Иодид аммония высушивали до постоянной массы при 343К и пониженном давлении. Тиоцианат аммония "ч." перекристаллизовывали из дважды перегнанной воды. Для этого 100 г  $\text{NH}_4\text{SCN}$  растворяли в 35 мл  $\text{H}_2\text{O}$ , раствор нагревали в термостате до 333К. Затем чашку с раствором охлаждали, выпавшие кристаллы отсасывали на воронке Бюхнера, промывали ацетоном. Тиоцианат аммония высушивали до постоянной массы при 333К и пониженном давлении.

Спирты "х.ч." очищали от воды по известной методике [5]. Ацетон и ацетонитрил "ос.ч." подвергали дистилляции. Чистоту реактива проверяли денсиметрически и кондуктометрически ( $\kappa_{\text{MeOH}}^{298} = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{MeOH}}^{298} = 0.7894 \text{ г/см}^3$ ,  $\kappa_{2\text{-PrOH}}^{298} = 8.4 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\rho_{2\text{-PrOH}}^{298} = 0.7815 \text{ г/см}^3$ ,  $\kappa_{\text{Ac}}^{298} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{Ac}}^{298} = 0.7850 \text{ г/см}^3$ ,  $\kappa_{\text{AN}}^{298} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{AN}}^{298} = 0.7780 \text{ г/см}^3$ ). Растворы для проведения кондуктометрических экспериментов готовили весовым методом.

*Методика измерений.* Кондуктометрическим методом исследованы системы:  $\text{NH}_4\text{I}$  с 18-краун-6 в метаноле ( $\epsilon_{298} = 33.8$  [6]),  $\text{NH}_4\text{I}$  с 18-краун-6 в ацетонитриле ( $\epsilon_{298} = 35.9$  [19]),  $\text{NH}_4\text{SCN}$  с 18-краун-6 в ацетоне ( $\epsilon_{298} = 22.1$  [6]) и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с 18-краун-6 в пропан-2-оле ( $\epsilon_{298} = 19.0$  [6]).

Электрическую проводимость растворов измеряли с помощью моста переменного тока Р-5083 на частоте 1000 Гц в трех откалиброванных кондуктометрических ячейках объемом  $10 \text{ см}^3$  с платинированными платиновыми электродами. Ячейки термостатировали в водных термоста-тах, точность термостатирования  $\pm 0.05\text{K}$ . Методика определения электрического сопротивления растворов и расчет молярной электрической проводимости описаны в [7].

*Определение констант комплексообразования иона аммония с эфиром 18-краун-6 (18К6) в ацетонитриле и метаноле.* Измерена электрическая проводимость серии растворов с постоянной концентрацией иодида аммония  $1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л и переменной концентрацией эфира 18К6 ( $0.2 \cdot 10^{-3}$ - $5.8 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в интервале температур 288 – 318К с шагом 10К.

*Определение констант ионной ассоциации и комплексообразования  $\text{NH}_4^+$  с 18К6 в пропан-2-оле.* При исследовании координации аммоний иона с эфиром 18К6 в средах с относительно низкими диэлектрическими проницаемостями необходим учет влияния ионной ассоциации на комплексообразование катиона аммония с краун-эфиром. Поэтому методика определения кон-стант устойчивости комплексов иона аммония с 18К6 в пропан-2-оле вначале предусматривала исследование процессов ионной ассоциации в системах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – пропан-2-ол и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 18К6 – пропан-2-ол с целью определения констант ионной ассоциации.

С целью определения констант ионной ассоциации краун-содержащих ассоциатов  $\text{NH}_4\text{L}^+\text{Cl}^-$  в пропан-2-оле исследована концентрационная зависимость молярной электрической проводи-мости растворов хлорида аммония и краун-эфира. Концентрацию хлорида аммония варьирова-ли от  $0.2 \cdot 10^{-3}$  до  $5.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л на фоне десятикратного избытка краун-эфира.

Для исследования координации катиона аммония с 18К6 эфиром в пропан-2-оле готовили серии растворов с постоянной концентрацией хлорида аммония ( $1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л), а concentra-цию краун-эфира варьировали от 0 до  $1.5 \cdot 10^{-2}$  моль/л.

*Определение константы комплексообразования  $\text{NH}_4^+$  с 18К6 в ацетоне.* В системе  $\text{NH}_4^+\text{SCN}^-$  – 18-краун-6 – ацетон исследована концентрационная зависимость электрической проводимо-сти тиоцианата аммония в диапазоне концентрации  $0.75 \cdot 10^{-3}$  ÷  $5.8 \cdot 10^{-3}$  моль/л, при этом concentra-ция краун-эфира превышала концентрацию соли в десять раз.

Для кондуктометрического исследования равновесия комплексообразования между катио-ном аммония и эфиром 18К6 готовили три серии растворов в ацетоне. В каждой серии concen-трация тиоцианата аммония оставалась постоянной ( $9.6 \cdot 10^{-4}$ ,  $5.0 \cdot 10^{-4}$  или  $2.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л), а concen-трацию краун-эфира варьировали от  $0.2 \cdot 10^{-3}$  до  $1.4 \cdot 10^{-2}$  моль/л, от  $0.1 \cdot 10^{-3}$  до  $7.3 \cdot 10^{-2}$  моль/л и от  $0.4 \cdot 10^{-3}$  до  $3.0 \cdot 10^{-2}$  моль/л соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Расчет констант устойчивости комплексов  $18\text{К6NH}_4^+$  по данным об электрической проводи-мости растворов был основан на предположении о наличии в изучаемых системах комплексов краун-эфира с катионом аммония и ионных ассоциатов только состава 1:1. В метаноле и аце-тонитриле константы ассоциации иодида аммония невелики, что позволило считать пренебре-жимо малыми концентрации ионных пар  $\text{NH}_4^+\text{I}^-$  и  $18\text{К6NH}_4^+\text{I}^-$  в условиях высокого разбавления.

Увеличение концентрации 18-краун-6 ведет к уменьшению электрической проводимости ис-следуемых растворов при постоянной концентрации иодида аммония. После достижения соот-ношения общей концентрации краун-эфира и соли примерно 1:1 электрическая проводимость изменяется существенно медленней, стремясь к постоянному значению.

Поэтому расчет констант комплексообразования между катионом аммония и эфиром 18К6 в метаноле и ацетонитриле проводили без учета ионной ассоциации электролита по уравнению (1) [8,9]:

$$K_{\text{NH}_4\text{L}^+} = \frac{\lambda_{\text{NH}_4\text{I}} - \lambda}{(\lambda - \lambda_{\text{NH}_4\text{LI}}) \left( c_{\text{L}}^0 - \frac{c_{\text{NH}_4\text{I}}^0 (\lambda_{\text{NH}_4\text{I}} - \lambda)}{\lambda_{\text{NH}_4\text{I}} - \lambda_{\text{NH}_4\text{LI}}} \right)}, \quad (1)$$

здесь  $\lambda_{\text{NH}_4\text{I}}$  - молярная электрическая проводимость раствора  $\text{NH}_4\text{I}$ ;  $\lambda$  - молярная электрическая проводимость растворов соли и краун-эфира;  $\lambda_{\text{NH}_4\text{LI}}$  - молярная электрическая проводимость растворов короната аммония;  $c_{\text{NH}_4\text{I}}^0$  - исходная концентрация иодида аммония;  $c_{\text{L}}^0$  - исходная концентрация эфира 18К6.

Значение молярной электрической проводимости  $\lambda_{\text{NH}_4\text{LI}}$  определяли в концентрационной области  $c_{\text{L}}^0 > c_{\text{NH}_4\text{I}}^0$  из зависимости электрической проводимости от концентрации краун-эфира по эмпирическому уравнению:

$$\lambda = \lambda_{\text{NH}_4\text{LI}} + \frac{\text{const}}{c_{\text{L}}^0}, \quad (2)$$

используя метод наименьших квадратов. В табл. 1 приведены результаты расчетов.

**Таблица 1.** Константы устойчивости  $\lg K$  короната аммония в ацетонитриле и метаноле в молярной концентрационной шкале

Растворитель, (реагенты)	Температура, К			
	288	298	308	318
$\text{CH}_3\text{CN} (\text{NH}_4\text{I} + 18\text{K6})$	3.71±0.02	3.72±0.04	3.76±0.03	3.79±0.04
$\text{CH}_3\text{OH} (\text{NH}_4\text{I} + 18\text{K6})$	4.33±0.10	4.14±0.03	3.88±0.02	3.73±0.10

Концентрационная зависимость молярной электрической проводимости была описана теоретическим уравнением Фуосса-Онзагера [10] и обработана с помощью методов нелинейной оптимизации [11-13]. В качестве оптимизируемых параметров определяли предельную ионную электрическую проводимость  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $\lambda_{\text{o},i} = (18.08 \pm 0.15) \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ , константу ассоциации  $\lg K_{\text{ass}} = 3.05 \pm 0.02$  и параметр наибольшего сближения ионов  $a = (18 \pm 5) \cdot 10^{-10} \text{ м}$ .

Концентрационные зависимости молярной электрической проводимости растворов хлорида аммония в пропан-2-оле на фоне избыточного содержания 18К6 эфира были обработаны аналогично предыдущему случаю. Расчеты проведены в предположении, что при десятикратном избытке краун-эфира концентрация свободных ионов аммония и полилигандных комплексов типа  $(18\text{K6})_n\text{NH}_4^+$ , где  $n > 1$ , пренебрежимо мала. Результаты расчетов приведены в табл. 2.

**Таблица 2.** Константы ассоциации  $K_{\text{ass}}$  (л/моль), предельные ионные электрические проводимости  $\lambda_{\text{o}}$  ( $\text{См} \cdot \text{м}^2/\text{моль}$ ) краун-содержащих ионных ассоциатов  $18\text{K6NH}_4^+\text{Cl}^-$  и константы устойчивости комплексов хлорида аммония с эфиром 18-краун-6 в пропан-2-оле

$T, \text{ К}$	$\lg K_{\text{ass}}$	$\lambda_{\text{o}} \cdot 10^4$	$\lg K_{\text{LNH}_4^+}$
283	2.86±0.08	17.5±0.7	
288	2.90±0.09	20.8±0.9	4.12±0.12
298	2.95±0.08	27.6±1.1	3.91±0.10
308	3.03±0.08	36.5±1.5	3.75±0.08
318	3.12±0.07	48.7±2.1	3.60±0.03

Значения констант ассоциации для систем  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – пропан-2-ол ( $\lg K_{\text{ass}} = 3.05$ ) и  $\text{NH}_4\text{18K6Cl}$  – пропан-2-ол ( $\lg K_{\text{ass}} = 2.95$ ) достаточно близки при 298К. Следовательно, основной причиной изменения электрической проводимости в системе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 18К6-пропан-2-ол является различная подвижность комплексного иона  $\text{NH}_4\text{18K6}^+$  и катиона аммония  $\text{NH}_4^+$ .

К системе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 18-краун-6 – пропан-2-ол можно подойти с тех же позиций, что и к ранее рассмотренным системам с незначительной ионной ассоциацией ( $\text{NH}_4\text{I}$  – 18-краун-6 – метанол и  $\text{NH}_4\text{I}$  – 18-краун-6 – ацетонитрил), допустив, что незначительное различие в константах ассоциации для двух исследуемых систем ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  – пропан-2-ол и  $\text{NH}_4\text{18K6Cl}$  – пропан-2-ол) сохраняется и при других температурах.

Тогда с учетом конкурентного равновесия ассоциации концентрацию ионов соли можно рассчитать по соотношению

$$c_{\text{ion}} = \frac{\sqrt{4Ky_{\pm}^2 c^0 + 1} - 1}{2Ky_{\pm}^2}, \quad (3)$$

где  $c_{\text{ion}}$  – концентрация электролита в диссоциированном виде;  $c^0$  – начальная концентрация соли;  $K$  – константа ассоциации, которую принимаем равной  $K = [K_{\text{ass}}(\text{NH}_4\text{18K6Cl}) + K_{\text{ass}}(\text{NH}_4\text{Cl})]/2$ ;  $y_{\pm}$  – средний ионный коэффициент активности  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , который оценивали по уравнению второго приближения Дебая-Хюккеля:

$$\gamma_{\pm} = \exp\left(\frac{-A\sqrt{[\text{Cl}^-]}}{1 + B \cdot q\sqrt{[\text{Cl}^-]}}\right), \quad (4)$$

где  $A, B, q$  – константы:  $A = \frac{1,8246 \cdot 10^6}{(\epsilon \cdot T)^{3/2}}$ ,  $B = 50,29(\epsilon T)^{-1/2}$ ,  $q = \frac{z^2 \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon kT}$ .

Коэффициенты активности ионного ассоциата  $\text{NH}_4^+\text{Cl}^-$  принимали равными единице. Константы устойчивости комплексов  $\text{18K6NH}_4^+$ , рассчитанные по уравнению (1), приведены в табл. 2.

В отличие от растворов солей с добавками и без добавок краун-эфира в пропан-2-оле, исследуемые растворы в ацетоне существенно различаются как по подвижности ионов, так и по константам ассоциации (табл. 3). При расчетах констант комплексообразования в ацетоне учитывались оба фактора – различие в подвижностях ионов и изменение концентрации токопроводящих частиц.

Результаты определений константы ассоциации комплексной соли  $\text{18K6NH}_4^+\text{SCN}^-$  в ацетоне представлены в табл. 3. Здесь же для сравнения приведены константы ассоциации тиоцианата аммония [14].

**Таблица 3.** Константы ассоциации  $K_{\text{ass}}$  (л/моль), предельные ионные электрические проводимости  $\lambda_0$  (См<sup>2</sup>/моль) ассоциатов  $\text{18K6NH}_4^+\text{SCN}^-$ ,  $\text{NH}_4^+\text{SCN}^-$  и константы устойчивости комплексов тиоцианата аммония с эфиром 18-краун-6 в ацетоне

T, К	$\text{NH}_4^+\text{SCN}^-$		$\text{18K6NH}_4^+\text{SCN}^-$		$\lg K_{\text{LNH}_4^+}$
	$\lg K_{\text{ass}}$	$\lambda_0 \cdot 10^4$	$\lg K_{\text{ass}}$	$\lambda_0 \cdot 10^4$	
278	3.67±0.01	186.8±0.8	2.57±0.02	156.9±0.9	3.53±0.05
288	3.69±0.01	205.4±0.9	2.59±0.01	174.1±1.2	3.53±0.07
298	3.72±0.01	224.9±1.1	2.61±0.01	191.6±1.1	3.55±0.04
308	3.73±0.01	240.7±2.6	2.62±0.02	207.1±1.5	3.56±0.02
318	3.76±0.01	260.9±1.9	2.64±0.02	224.6±1.4	3.58±0.03

Расчет констант устойчивости коронатов аммония  $K_{\text{LNH}_4^+}$  проведен на основе закона действия масс для равновесий ионной ассоциации

$$K_{\text{ass}} = \frac{[\text{NH}_4^+\text{SCN}^-] \cdot \gamma_{\text{NH}_4^+\text{SCN}^-}}{[\text{NH}_4^+][\text{SCN}^-] \cdot \gamma_{\pm}^2}, \quad (5)$$

$$K_{\text{ass}} = \frac{[\text{NH}_4\text{L}^+\text{SCN}^-] \cdot \gamma_{\text{NH}_4\text{L}^+\text{SCN}^-}}{[\text{NH}_4\text{L}^+][\text{SCN}^-] \cdot \gamma_{\pm}^2} \quad (6)$$

и комплексообразования

$$K_{\text{LNH}_4^+} = \frac{[\text{18K6NH}_4^+] \cdot \gamma_{\text{LNH}_4^+}}{[\text{NH}_4^+] \cdot \gamma_{\text{NH}_4^+} \cdot [\text{18K6}] \cdot \gamma_{\text{18K6}}} \quad (7)$$

при допущении, что коэффициенты активности иона аммония ( $\gamma_{\text{NH}_4^+}$ ) и комплексного катиона ( $\gamma_{\text{LNH}_4^+}$ ) равны. Коэффициенты активности электронейтрального краун-эфира и ионного ассоциата тиоцианата аммония  $\text{NH}_4^+\text{SCN}^-$  в растворах принимали равными единице ( $\gamma_{\text{18K6}} = 1$ ,  $\gamma_{\text{NH}_4^+\text{SCN}^-} = 1$ ). Средние ионные коэффициенты активности тиоцианата аммония  $\gamma_{\pm}$  рассчитаны с привлечением второго приближения Дебая-Хюккеля по уравнению (4).

Уравнения условий материального баланса имеют вид:

$$c_{\text{NH}_4\text{SCN}}^0 = [\text{NH}_4^+\text{SCN}^-] + [\text{NH}_4^+] + [\text{18K6NH}_4^+], \quad (8)$$

$$c_{\text{18K6}}^0 = [\text{18K6NH}_4^+] + [\text{18K6}]; \quad [\text{SCN}^-] = [\text{NH}_4^+] + [\text{18K6NH}_4^+]. \quad (9)$$

Величина электрической проводимости растворов тиоцианата аммония с добавками краун-эфира определяется подвижностью ионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{18K6NH}_4^+$  и  $\text{SCN}^-$ . Тогда для молярной электрической проводимости ( $\lambda$ ) растворов тиоцианата аммония и 18-краун-6 эфира в ацетоне можно записать

$$\lambda = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{SCN}^-]} \lambda_{\text{NH}_4^+} + \frac{[\text{18K6NH}_4^+]}{[\text{SCN}^-]} \lambda_{\text{18K6NH}_4^+} + \lambda_{\text{SCN}^-}, \quad (10)$$

здесь

$$\lambda_i = \lambda_{0,i} - \frac{(B_1 \cdot \lambda_{0,i} + B_2) \cdot \sqrt{[\text{SCN}^-]}}{1 + B \cdot q \cdot \sqrt{[\text{SCN}^-]}}, \quad (11)$$

где  $i \equiv \text{NH}_4^+$ ,  $\text{18K6NH}_4^+$  или  $\text{SCN}^-$ ;  $B_1 = \frac{8.204 \cdot 10^5}{(\epsilon \cdot T)^{3/2}}$ ;  $B_2 = \frac{82.5}{\eta(\epsilon \cdot T)^{1/2}}$ .

Значения констант комплексообразования получены решением системы уравнений (5-10).

В расчетах использовали величины предельных ионных электрических проводимостей солей ( $\lambda_{0,\text{NH}_4\text{SCN}}$ ,  $\lambda_{0,\text{NH}_4\text{18K6SCN}}$ ), константы ионной ассоциации  $K_{\text{ass}}(\text{NH}_4^+\text{SCN}^-)$ , исходные концентрации краун-эфира и тиоцианата аммония ( $c_{\text{18K6}}^0$ ,  $c_{\text{NH}_4\text{SCN}}^0$ ), диэлектрическую проницаемость и вязкость ацетона ( $\epsilon$ ,  $\eta$ ) при разных температурах [15].

Устойчивость коронатов аммония  $\text{18K6NH}_4^+$  в исследованных растворителях убывает в ряду метанол > пропан-2-ол > ацетонитрил > ацетон. Другая интересная особенность заключается в том, что повышение температуры приводит к уменьшению устойчивости краун-эфирных комплексов аммоний иона в протонных растворителях (метанол, пропан-2-ол), а в апротонных растворителях (ацетонитрил, ацетон) проявляется тенденция к увеличению устойчивости коронатов аммония.

По уравнению Кольрауша:

$$\lambda_{0,\text{NH}_4\text{18K6}^+} = \lambda_{0,\text{NH}_4\text{18K6An}} - \lambda_{0,\text{An}^-} \quad (12)$$

в работе определены предельные электрические проводимости комплексных ионов. В расчетах использовали литературные данные по предельным электрическим проводимостям анионов

$\lambda_{o,An^-}$  при 298K:  $\lambda_o(Cl^-) = 10.42 \cdot 10^{-4}$  См· м<sup>2</sup>/моль в пропан-2-оле [16,17],  $\lambda_o(SCN^-) = 121.3 \cdot 10^{-4}$  См· м<sup>2</sup>/моль в ацетоне [17]. Предельные ионные электрические проводимости комплексных солей  $\lambda_o(NH_418K6An)$  в метаноле и ацетонитриле находили по уравнению Робинсона и Стокса [10]:

$$\lambda_{o,NH_418K6I} = \frac{\lambda_{NH_418K6I} + (\lambda_{NH_418K6I} B_1 q + B_2) \sqrt{c}}{1 + (B_1 q - B_1) \sqrt{c}}, \quad (13)$$

где  $\lambda_{NH_418K6I}$  – электрическая проводимость комплексной соли, которую определяли с помощью уравнения (2). Результаты расчетов представлены в табл. 4 вместе с радиусами ионов, рассчитанными по уравнению Стокса:

$$R_{st} = \frac{|z|eF}{6\pi\eta\lambda_{o,NH_418K6^+}}, \quad (14)$$

где  $|z|e$  – заряд иона;  $\eta$  – вязкость растворителя;  $F$  – число Фарадея.

Из анализа данных табл. 4 следует, что за исключением пропан-2-ола, ион аммония в отличие от комплексного катиона  $18K6NH_4^+$  окружен более компактной сольватной оболочкой.

**Таблица 4.** Предельные молярные электрические проводимости и радиусы Стокса коронатов аммония и иона аммония при 298K

Растворитель	$\lambda_o \cdot 10^4$ , См· м <sup>2</sup> /моль		$R_{st} \cdot 10^{10}$ , м	
	$NH_4^+$	$NH_418K6^+$	$NH_4^+$	$NH_418K6^+$
Метанол	57.60 [17]	47	2.61	3.1
Ацетонитрил	97.1 [17]	77	2.47	3.1
Ацетон	103.6	70.3	2.73	4.1
Пропан-2-ол	7.70	17.2	5.15	2.3

Из температурной зависимости констант ассоциации солей аммония (табл. 2, 3) и комплексообразования катионов аммония с эфиром 18-краун-6 (табл. 1-3), аппроксимированной линейным уравнением:

$$\lg K = A + \frac{B}{T}, \quad (15)$$

оценены стандартные термодинамические характеристики: энергия Гиббса, энтальпия и энтропия ионной ассоциации ( $\Delta_{ass}G^\circ$ ,  $\Delta_{ass}H^\circ$ ,  $T\Delta_{ass}S^\circ$ ) и реакции образования короната аммония ( $\Delta_rG^\circ$ ,  $\Delta_rH^\circ$ ,  $T\Delta_rS^\circ$ )

$$\Delta_rG^\circ = -2.303 R (A \cdot T + B); \quad \Delta_rS^\circ = 2.303 R \cdot A; \quad \Delta_rH^\circ = -2.303 R \cdot B.$$

В табл. 5 и 6 представлены коэффициенты регрессии (15), статистические оценки и стандартные термодинамические параметры ионной ассоциации и комплексообразования в неводных растворителях.

Устойчивость ионных ассоциатов солей аммония в неводных растворителях определяется энтропийными эффектами ассоциации (табл. 5). Повышение температуры равносильно переходу к другому растворителю [18], в котором энергия сольватации частиц будет ослабевать за счет увеличения их теплового движения. Поэтому возрастание устойчивости ионных ассоциатов ( $NH_4^+An^-$  и  $LNH_4^+An^-$ ) с повышением температуры можно связать с большей дестабилизацией ионных сольватов ( $NH_4^+_{solv}$  и  $An^-_{solv}$ ) по сравнению с дестабилизацией сольватов ионных пар ( $NH_4^+An^-_{solv}$  и  $LNH_4^+An^-_{solv}$ ) [19].

Устойчивость коронатов аммония в протолитических растворителях контролируется энтальпийными эффектами комплексообразования, в то время как в апротонных растворителях образуются энтропийно стабилизированные комплексы (табл. 6).

**Таблица 5.** Параметры температурной зависимости (уравнение (15)) констант ассоциации солей аммония и стандартные термодинамические характеристики ионной ассоциации в неводных растворах

$A,$ ( $s_A, t_{\text{набл}}$ )	$B$ ( $s_B, t_{\text{набл}}$ )	$r$	$s \cdot 10^2$	$\lg K,$ 298 К	кДж/моль		
					$\Delta_{\text{асс}}G^0$	$\Delta_{\text{асс}}H^0$	$T\Delta_{\text{асс}}S^0$
18K6NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Cl <sup>-</sup> – пропан-2-ол, $F(1,3)_{\text{набл}} = 174.1$ ( $F_{\text{кр}} = 10.1; t_{\text{кр}} = 3.1$ )							
5.1 (0.2; 31)	-650 (49; -13)	0.991	1.6	2.95	-16.8	12	29
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> SCN <sup>-</sup> – ацетон, $F(1,3)_{\text{набл}} = 166.5$ ( $F_{\text{кр}} = 10.1; t_{\text{кр}} = 3.1$ )							
4.37 (0.05; 86)	-195 (15; -13)	0.991	0.5	3.72	-21.2	4	25
18K6NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> SCN <sup>-</sup> – ацетон, $F(1,3)_{\text{набл}} = 382.9$ ( $F_{\text{кр}} = 10.1; t_{\text{кр}} = 3.1$ )							
3.11 (0.03; 120)	-151 (8; -20)	0.996	0.3	2.61	-14.9	3	18

**Таблица 6.** Параметры температурной зависимости (уравнение (15)) констант устойчивости коронатов аммония и стандартные термодинамические характеристики комплексообразования в неводных растворах

$A,$ ( $s_A, t_{\text{набл}}$ )	$B$ ( $s_B, t_{\text{набл}}$ )	$r$	$s \cdot 10^2$	$\lg K,$ 298 К	кДж/моль		
					$\Delta_r G^0$	$\Delta_r H^0$	$T\Delta_r S^0$
ацетонитрил, $F(1,2)_{\text{набл}} = 35.1$ ( $F_{\text{кр}} = 18.5; t_{\text{кр}} = 4.3$ )							
4.6 (0.1; 32)	-255 (43; -6)	0.973	1.0	3.72	-21.2	5	26
метанол, $F(1,2)_{\text{набл}} = 35.1$ ( $F_{\text{кр}} = 18.5; t_{\text{кр}} = 4.3$ )							
-2.2 (0.3; -7)	1880 (98; 19)	0.997	2.4	4.14	-23.6	-36	-13
ацетон, $F(1,2)_{\text{набл}} = 122.4$ ( $F_{\text{кр}} = 18.5; t_{\text{кр}} = 4.3$ )							
4.04 (0.04; 92)	-147 (13; -11)	0.992	0.3	3.55	-20.3	3	23
пропан-2-ол, $F(1,2)_{\text{набл}} = 702.1$ ( $F_{\text{кр}} = 18.5; t_{\text{кр}} = 4.3$ )							
-1.4 (0.2; -7)	1579 (60; 27)	0.999	1.0	3.91	-22.3	-30	-8

Примечание.  $s$  – стандартные ошибки коэффициентов регрессии и аппроксимации;  $r$  – коэффициент корреляции;  $F_{\text{набл}}$  – наблюдаемый критерий Фишера-Снедекора ( $F$ -распределение);  $t_{\text{набл}}$  – наблюдаемый критерий Стьюдента ( $t$ -распределение);  $F_{\text{кр}}, t_{\text{кр}}$  – критические значения критериев для  $\alpha = 0,05$  и чисел степеней свободы  $\nu_1$  и  $\nu_2$  [20].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D'Aprano A., Sesta V. J. Phys. Chem. 1987. V. 91. № 9. P.2415-2422.
2. Ефимов П.В., Зайцева И.С., Жолновач А.М., Бондарев Н.В. Тез. докл. XV Международной конф. по хим. термодинамике в России, 2005, Москва, Т. 2. С. 57.
3. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения. М.: Мир, 1986. 364 с.
4. Pedersen C.J. J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. №26. P. 7017-7036.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит. 1958. 520с.
6. Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С., Волкова Т.В. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Иваново: Изд. ИХНР. 1988. 413 с.
7. Эванс Д.Ф., Матесич М.А. Измерение и интерпретация электропроводности растворов электролитов. Методы измерения в химии / Под ред. Э.Егера, А.Залкинда. М.: Мир, 1977. Т.2. Гл.1. С.10.
8. Переселко В.Ф., Шевченко И.А., Жолновач А.М., Бондарев Н.В. Журн. общ. химии. 1995. Т.65. № 3. С. 363-365.
9. Кабакова Е.Н., Шевченко И.А., Жолновач А.М., Бондарев Н.В. Журн. общ. химии. 1996. Т. 66. № 2. С. 208-211.

10. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во ИЛ, 1963. 646 с.
11. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Журн. общ. химии. 1989. Т.59. № 7. С.1628-1632.
12. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Журн. общ. химии. 1989. Т.59. № 7. С.1633-1638.
13. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Журн. общ. химии. 1990. Т.60. №6. С.1213-1218.
14. Ефимов П.В., Калугин О.Н., Вьюнник И.Н., Жолновач А.Н., Лымарь Л.Н. Вестн. Харьк. нац. ун-та. Хим. науки. 2000. № 477. Вып. 5 (28). С.143-145.
15. Карапетян Ю.А., Эйчис В.Н. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов. М.: Химия, 1989. 256 с.
16. Barthel J.M.G. Electrolyte Data Collection. Chemistry Data Series. Conductivities, Transference Numbers, Limiting Ionic Conductivities. Frankfurt am Main: Dechema. 1992. V.8. Part. 1. P. XXII.
17. Krungalz V.S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1983. V.79. № 3. P. 571-587.
18. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Харьков: Изд. Харьк. гос. ун-та, 1959. 956 с.
19. Бондарев Н.В. Журн. общ. химии. 1999. Т. 69. № 2. С. 229-234.
20. Дубров А.М., Мхитарян В.С., Трошин Л.И. Многомерные статистические методы. М.: Финансы и статистика. 2000. 352 с.

*Поступила в редакцию 15 мая 2007 г.*

Kharkov University Bulletin. 2007. №770. Chemical Series. Issue 15(38). Zaitseva I.S., Bondarev N.V., Efimov P.V., Zholnovach A. M. Conductometry of non-aqueous solutions of ammonium salts and 18-crown-6.

The ionic association of ammonium salts and complex formation between ammonium ions and 18-crown-6 (L) in methanol, propan-2-ol, acetonitrile and acetone at 278-318 K were investigated using conductometry. When ammonium cation makes a complex with some crown ether in acetone, two main factors responsible for the change of conductivity of solution containing ammonium thiocyanate and macrocyclic ligand are the change of mobility and decrease of quantities of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{L NH}_4^+$  ions caused by the ionic association. It was found that stability of ammonium coronates ( $18\text{C}6 \text{NH}_4^+$ ) in investigated solvents decreases in sequence: methanol > propan-2-ol > acetonitrile > acetone. Temperature increase results in decreasing the stability of ammonium ion complexes with crown-ether in protonic solvents (methanol, propanol-2), and stability of coronate is virtually constant in non-protonic solvents (acetonitrile, acetone). Thermodynamic characteristics of the ionic association of ammonium salts and complex formation of ammonium monocoronates in non-aqueous solutions have been calculated.