

УДК 541.13 + 541.8

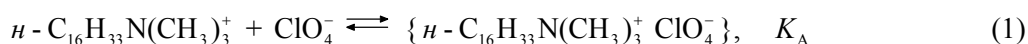
ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ПЕРХЛОРАТА ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ В СМЕСЯХ ПРОПАН-2-ОЛ – ВОДА. АССОЦИАЦИЯ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ

© 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 бромиды 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⁻³), 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 КСl с концентрацией от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-2}$ моль·дм⁻³. Измерения сопротивления растворов ЦТАП в неводных средах проводили при концентрациях $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³ (верхний предел диапазона определялся растворимостью соли) в водном термостате; температура поддерживалась постоянной с точностью ± 0.05 К.

По значениям сопротивления растворов рассчитывали величины удельной и молярной (Λ) электрической проводимости. При расчетах учитывали поправку на проводимость растворителя. Точность определения значений Λ 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 (Λ_0) и константы ассоциации (K_A) использовали совокупный метод обработки кондуктометрических данных [6]. В этом методе концентрационная зависимость Λ 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, ρ – плотность растворителя.

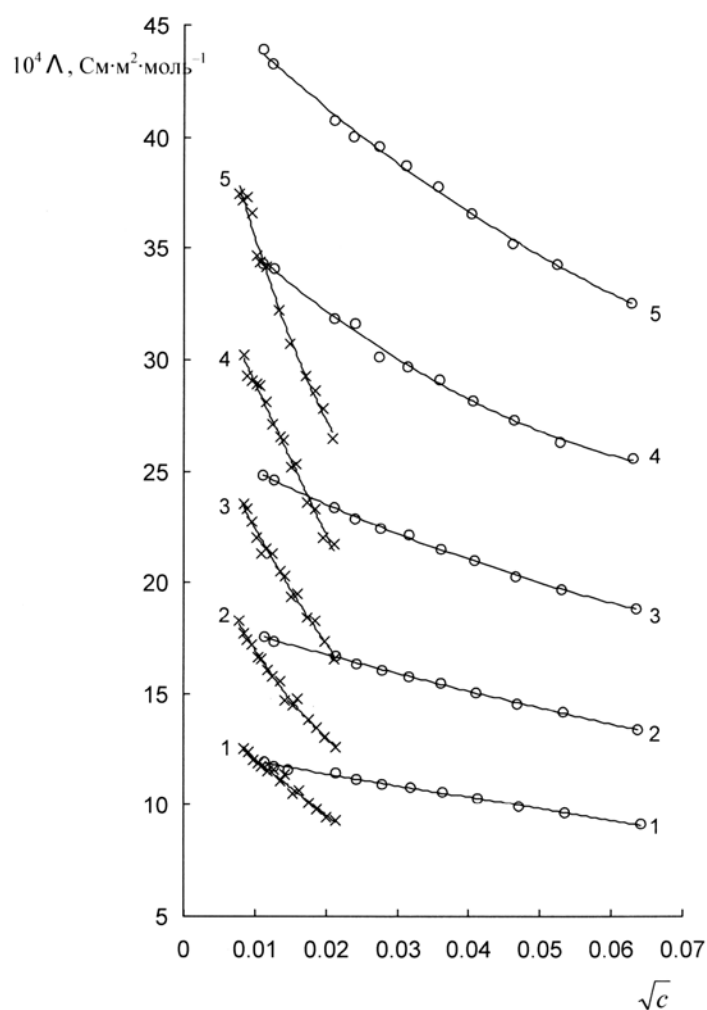


Рис. 1. Зависимость молярной электрической проводимости растворов ЦТАП в пропан-2-оле (○) и в его смеси с водой, $x_2=0.5$ (×) при T , К = 278.15 (1), 288.15 (2), 298.15 (3), 308.15 (4), и 308.15 (5) от корня квадратного из концентрации, выраженной в моль·дм⁻³.

Затем рассчитывали значения Λ_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 Λ_0 монотонно увеличиваются с повышением температуры при всех составах растворителя. Пример зависимости Λ_0 от x_2 приведен на рисунке 2. По данным работы [10] значение Λ_0 в воде составляет $96.9 \cdot 10^{-4}$ См·м² × моль⁻¹. Кондуктометрические исследования в водных растворах нами не проводились в связи с низким значением растворимости ЦТАП: $(3.3 \pm 0.3) \times 10^{-5}$ моль·дм⁻³ (298.15 К) – по нашим данным [11], $(2.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$ моль·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, K				
		278.15	288.15	298.15	308.15	318.15
0.3	ϵ	40.3	38.2	36.0	34.0	33.4
	Λ_o	14.0 ± 0.1	20.9 ± 0.5	31.5 ± 0.5	50 ± 4	71 ± 2
	$\Lambda_o \eta_o$	9.18	8.59	8.20	8.70	9.30
	$\lg K_A$	2.39 ± 0.02	2.43 ± 0.08	2.71 ± 0.05	3.11 ± 0.17	3.41 ± 0.07
0.5	ϵ	28.5	26.9	25.2	23.7	23.4
	Λ_o	12.41 ± 0.04	18.13 ± 0.04	25.35 ± 0.09	35.09 ± 0.13	44.76 ± 0.16
	$\Lambda_o \eta_o$	9.13	8.71	7.96	7.52	7.07
	$\lg K_A$	2.06 ± 0.02	2.05 ± 0.01	2.05 ± 0.02	2.17 ± 0.02	2.10 ± 0.02
0.7	ϵ	23.7	22.2	20.8	19.5	18.8
	Λ_o	14.5 ± 0.3	20.9 ± 0.3	28.8 ± 0.3	40.0 ± 0.4	49.8 ± 1.0
	$\Lambda_o \eta_o$	8.62	8.74	8.39	8.17	7.39
	$\lg K_A$	2.70 ± 0.06	2.70 ± 0.04	2.76 ± 0.04	2.85 ± 0.04	2.81 ± 0.06
1	ϵ	20.7	19.3	18.0	16.7	16.1
	Λ_o	14.25 ± 0.07	20.71 ± 0.11	27.78 ± 0.15	35.2 ± 0.2	44.4 ± 0.4
	$\Lambda_o \eta_o$	5.58	5.92	5.81	5.47	5.24
	$\lg K_A$	3.28 ± 0.01	3.39 ± 0.01	3.42 ± 0.01	3.37 ± 0.01	3.44 ± 0.01

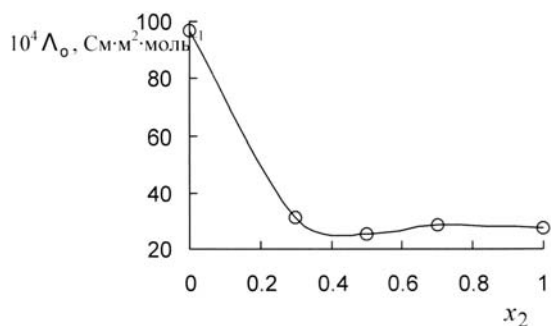


Рис. 2. Зависимость предельной молярной электрической проводимости ЦТАП в смесях воды с пропан-2-олом от состава при 298.15 К.

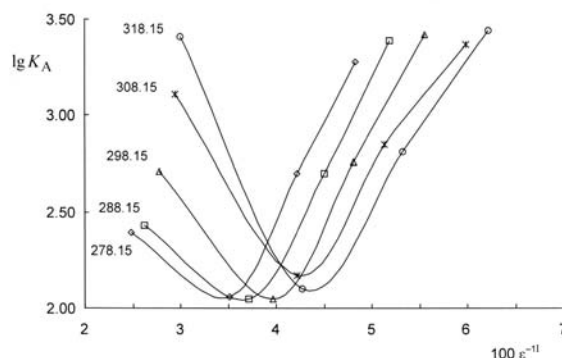


Рис. 3. Зависимость $\lg K_A$ ЦТАП от обратной диэлектрической проницаемости в системе вода-пропан-2-ол; значения температуры указаны на графике.

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 Λ_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 ε^{-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-Petrosyan 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. №???. Chemical Series. Issue 15(38). S. T. Goga, V. G. Panchenko, E. N. Glazkova, N. O. Mchedlov-Petrosyan. 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.