

УДК 541.135

**ЕЛЕКТРИЧНА ПРОВІДНІСТЬ ТА АСОЦІАЦІЯ  
ЙОДИДІВ НАТРІЮ І ТЕТРАБУТИЛАМОНІЮ  
ЗМІШАНОМУ РОЗЧИННИКУ ДІОКСАН–ЕТАНОЛ**

**О. Калугін, В. Панченко, Ю. Серікова, І. В'юник, Л. Ткаченко**

*Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна,  
Пл. Свободи, 4, 61022 Харків, Україна,  
e-mail: onkalugin@gmail.com*

З використанням раніше запропонованого методу опрацювання кондуктометричних даних у розчинниках з низьким значенням діелектричної проникності та даних з електричної провідності NaI і  $Vu_4NI$  у змішаному розчиннику діоксан–етанол в інтервалі температур 298,15–318,15 К та мольних часток діоксану 32,6–47,8 % розраховано сумарні електричні провідності та константи асоціації йонів з утворенням іонних пар та іонних трійників. Одержані значення обговорено в термінах іон-молекулярних взаємодій.

*Ключові слова:* електрична провідність, асоціація, іонні пари, іонні трійники, змішані розчинники.

У теорії електролітних розчинів одним із головних є питання щодо впливу середовища на транспортні та термодинамічні властивості розчинів. Незважаючи на досить поширені дослідження поведінки електролітів у різноманітних середовищах, досі часу ще не встановлено однозначних висновків щодо впливу фізичних характеристик, перш за все, діелектричної проникності та хімічної природи розчинника, на такі властивості розчинів електролітів, як електрична провідність та константи міжйонної асоціації.

Для виявлення ролі діелектричної проникності в зміні властивостей розчинів електролітів використовують змішані розчинники, компоненти яких мають суттєво відмінні значення діелектричної проникності. Наприклад, у працях [1–4] застосовано такі суміші, як дихлорметан з *N,N*-диметилформамідом, тетрахлорметан з нітробензолом, *o*-бензол з *n*-гексанолом, водні розчини тетрагідрофурану та діоксану, і з'ясовано, що гранична молярна електрична провідність зменшується зі збільшенням вмісту малополярного компонента.

Наша мета – дослідження електричної провідності та асоціації йодидів натрію і тетрабутиламонію у змішаному розчиннику діоксан–етанол з мольною часткою діоксану 32,6–47,8 % при температурах 298,15, 308,15, 318,15 К.

Вибір розчинників зумовлений передусім значно відмінним значенням їхньої діелектричної проникності, яка для діоксану дорівнює 2,2 при 298,15 К та для етанолу – 24,7 за тієї самої температури.

Як електроліти вибрано йодиди натрію та тетрабутиламонію – солі з однаковим аніоном, проте з різними катіонами. Крім того, обидві солі добре розчинні у вибраних змішаних розчинниках. Однаковий аніон солей дає підстави зачислити всі відмінності, які спостерігають у поведінці цих солей, до однакових сумішей завдяки катіонам.

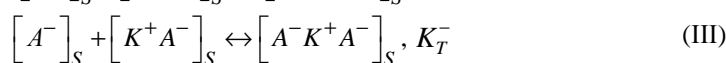
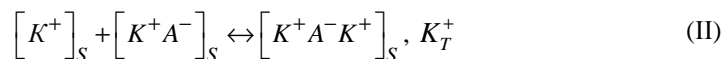
Розчини очищали за допомогою описаних у літературі методів [5]. Зокрема  $\text{Bu}_4\text{NI}$  триразово перекристалізували з ацетону;  $\text{NaI}$  застосовували кваліфікації о.с.ч. Солі висушували в вакуумній сушильній шафі до сталої маси. Розчини готували ваговим методом. Необхідні для розрахунків фізико-хімічні властивості розчинників брали з [6].

Електричну провідність розчинів електролітів вимірювали за допомогою мостової чотириплечевої установки на частоті 1 кГц у кондуктометричних комірках з платиновими платинованими електродами, які попередньо відкалібровано за 12 водними розчинами  $\text{KCl}$ . Термостатували розчини у водних термостатах з точністю  $\pm 0,01$  К.

На відміну від авторів попередніх праць [7, 8], де в ході опрацювання кондуктометричних даних враховували лише асоціацію з утворенням іонних пар



та досить примітивне рівняння Шидловського для опису концентраційної залежності електричної провідності, ми використали розширене рівняння Лі-Уїтона [9]. Також застосовано раніше запропонований метод опрацювання експериментальних даних [10, 11] для одночасного розрахунку граничної молярної електричної провідності йонів та іонних трійників і констант асоціації йонів до іонних пар (I) та іонних трійників (II, III):



У цьому разі вважали, що константи утворення катіонних та аніонних трійників збігаються:  $K_T^+ = K_T^- = K_T$ .

Результати математичного опрацювання кондуктометричних даних наведені в табл. 1.

Гранична молярна електрична провідність іонів та іонних трійників збільшується з підвищенням температури для  $\text{NaI}$  та  $\text{Bu}_4\text{NI}$  в усіх досліджених сумішах розчинників, що може бути пов'язане зі зменшенням в'язкості розчинника з підвищенням температури. Однак, скоригована на в'язкість розчинника електрична провідність ( $\Lambda_0 \eta_0$ ) не є сталою у вивченому інтервалі температур, що може свідчити про зміну іон-молекулярної взаємодії.

Константи асоціації йонів в іонні пари ( $\lg K_A$ ) несуттєво збільшуються з підвищенням температури (табл. 2), що може бути пов'язане зі зменшенням діелектричної проникності. Константи асоціації йонів в іонні трійники ( $\lg K_T$ ) мало змінюються з температурою, однак мають тенденцію до збільшення.

Для визначення впливу сольватаційних ефектів на асоціацію йонів до іонних пар використано модель квадратичного потенціалу [12]:

$$U_{ij}(r) \begin{cases} \infty & , \quad r < a_{ij} \\ u_{ij}^{Coul}(r) + d_{ij}(r) & , \quad a_{ij} \leq r \leq R_{ij} \\ u_{ij}^{Coul}(r) & , \quad r > R_{ij} \end{cases} \quad (1)$$

Таблиця 1

Розраховані значення граничної молярної електричної провідності йонів та іонних трійників ( $\Lambda_o$ ,  $\Lambda_o T$ ,  $\text{См}\cdot\text{м}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ ) і добуток Вальдена–Писаржевського ( $\Lambda_o \eta_o$ ,  $\text{См}\cdot\text{Н}\cdot\text{с}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) у змішаному розчиннику діоксан – етанол

T, K	Електроліт	x(діоксан), %	$\varepsilon$	$\Lambda_o \cdot 10^4$	$\Lambda_o T \cdot 10^4$	$\Lambda_o \eta_o \cdot 10^7$
298,15	NaI	43,0	8,8	28±1	18±1	0,23
308,15	NaI	43,0	7,9	63,7±0,5	34,2±0,4	0,46
318,15	NaI	43,0	7,5	107±7	57,7±4,1	0,67
298,15	NaI	38,9	10,2	59±6	47±4	0,49
308,15	NaI	38,9	9,3	92,1±0,1	50,02±0,09	0,66
318,15	NaI	38,9	8,8	105±6	52,0±0,4	0,65
298,15	NaI	32,6	11,5	79,7±0,7	42,4±0,4	0,67
308,15	NaI	32,6	10,1	93,6±0,2	50,3±0,1	0,67
318,15	NaI	32,6	9,8	104±11	52±1	0,65
298,15	Bu <sub>4</sub> NI	47,8	7,3	74±19	47±7	0,63
308,15	Bu <sub>4</sub> NI	47,8	6,8	84±3	47±3	0,62
318,15	Bu <sub>4</sub> NI	47,8	6,6	98±2	48±7	0,62
298,15	Bu <sub>4</sub> NI	43,0	8,8	64±4	46±3	0,54
308,15	Bu <sub>4</sub> NI	43,0	7,9	87±3	55±3	0,63
318,15	Bu <sub>4</sub> NI	43,0	7,5	96±7	60±3	0,60
298,15	Bu <sub>4</sub> NI	38,9	10,2	53,5±0,5	32,6±0,2	0,45
308,15	Bu <sub>4</sub> NI	38,9	9,3	72±2	34,4±0,9	0,52
318,15	Bu <sub>4</sub> NI	38,9	8,8	90±2	40,5±0,6	0,56
298,15	Bu <sub>4</sub> NI	32,6	11,5	46,89±0,01	22,63±0,01	0,39
308,15	Bu <sub>4</sub> NI	32,6	10,1	47±1	26,3±0,9	0,34
318,15	Bu <sub>4</sub> NI	32,6	9,8	47,5±0,3	32,2±0,4	0,30

та теоретичне рівняння Ебелінга [13] для кулонівської константи іонної асоціації:

$$K_A^{Coul} = 8\pi a^3 \frac{N_A}{1000} \sum_{m=2}^{\infty} \frac{b^{2m}}{(2m)!(2m-3)}. \quad (2)$$

Значення зміни енергії Гіббса некулонівської взаємодії між іонами  $\Delta_A G_{ij}^* = N_A \cdot d_{ij}$  розраховували за квадратичним потенціалом  $d_{ij}$  за рівнянням (3):

$$K_A^{exp} = \frac{4\pi N_A}{1000} \left\{ \exp\left(-\frac{d_{ij}}{kT}\right) \left[ K_A^{coul}(a) - K_A^{coul}(R) \right] + K_A^{coul}(R) \right\}. \quad (3)$$

Отримані значення зміни енергії Гіббса некулонівської взаємодії наведено в табл. 2.

Для розчинів NaI зміна енергії Гіббса некулонівської взаємодії  $\Delta_A G_{ij}^*$  додатна, а для розчинів Bu<sub>4</sub>NI значення  $\Delta_A G_{ij}^*$  від'ємне для всіх температур і складів. Додатні значення  $\Delta_A G_{ij}^*$  свідчать про відштовхування (протилежне до кулонівського притягання) в зоні перекривання сольватних оболонок іонів. Зі збільшенням мольної частки діоксану зміна енергії Гіббса некулонівської взаємодії збільшується для NaI і зменшується для Bu<sub>4</sub>NI (див. табл. 2). Зміни, які спостерігають, пов'язані з різною інтенсивністю та природою сольватації катіонів у розчині.

Параметри найбільшого наближення йонів в іонному трійнику ( $a_3$ ) оцінювали з використанням теоретичного рівняння Дельсігноре [14]:

$$K_T = \frac{2\pi N_A a_3^3 b^2 Q}{1000} \quad (4)$$

Отримані значення  $a_3$  також наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Значення зміни енергії Гіббса некулонівської взаємодії ( $\Delta_A G_{ij}^*$ , кДж/моль), констант асоціації іонів до іонних пар та іонних трійників ( $lgK_A$ ,  $lgK_T$ , моль/дм<sup>3</sup>) та параметр  $a_3$  (нм) у змішаному розчиннику діоксан–етанол

T, К	Електроліт	$\epsilon$	$lgK_A$	$lgK_T$	$\Delta_A G_{ij}^*$	$a_3$
298,15	NaI	8,8	5,41±0,04	2,4±0,5	8,45	0,410
308,15	NaI	7,9	5,90±0,01	3,0±0,2	9,58	0,396
318,15	NaI	7,5	6,31±0,04	3,01±0,02	8,48	0,399
298,15	NaI	10,2	5,2±0,1	2,1±0,3	3,33	0,349
308,15	NaI	9,3	5,60±0,01	2,62±0,05	3,57	0,376
318,15	NaI	8,8	5,8±0,2	3,0±0,3	3,83	0,364
298,15	NaI	11,5	5,00±0,04	3,0±0,2	5,88	0,326
308,15	NaI	10,1	5,19±0,03	3,02±0,02	2,56	0,342
318,15	NaI	9,8	5,30±0,04	3,09±0,01	1,90	0,339
298,15	Bu <sub>4</sub> NI	7,3	7,6±0,2	2,4±0,2	-18,79	0,748
308,15	Bu <sub>4</sub> NI	6,8	7,7±0,5	2,5±0,3	-18,96	0,757
318,15	Bu <sub>4</sub> NI	6,6	7,8±0,3	2,6±0,3	-20,66	0,747
298,15	Bu <sub>4</sub> NI	8,8	5,85±0,05	1,93±0,06	-12,84	0,752
308,15	Bu <sub>4</sub> NI	7,9	6,13±0,04	1,96±0,05	-13,39	0,780
318,15	Bu <sub>4</sub> NI	7,5	6,22±0,07	1,96±0,06	-13,92	0,797
298,15	Bu <sub>4</sub> NI	10,2	5,16±0,02	2,07±0,08	-11,53	0,654
308,15	Bu <sub>4</sub> NI	9,3	5,5±0,09	2,3±0,3	-12,578	0,650
318,15	Bu <sub>4</sub> NI	8,8	5,7±0,1	2,24±0,06	-14,07	0,664
298,15	Bu <sub>4</sub> NI	11,5	4,48±0,01	2,36±0,01	-9,54	0,570
308,15	Bu <sub>4</sub> NI	10,1	4,50±0,03	2,3±0,2	-8,39	0,615
318,15	Bu <sub>4</sub> NI	9,8	4,51±0,01	2,1±0,2	-8,75	0,647

Згідно в уявленнями Фуосса [15], параметр  $a_3$  в контактному іонному трійнику  $a_3(\text{теор.}) = 1,5(r_+ + r_-)$ . Якщо розрахований параметр більший від  $a_3(\text{теор.})$ , то це може свідчити про утворення сольваторозділеного іонного трійника, якщо ж отриманий параметр  $a_3$  менший від  $a_3(\text{теор.})$ , то утворюються переважно контактні іонні трійники. У вивчених електролітах  $a_3(\text{теор.})$  для NaI становить 0,477 нм, а для Bu<sub>4</sub>NI – 1,071 нм. Як бачимо з табл. 2, розраховані значення  $a_3$  менші від наведених нижче, що може свідчити про утворення переважно контактних іонних трійників для NaI та Bu<sub>4</sub>NI у змішаному розчиннику діоксан–етанол.

Отже, уперше обчислено значення граничної молярної електричної провідності іонних трійників та констант асоціації йонів до іонних трійників для NaI і Bu<sub>4</sub>NI у змішаних розчинниках діоксану з етанолом в інтервалі температур 298,15–318,15 К з урахуванням утворення іонних пар та іонних трійників, які збільшуються зі зростанням мольної частки діоксану та температури. Зміни в  $\Lambda_0$ ,  $\Lambda_{0T}$ ,  $lgK_A$  та  $lgK_T$

пов'язані не лише зі зміною фізико-хімічних властивостей розчинника, а й зі зміною іон-молекулярних взаємодій, які визначені різною природою катіону електроліта. Розрахований параметр відстані в іонних трійниках свідчить про утворення переважно контактних іонних трійників.

1. *Bhattacharjee A., Roy M.N.* Ion association and solvation behaviour of tetraalkylammonium iodides in binary mixtures of dichloromethane + N,N-dimethylformamide probed by a conductometric study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. Vol. 12. P. 14534–14542.
2. *Roy M.N., Roy P.K., Sah R.S.* Ion pair and triple ion formations by some tetraalkylammonium iodides in binary mixtures of carbon tetrachloride + nitrobenzene // *J. Chem. Eng. Data.* 2009. Vol. 54. P. 2429–2435.
3. *Roy M.N., Sarkar L., Dewan R.* Ion-pair and triple-ion formation of some tetraalkylammonium iodides in *n*-hexanol and its binary mixtures with *o*-toluidine // *J. Chem. Thermodynamics.* 2011. Vol. 43. P. 371–376.
4. *Sinha A., Roy M.N.* Conductivity studies of sodium iodide in pure tetrahydrofuran and aqueous binary mixtures of tetrahydrofuran and 1,4-dioxane at 298.15 K // *Phys. Chem. Liq.* 2007. Vol. 45. N 1. P. 67–77.
5. *Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.* Органические растворители. М.: Изд-во иностр. л-ры, 1958.
6. *Левицька Н.К., Ткаченко Л.І., Шкодин О.М.* Дослідження температурної залежності в'язкості бінарних систем етанол-діоксан та ацетонітрил-діоксан // *Вісн. Харків. ун-ту. Хімія.* 1971. № 73. Вип. 2. С. 27–29.
7. *Левицькая Н.К., Ткаченко Л.И., Шкодин А.М.* Исследование электропроводности растворов иодистого натрия с неполярным компонентом // *Электрохимия.* 1971. Т. 7. Вып. 6. С. 877–879.
8. *Левицька Н.К., Ткаченко Л.І., Шкодин О.М.* Дослідження електропровідності розчинів  $\text{Bu}_4\text{NI}$  в ізоелектричних сумішах етанолу з діоксаном та етанолу з чотирьохлористим вуглецем // *Вісн. Харків. ун-ту. Хімія.* 1971. № 73. Вип. 2. С. 25–27.
9. *Lee W.H., Wheaton R.J.* Conductance of Symmetrical, Unsymmetrical and Mixed Electrolytes. 2. Hydrodynamic Terms and Complete Conductance Equation // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* 1978. Vol. 74. N 8. P. 1456–1482.
10. *Калугин О.Н., Панченко В.Г.* Интерпретация концентрационной зависимости электропроводности в растворах с низкой диэлектрической проницаемостью с учетом образования ионных пар и тройников // *Журн. физ. химии.* 2003. Т. 77. № 8. С. 1463–1467.
11. *Калугин О.Н., Панченко В.Г., Вьюнник И.Н.* Кондуктометрическое исследование ионной ассоциации и межчастичных взаимодействий в растворах 1–1-электролитов в этилацетате при 5–45 °С // *Журн. физ. химии.* 2005. Т. 79. № 4. С. 734–739.
12. *Rasajah J., Friedman H.* Charged Square-Well Model for Ionic Solutions // *J. Phys. Chem.* 1968. Vol. 72. N 9. P. 3352–3353.
13. *Ebeling W.* Theory of the Bjerrum ion association in electrolytes // *Z. Phys. Chem.* 1968. Vol. 238. N 5/6. P. 400–402.
14. *Delsignore M., Faber H., Petrucci S.* Molecular relaxation dynamics and ionic association of lithium tetrafluoroborate in dimethoxymethane // *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 90. N 14. P. 3294.

15. *Fuoss R.M., Kraus C.A.* Properties of Electrolytic Solutions. IV. The conductance minimum and the formation of triple Ions due to the action of the Coulumb forces // *J. Amer. Chem. Soc.* 1933. Vol. 55. N 6. P. 2387–2399.

**ELECTRIC CONDUCTIVITY AND ASSOCIATION OF SODIUM  
AND TETRABUTYLAMMONIUM IODIDES  
IN THE MIXED SOLVENT DIOXAN–ETHANOL**

**O. Kalugin, V. Panchenko, J. Serikova, I. Vyunnik, L. Tkachenko**

*V.N. Karazin Kharkiv National University,  
Svoboda Sq., 4, 61022 Kharkiv, Ukraine,  
e-mail: onkalugin@gmail.com*

Using previously proposed a method of conductometric data processing in solvents with a low dielectric constant and data on electric conductivity of NaI and Bu<sub>4</sub>nI in the mixed solvent dioxan – ethanol in the temperature range 298,15–318,15 K and molar fraction of dioxan 32,6–47,8 %, the limiting ion conductivities and association constants of ionic pair and triple ions are calculated. Obtained values are discussed in terms of ion-molecular interactions.

*Key words:* electric conductivity, association, ionic pair, triple ions, mixed solvents.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И АССОЦИАЦИЯ  
ЙОДИДОВ НАТРИЯ И ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ  
СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ДИОКСАН–ЭТАНОЛ**

**О. Калугин, В. Панченко, Ю. Серикова, И. Вьюнник, Л. Ткаченко**

*Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,  
пл. Свободы, 4, 61022 Харьков, Украина,  
e-mail: onkalugin@gmail.com*

С использованием ранее предложенного метода обработки кондуктометрических данных в растворителях с низким значением диэлектрической проницаемости и данных по электрической проводимости NaI и Bu<sub>4</sub>NI в смешанном растворителе диоксан–этанол в интервале температур 298,15–318,15 К и мольных долей диоксана 32,6–47,8% рассчитано суммарные электрические проводимости и константы ассоциации ионов с образованием ионных пар и ионных тройников. Полученные величины обсуждены в терминах ион-молекулярных взаимодействий.

*Ключевые слова:* электрическая проводимость, ассоциация, ионные пары, ионные тройники, смешанные растворители.

Стаття надійшла до редколегії 31.05.2011

Прийнята до друку 21.12.2011