

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

На правах рукописи

Гога Сергей Тарасович

УДК 544.351.3 + 544.623 + 544.7

**Ассоциация и сольватация в растворах тетраалкиламмониевых и
N-алкилпиридиниевых солей с гидрофобными анионами**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
Мчедлов-Петросян Николай Отарович
доктор химических наук, профессор

Харьков – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	8
РАЗДЕЛ 1 ИОНОФОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЙ КАТИОН: СОСТОЯНИЕ В РАСТВОРИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	13
1.1. Мицеллообразование коллоидных ПАВ в воде.....	13
1.2. Влияние природы противоиона на структуру мицелл и свойства мицеллярных растворов коллоидных ПАВ в воде.....	22
1.3. Солюбилизация, микроэмульсии и обращенные микроэмульсии.....	23
1.4. Исследование коллоидных объектов с помощью сольватохромных индикаторов.....	25
1.5. Растворимость солей, содержащих тетраалкиламмониевые катионы.....	28
1.6. Катион-анионная ассоциация и транспортные свойства ионов в органических растворителях по данным кондуктометрии.....	34
1.7. Выбор систем для исследования.....	40
РАЗДЕЛ 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	42
2.1. Реактивы.....	42
2.2. Посуда.....	47
2.3. Взвешивание.....	47
2.4. Методы исследования.....	47
РАЗДЕЛ 3 ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА НА СВОЙСТВА ПАВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....	55
3.1. Влияние природы противоиона на структуру мицеллярных растворов на основе <i>N</i> -цетилпиридиния и цетилтриметиламмония.....	55
3.2. Противоионы, вызывающие образование гидрофобных суспензий.....	71
3.3. Выводы к разделу 3.....	73

РАЗДЕЛ 4 ТЕРМОДИНАМИКА СОЛЬВАТАЦИИ ПЕРХЛОРАТОВ	
<i>N</i> -ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ, ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ И	
ТЕТРА- <i>n</i> -ПЕНТИЛАММОНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА–ПРОПАНОЛ-2.....	
	74
4.1. Кондуктометрические данные. Ассоциация и транспортные свойства	
симметричного (ТПА ⁺) и асимметричных (ЦП ⁺ , ЦТА ⁺) катионов.....	74
4.2. Растворимость.....	81
4.3. Термодинамика сольватации.....	89
4.3.1. Суммарные стандартные энергии Гиббса переноса асимметричных и	
симметричного четвертичных аммониевых ионов из воды в смеси вода–	
пропанол-2.....	89
4.3.2. Термодинамика сольватации поверхностно-активного катиона.....	91
4.4. Выводы к разделу 4.....	95
РАЗДЕЛ 5 РАСТВОРИМОСТЬ И СОЛЬВАТАЦИЯ ПЕРХЛОРАТОВ	
<i>N</i> -ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ И ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ В БИНАРНЫХ	
СМЕСЯХ ВОДЫ С МЕТАНОЛОМ, АЦЕТОНОМ И УКСУСНОЙ	
КИСЛОТОЙ.....	
	97
5.1. Растворимость и сольватация перхлората <i>N</i> -цетилпиридиния в метаноле,	
ацетоне, уксусной кислоте и их смесях с водой при 298.15 К.....	97
5.2. Растворимость и сольватация перхлората цетилтриметиламмония в	
метаноле, ацетоне и их смесях с водой при 298.15 К.....	104
5.3. Термодинамические характеристики растворения и переноса	
перхлоратов цетилтриметиламмония и <i>N</i> -цетилпиридиния в смесях вода –	
ацетон в интервале температур 278.15–308.15 К.....	107
5.4. Проводимость и константы ионной ассоциации ряда	
тетраалкиламмониевых перхлоратов в ацетоне при 298.15 К.....	115
5.5. Сопоставление данных о растворимости перхлоратов цетилпиридиния и	
цетилтриметиламмония в индивидуальных растворителях при 298.15 К.....	118
5.6. Выводы к разделу 5.....	119

РАЗДЕЛ 6 ДИССОЦИАЦИЯ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРХЛОРАТОВ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ИОНОВ В 4-МЕТИЛПЕНТАНОНЕ-2.....	121
6.1. Кондуктометрические данные.....	121
6.2. Схема равновесия и расчет значений Λ^∞ и K_A	128
6.3. Анализ значений констант ассоциации.....	132
6.4. Значения предельных молярных проводимостей.....	133
6.5. Транспортные свойства.....	134
6.6. Выводы к разделу 6.....	138
РАЗДЕЛ 7 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЬВАТОХРОМНЫХ ПИРИДИНИЙ N-ФЕНОЛЯТОВ (КРАСИТЕЛЕЙ РАЙХАРДТА) С ПЕРХЛОРАТАМИ N-АЛКИЛПИРИДИНИЯ И РОДСТВЕННЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ В МАЛОПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ.....	139
7.1. Строение исследованных индикаторов Райхардта и взаимодействия в ацетоне.....	139
7.2. Взаимодействия в хлороформе.....	143
7.3. Взаимодействия в бензоле и хлорбензоле.....	145
7.4 Краткий обзор состояния электролитов с дифильными органическими катионами в растворителях различной природы	152
7.5. Выводы к разделу 7.....	153
ВЫВОДЫ.....	154
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	156
СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ.....	181
Приложение А.....	184
Приложение Б.....	206
Приложение В.....	218

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

η – динамическая вязкость

τ – напряжение сдвига

γ – скорость деформации

K_A – константа ассоциации

K_{sp} – произведение растворимости соли

K_{sp}^w – произведение растворимости соли в воде

K_{sp}^s – произведение растворимости соли в смешанном растворителе

a – параметр расстояния наибольшего сближения ионов

x_i – молярная доля компонента растворителя

c – молярная концентрация раствора

T – термодинамическая температура

T_{Kp} – точка Крафта

Λ^c – молярная электропроводимость при данной концентрации

Λ^∞ – предельная молярная электропроводимость

Λ_T^∞ – предельная подвижность тройников

Λ_+ – подвижность катиона

$\Lambda^\infty \eta$ – число Писаржевского–Вальдена

γ_\pm^s – ионный коэффициент активности

s – растворимость

α – степень диссоциации электролита

$\Sigma \Delta G_{tr}^0$ – суммарная стандартная энергия Гиббса переноса ионов электролита

$\Sigma \Delta S_{tr}^0$ – суммарная стандартная энтропия переноса ионов электролита

$\Sigma \Delta H_{tr}^0$ – суммарная стандартная энтальпия переноса ионов электролита

R – универсальная газовая постоянная (8.314 Дж моль⁻¹ К⁻¹)

r – радиус иона

N_{agr} – число агрегации

- K_{T^+} – константа образования катионных тройников
- K_{T^-} – константа образования анионных тройников
- ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость
- ε_0 – диэлектрическая постоянная ($8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$)
- k – постоянная Больцмана ($1.381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$)
- $E_T(30)$ – эмпирический параметр полярности растворителей
- E_T^N – нормализованный параметр полярности
- λ_{max} – длина волны, соответствующая максимуму полосы поглощения
- ПАВ – поверхностно-активное вещество
- КПАВ – катионное поверхностно-активное вещество
- ККМ – критическая концентрация мицеллообразования
- МИБК – метилизобутилкетон (4-метилпентанон-2)
- СН – салицилат натрия
- n*-ТСН – *para*-толуолсульфонат натрия
- ЦТАБ – бромид цетилтриметиламмония
- ЦПБ – бромид *N*-цетилпиридиния
- ГН – гептаноат натрия
- n*-НБН – *para*-нитробензоат натрия
- ДСН – додецилсульфат натрия
- ТМАП – перхлорат тетраметиламмония
- ТЭАП – перхлорат тетраэтиламмония
- ТпрАП – перхлорат тетра-*n*-пропиламмония
- ТБАП – перхлорат тетра-*n*-бутиламмония
- ТПАП – перхлорат тетра-*n*-пентиламмония
- ТГексАП – перхлорат тетра-*n*-гексиламмония
- ТГептАП – перхлорат тетра-*n*-гептиламмония
- ЦТАП – перхлорат цетилтриметиламмония
- ЦПП – перхлорат *N*-цетилпиридиния
- ГТЭАП – перхлорат гексилтриэтиламмония

ОТМАП – перхлорат *n*-октадецил-триметиламмония

БПП – перхлорат *N*-бутилпиридиния

ТЭАПик – пикрат тетраэтиламмония

ТБАПик – пикрат тетра-*n*-бутиламмония

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Как известно, более 90 % всех описанных в литературе химических реакций протекают в растворах, при этом ионные процессы играют ключевую роль. Соли на основе четвертичных аммониевых катионов, в том числе асимметричных, принадлежат к числу наиболее важных электролитов, которые в воде, полярных и неполярных органических растворителях находятся в различном состоянии и могут играть различную роль в управлении химическим процессом. Так, в воде соединения асимметричных амфифильных катионов алкилтриметиламмония и алкилпиридиния образуют прямые мицеллы и микроэмульсии, в неполярных средах – обращенные. В полярных органических растворителях они могут служить фоновыми электролитами для электрохимических исследований, в двухфазных системах, в том числе каталитических – переносчиками анионов, а также могут быть основой жидкофазных мембранных электродов. В растворителях средней полярности необходим корректный учет неполноты диссоциации на ионы. В то же время, состояние этих катионов может кардинально изменяться в зависимости от химической природы аниона-противоиона. Поэтому представляется важным с единых позиций рассмотреть поведение соединений, содержащих длинноцепочечные алкилтриметиламмониевые и алкилпиридиниевые катионы и разные анионы в растворителях различной полярности и химической природы. Подобный анализ, проведенный на основе специально поставленных экспериментов, позволит расширить представления об этих важных для практики соединениях и сделать более рациональным их использование.

Связь с научными программами, планами, темами

Диссертационная работа выполнена на кафедре физической химии химического факультета Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина в рамках следующих научно-исследовательских проектов:

1. Госбюджетная научно-исследовательская тема “Політермічні дослідження термодинамічних та фізико-хімічних властивостей багатокомпонентних та

багатофазних систем та хімічних рівноваг у розчинниках різної природи” (номер государственной регистрации 0199U004408);

2. Госбюджетная научно-исследовательская тема “Дослідження фізико-хімічних властивостей та рівноваг у неводних та організованих розчинах при різних температурах” (номер государственной регистрации 0101U002787);

3. Госбюджетная научно-исследовательская тема “Кислотність, сольватація та асоціація в організованих розчинах, мікрореакторах та у нанохімічних об’єктах” (номер государственной регистрации 0104U000660);

4. Госбюджетная научно-исследовательская тема “Хімічні процеси у розчинах, що містять самоасоційовані молекулярні ансамблі, супрамолекули та складні нанорозмірні частинки” (номер государственной регистрации 0107U000661);

5. Госбюджетная научно-исследовательская тема “Кислотність, сольватація та асоціативні рівноваги у неводних та організованих розчинах, нанорозмірних дисперсіях та супрамолекулярних системах” (номер государственной регистрации 0110U001454);

6. Госбюджетная научно-исследовательская тема “Наносистеми та нановпорядковані матеріали: дизайн, фізико-хімічні характеристики, оптимізація умов використання у високих технологіях, медицині, аналізі” (номер государственной регистрации 0116U000834).

Целью работы было: выявить основные свойства и закономерности поведения электролитных систем на основе асимметричных тетраалкиламмониевых катионов с гидрофобными анионами в растворителях различной полярности.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие **задачи исследования:**

1. Провести реологические исследования водных мицеллярных растворов катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в присутствии гидрофобных противоионов и неполярных растворителей.

2. Изучить растворимость и диссоциацию перхлоратов *N*-цетилпиридиния (ЦП⁺), цетилтриметиламмония (ЦТА⁺) и тетра-*n*-пентиламмония (ТПА⁺) в ряде неводных и водно-органических сред, главным образом в системе вода–пропанол-2

в интервале температур 278.15–308.15 К.

3. Исследовать диссоциацию и транспортные свойства серии тетраалкиламмониевых перхлоратов в 4-метилпентаноне-2 (метилизобутилкетоне, МИБК).

4. Выявить состояние перхлоратов *N*-цетилпиридиния и цетилтриметиламмония в средах с низкой относительной диэлектрической проницаемостью с использованием набора сольватохромных индикаторов.

Объект исследования: процессы сольватации и ионной ассоциации в растворах солей, содержащих амфифильный поверхностно-активный катион.

Предмет исследования: влияние растворителя и температуры на растворимость, диссоциацию и транспортные свойства перхлоратов четвертичных аммониевых катионов в неводных средах, влияние природы противоиона и солюбилизации неполярных растворителей на вязкость мицеллярных растворов катионных ПАВ, сольватохромные эффекты в электролитных растворах в малополярных средах.

Методы исследования. Для достижения поставленных задач использовались методы кондуктометрии, спектрофотометрии, потенциометрии, ротационной и капиллярной вискозиметрии, растворимости, просвечивающей электронной микроскопии, динамического рассеяния света и термогравиметрии.

Научная новизна полученных результатов

1. Использование перхлората в качестве противоиона создаёт возможность исследования термодинамических характеристик мономеров катионных ПАВ в условиях, не осложнённых мицеллообразованием.

2. Выраженная амфифильность асимметричных катионов ЦП⁺ и ЦТА⁺ обуславливает лучшую сольватацию их в смешанных растворителях и более отрицательные значения ΔG_{tr}^0 по сравнению с симметричным катионом ТПА⁺.

3. Подвижности симметричных и асимметричных катионов, имеющих один и тот же ван-дер-ваальсовский объем, в 4-метилпентаноне-2 практически совпадают.

4. Взаимодействие в ацетоне пиридиниевых солей с сольватохромным

индикатором Райхардта, не содержащим заместителей в *орто*-положении к фенолятной группе, приводит к резким изменениям в электронных спектрах поглощения красителя.

5. В бензоле и хлорбензоле электролиты ЦП⁺СlO₄⁻ и ЦТА⁺СlO₄⁻ существуют в виде крупных (до нескольких десятков нанометров) агрегатов.

Практическое значение полученных результатов

1. Полученные в диссертации количественные данные позволяют осуществлять целенаправленное управление свойствами жидких систем содержащих ЦП⁺ и ЦТА⁺ путем варьирования состава растворителя, противоиона и температуры.

2. Вязкость водных мицеллярных растворов катионных ПАВ, резко возрастающая в присутствии гидрофобных противоионов, может быть существенно снижена путем введения органических растворителей, солюбилизующихся мицеллами.

3. Данные о растворимости и ионной ассоциации исследованных электролитов в различных неводных растворителях могут быть использованы в качестве справочных данных.

Личный вклад соискателя состоит в методическом и экспериментальном решении научной задачи исследования, обработке, анализе и интерпретации полученных результатов, участии в написании статей. Постановка задачи исследования, обсуждение результатов и формулирование выводов проведены совместно с научным руководителем, д.х.н., проф. Н.О. Мчедловым-Петросяном.

Автор выражает благодарность к.х.н., доценту В.Г. Панченко и ст. преп. П.В. Ефимову за помощь в проведении кондуктометрических исследований, к.х.н., доценту А.В. Лебедю за помощь в обработке кондуктометрических данных по уравнению Ли–Уитона, к.х.н., доценту Ю.В. Исаенко (Колледж национального фармацевтического университета) за участие в измерении спектров бетаиновых красителей в бензоле и микроэмульсиях, к.х.н. Д.Ю. Филатову за участие в исследовании обращенных микроэмульсий, к.ф.-м.н., доценту, вед. н.с. А.П. Крышталю (физико-технический факультет ХНУ имени В.Н. Каразина) и вед. инж.

НТК «Институт монокристаллов» П.В. Матейченко за проведение электронно-микроскопических исследований, к.х.н. Л.В. Кутузовой (Институт полимеров им. Лейбница, г. Дрезден, Германия) за проведение измерений динамического рассеяния света, а также д.т.н., профессору А.А. Кирееву (Университет гражданской обороны) за обсуждение результатов на начальном этапе исследований и к.х.н., доценту Е.Н. Глазковой за постоянные консультации по вопросам вискозиметрии растворов ПАВ и термодинамики растворения и сольватации.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались на следующих всеукраинских и международных конференциях: Друга Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (г. Киев, 2001 г.); Третя Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (г. Киев, 2002 г.); IV Всероссийская конференция молодых ученых (г. Саратов, 2003 г.); Сьома Всеукраїнська конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (г. Киев, 2006 г.); International conference "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials (MPC'07)" (г. Харьков, 2007 г.); Республиканская конференция "Оптические методы в современной физике" (г. Ташкент, 2008 г.); XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia (г. Казань, 2009 г.); Международная конференция "Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов" (г. Харьков, 2009 г.)

Публикации

Основные положения и результаты диссертации опубликованы в 21 научной работе, в том числе в 12 статьях в специализированных научных изданиях Украины и ведущих научных изданиях других стран, 9 тезисах докладов, а также в двух учебно-методических изданиях.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, семи разделов, списка литературы (250 источников), приложений А, Б и В. Общий объем диссертации – 183 страницы; работа содержит 35 рисунков и 25 таблиц.

РАЗДЕЛ 1

ИОНОФОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЙ КАТИОН: СОСТОЯНИЕ В РАСТВОРИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

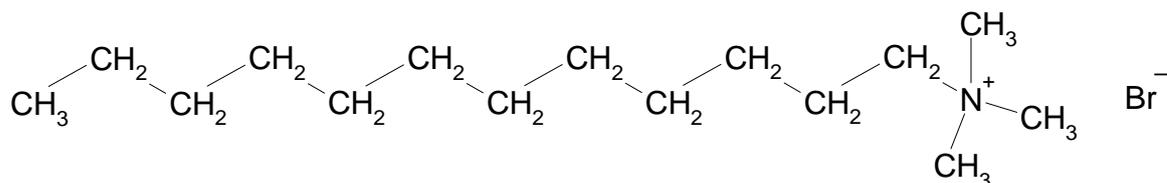
Исходя из поставленной цели и задач диссертационного исследования, необходимо последовательно рассмотреть литературные данные, касающиеся состояния поверхностно-активных (главным образом – длинноцепочечных) катионов в сочетании с противоионами различного типа, в средах различной природы. Прежде всего, речь идет о воде, где длинноцепочечные ПАВ образуют мицеллы, подверженные полиморфным превращениям, а также (в присутствии некоторых гидрофобных анионов-осадителей) твердую донную фазу либо суспензии. Соответственно, возникает проблема растворимости солей в воде и шире – в жидких средах вообще. Далее, необходимо рассмотреть состояние солей (ионофоров) в органических растворителях высокой и средней полярности, где возможна неполная диссоциация на ионы. Поскольку основным способом определения степени диссоциации ионофоров является кондуктометрия, целесообразно обсудить и транспортные свойства ионов (т.е. их подвижность) как функцию строения ионов и свойств среды. Наконец, в малополярных средах ионофоры существуют, как известно, не только в виде катион-анионных пар (двойников), но и в виде более крупных агрегатов, вплоть до обращенных мицелл. Поэтому еще один подраздел литературного обзора посвящен краткому рассмотрению этих вопросов.

1.1. Мицеллообразование коллоидных ПАВ в воде

Химические соединения, представляющие собой дифильные молекулы или соли, содержащие дифильные ионы, проявляют в водной среде поверхностно-активные свойства и поэтому называются поверхностно-активными веществами. Они сильно адсорбируются на различных поверхностях, уменьшая поверхностное

натяжение. Например, значение поверхностного натяжения воды на границе с воздухом снижается с 70 до 30–40 мДж/м². Под дифильностью (или амфифильностью) следует понимать наличие в молекуле (ионе) гидрофильной (хорошо гидратированной) и гидрофобной (обычно – углеводородной) частей, соединенных между собой ковалентно, что приводит, по образному выражению английского химика Хартли, к «раздвоению личности» молекулы (иона). Именно ориентация таких молекул или ионов на границе воды с воздухом углеводородными группами в сторону газовой фазы и является причиной снижения поверхностного натяжения. Дифильность является и причиной самопроизвольного образования в растворах агрегатов, называемых также ансамблями, ассоциатами, а чаще всего мицеллами, которые состоят из десятков, сотен или даже тысяч мономерных молекул (ионов). Эти мицеллы и образуют дисперсную фазу (микрофазу, псевдофазу) коллоидной системы. Поэтому ПАВ, которые способны сами по себе образовывать коллоидные растворы, называются коллоидными. Опыт показал, что углеводородная цепь в этом случае должна содержать от 7–8 до 18 атомов углерода. В случае более короткой цепочки образование агрегатов маловероятно, а соединения с более длинными углеводородными радикалами недостаточно растворимы в воде.

Типичным представителем коллоидных катионных ПАВ является, например, *n*-додецилтриметиламмоний бромид:



Вследствие способности образовывать ассоциаты такие вещества называются «самоассоциирующими ПАВ». Благодаря своим сильно выраженным моющим свойствам эти ПАВ называются также «детергентами». Также эти ПАВ самопроизвольно образуют в воде мицеллярные растворы.

Принято считать, что лишь мицеллярные растворы коллоидных ПАВ и являющиеся их разновидностью микроэмульсии, а также молекулярные растворы высокомолекулярных соединений в «хороших» растворителях, являются

термодинамически устойчивыми коллоидно-дисперсными системами. Самопроизвольность образования коллоидной системы путем диспергирования в жидкости по определению является критерием лиофильности (а когда дисперсионной средой является вода – то гидрофильности).

Основную необходимую информацию о лиофильных дисперсных системах, в том числе о мицеллах ПАВ, можно найти в известных монографиях [1–3], включая достаточно новые [4], в том числе учебники и монографии кафедры физической химии [5–8].

По-видимому, существование мицелл ПАВ было окончательно установлено более ста лет тому назад: в 1913 году было опубликовано подробное исследование Райхлера [9] и краткое сообщение МакБэна [10].

Концентрация ПАВ, при которой в растворе образуются мицеллы, носит название критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [1, 11]. Согласно определению, рекомендованному ИЮПАК, ККМ – это сравнительно узкий интервал концентраций, обозначающий предел, ниже которого мицеллы практически не обнаруживаются, а выше которого практически все вновь добавляемое ПАВ образует мицеллы. Появление мицелл фиксируется обычно по кривой зависимости «свойство–состав». В качестве таких свойств раствора могут быть использованы удельная и молярная электрические проводимости, поверхностное натяжение, мутность, показатель преломления, спектральные свойства дополнительно вводимых в систему соединений, вязкость и другие свойства [1–7]. Обычно значения ККМ довольно низкие, и уже при концентрациях $0.01\text{--}0.001\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ в водных растворах возникают мицеллы.

Мицеллообразование в водных растворах ПАВ является типичным проявлением гидрофобного взаимодействия [11, 12].

В водных растворах ПАВ усиление структурирования (обледеневание) воды вокруг неполярных углеводородных радикалов уменьшает энтропию системы. Возникающее противоречие, связанное с фундаментальным свойством стремления системы к максимуму энтропии, приводит к тому, что при дальнейшем повышении концентрации ПАВ в растворе отдельные молекулы (ионы) начинают

самопроизвольно объединяться с одновременным высвобождением части структурированной воды, в результате самопроизвольного объединения неполярных частиц происходит увеличение энтропии системы. Данный процесс получил название гидрофобного связывания или гидрофобного взаимодействия [11–13].

Мицеллы ПАВ в растворах средних концентраций обычно имеют размеры порядка нескольких нанометров. Эти структуры находятся в состоянии постоянного обмена с мономерными ПАВ, присутствующими в растворе.

Молекулярная растворимость ионных ПАВ невелика и приблизительно равна ККМ, но благодаря образованию агрегатов, в которых гидрофобный углеводородный радикал "скрыт" от воды гидрофильными "головками", возникает возможность практически неограниченного растворения ПАВ в форме мицелл.

При этом мицеллообразование ионных ПАВ становится возможным лишь выше некоторой критической температуры. Эта пороговая температура называется *точкой Крафта* ($T_{кр}$), но фактически это не точка, а узкий интервал температур. Это означает, что при температурах, превышающих $T_{кр}$ даже на несколько градусов, практически любое количество ионного ПАВ переходит в раствор в виде мицелл. Резкое повышение растворимости при $T > T_{кр}$ связано с тем, что при этом уже начинается мицеллообразование.

При температуре ниже $T_{кр}$ в водном растворе нет предпосылок для мицеллообразования (очевидно, энтропийная составляющая еще не обеспечивает достаточного вклада в энергию Гиббса мицеллообразования).

На начальной стадии образования (при концентрациях ПАВ вблизи ККМ) мицеллы обычно имеют сферическую форму, и коллоидная система практически монодисперсна. В более концентрированных растворах ПАВ возможен рост мицелл и изменение их формы.

Количество мономеров ПАВ, связанных в ассоциат, называется числом агрегации N_{agr} . Для мицелл, образующихся вблизи ККМ, значение N_{agr} обычно составляет от ≈ 20 – 30 до ≈ 100 – 200 , но иногда достигает и нескольких тысяч. Движущей силой образования ассоциатов ПАВ является вышеупомянутое гидрофобное взаимодействие, носящее энтропийный характер.

Имеются два основных подхода к описанию процесса мицеллообразования. Первый рассматривает мицеллообразование как обратимое динамическое равновесие, подчиняющегося закону действия масс (квазихимическая модель) [1, 2, 11]:



Другой подход рассматривает появление мицелл как образование новой фазы – псевдофазы. Отдельной фазой в классическом понимании мицеллы назвать нельзя, поскольку они включают конечное число молекул и не являются однородными – внутренняя часть и поверхностная область существенно отличаются друг от друга [11, 14]. Термодинамические исследования показывают, что эти подходы равноценны [11]. Свободную энергию мицеллообразования принято выражать в виде $\Delta G_m^0 = RT \ln(\text{ККМ})$.

Время образования и распада мицеллы составляет порядка 10^{-3} с, а время обмена ионами между мицеллой и водной фазой составляет от 10^{-5} до 10^{-7} с.

В литературе описано несколько тысяч ПАВ различного химического состава и строения [15]. Широко применяются продукты сульфирования углеводородов, прежде всего алкилсульфонаты, алкиларилсульфонаты и алкилсульфаты. Наиболее распространенным анионным ПАВ является *n*-додецилсульфат натрия, $C_{12}H_{25}OSO_3Na$.

Существует большое разнообразие катионных ПАВ, главным образом четвертичных аммониевых солей, таких, как упоминавшийся выше *n*-додецилтриметиламмоний бромид, цетилтриметиламмоний бромид, $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ Br^-$, а также ПАВ на основе пиридиниевых и четвертичных фосфониевых солей [15].

Кроме этих двух классов ПАВ существуют неионные, гидрофильными частями которых служат оксиэтиленовые цепочки [12], а также амфолитные (цвиттерионные) дифильные соединения [16]. Имеются также ПАВ с двумя

углеводородными радикалами [17], сдвоенные («гемини») ПАВ [18], и ряд других ПАВ, рассмотрение которых выходит за рамки настоящей диссертации.

Значения ККМ для наиболее распространенных ионных ПАВ бромида цетилтриметиламмония, бромида *N*-цетилпиридиния и додецилсульфата натрия при 25°C равны 0.0009, 0.006 и 0.0083 моль·л⁻¹ соответственно.

Величина ККМ зависит от химической природы ПАВ, длины и степени разветвления углеводородного радикала, присутствия органических растворителей и других частиц органической природы, а также от ряда других факторов [1, 11]. Определяющим является соотношение гидрофильных и гидрофобных свойств. Чем длиннее углеводородный радикал, тем меньше величина ККМ. Зависимость, ККМ от числа углеродных атомов в радикале выражается уравнением:

$$\lg \text{ККМ} = A - Bn, \quad (1.2)$$

где *A* и *B* – константы, характерные для данного гомологического ряда и температуры. Константа *A* зависит от природы и числа гидрофильных групп и постоянна для гомологов с разной длиной углеводородного радикала. Константа *B* приблизительно равна lg2 для молекул ПАВ с одной ионной группой [11, 19].

Значения ККМ катионных ПАВ при фиксированном катионе закономерно снижаются в последовательности Cl⁻ > Br⁻ > I⁻, что согласуется с «лиотропным рядом» и отражает ослабление гидратации аниона от хлорида к иодиду. Шмидт [20] показал, что для КПАВ существует линейная корреляция между значением ККМ и параметрами гидратации аниона.

Природа заряженной группы дифильного иона ПАВ также важна для формирования значения ККМ. Органические противоионы сильно снижают ККМ.

Значения ККМ для ионных ПАВ существенно зависят от типа противоиона и от ионной силы раствора (рост концентрации противоионов снижает ККМ). Например, для цетилтриметиламмоний бромида на основании экспериментальных данных получена зависимость [21]:

$$\lg \text{ККМ} = -4.84 - 0.60 \cdot \lg(\text{ККМ} + c_{\text{NaBr}}) \quad (1.3)$$

аналогичные уравнения получены и для анионных ПАВ. Зависимость ККМ от температуры весьма сложна и однозначно не выявлена [11].

Согласно современным воззрениям, мицеллы ионогенных ПАВ представляют собой пористые кластеры, поверхность которых хорошо гидратирована. В зависимости от концентрации ПАВ и добавок электролитов могут образовываться мицеллы разнообразной формы. Принято различать три основных типа мицелл: сферические (типа Хартли), палочкообразные или цилиндрические (типа Дебая) и пластинчатые или дискообразные (типа Мак–Бэна) [11]. При концентрациях ПАВ вблизи ККМ в отсутствие посторонних электролитов обычно образуются сферические мицеллы.

Классическая модель Хартли трактует мицеллу ПАВ как «сферическую каплю масла» в гидрофильной оболочке. Но это справедливо лишь в первом приближении. Хотя жидким углеводородам вообще свойственна некоторая упорядоченность, жидкое состояние углеводородных радикалов в мицелле отличается от состояния объемной жидкой фазы, характерного, например, для капли эмульсии. Благодаря ориентации полярных групп углеводородные «хвосты» частично фиксированы, и вся мицелла находится в жидкокристаллическом состоянии, подобно жидким пленкам.

В случае мицелл ионных ПАВ заряженные гидрофильные головные группы образуют вокруг углеводородной части *слой Штерна* (рисунок 1.1). Часть ионных групп (от 60% до 90%) в слое Штерна экранирована находящимися там противоионами; остальные противоионы находятся в диффузном слое Гуи–Чепмена.

Для мицелл бромида цетилтриметиламмония расчет в предположении сферической формы мицеллы (с радиусом 2.56 нм) показывает, что толщина слоя Штерна (включая α -метиленовую группу) составляет 0.4–0.5 нм, а объем – примерно половину общего объема мицеллы [22]. Согласно оценкам различных авторов, концентрация электролита в слое Штерна составляет от 3 до 6 моль·л⁻¹. Противоионы в слое Штерна могут находиться и между ионными головками ПАВ, уменьшая таким образом их взаимное отталкивание.

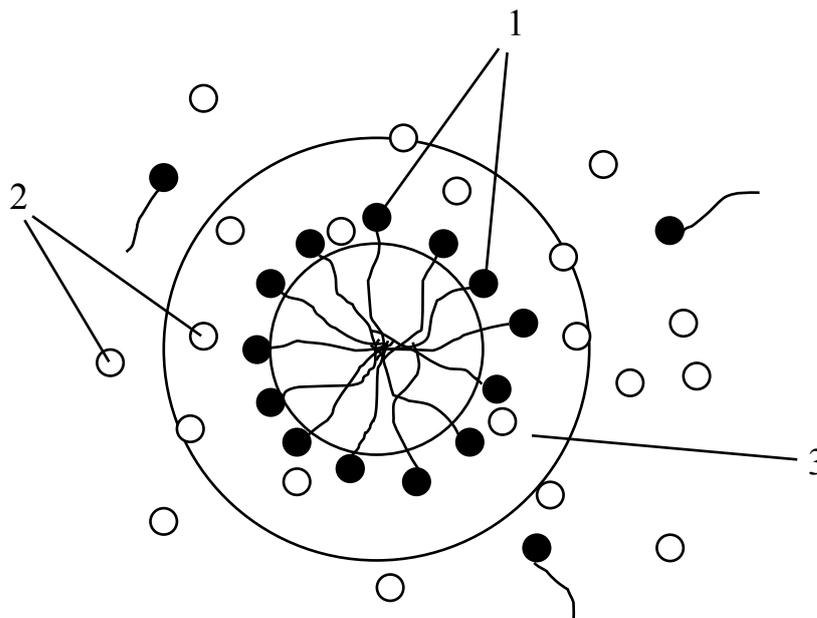


Рисунок 1.1. Схема сферической мицеллы катионного ПАВ.

- 1 – ионные головки ПАВ с углеводородными хвостами;
- 2 – противоионы;
- 3 – слой Штерна.

Различные типы мицелл представлены на рисунке 1.2. Помимо трех основных типов существует еще и ряд промежуточных. Пластинчатая мицелла представляет собой бислой молекул (ионов) ПАВ, гидрофильные части которых направлены в воду. Бислой может сворачиваться, превращаясь тем самым в так называемую "везикулу", внутри которой сохраняется вода (рисунок 1.2).

Одной из причин перехода сферических мицелл в эллипсоидальные, стержнеобразные, червеобразные, ленточные и пластинчатые структуры с явно выраженной асимметрией является отталкивание диффузных частей двойных электрических слоев: при сохранении сферической формы мицелл эти части перекрывались бы слишком сильно. Кроме того, благодаря когезии в одномерно- и двумерно-протяженных структурах углеводородные цепи располагаются более упорядоченно, чем в сферических мицеллах, что создает возможности для растворения большего количества ПАВ.

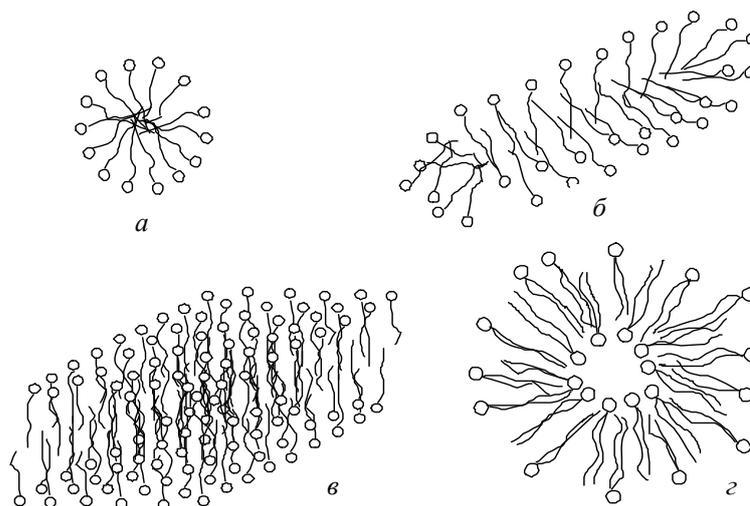


Рисунок 1.2. Разные типы мицелл (*a* – сферическая мицелла; *б* – цилиндрическая мицелла; *в* – пластинчатая мицелла; *г* – везикула) [5].

Такие системы сохраняют термодинамическую устойчивость и обратимость, и можно считать, что при каждой концентрации коллоидных ПАВ возникает определенное равновесие:

$$\text{СФЕРИЧЕСКИЕ МИЦЕЛЛЫ} \rightleftharpoons \text{ЭЛЛИПСОИДЫ} \rightleftharpoons \text{ЦИЛИНДРЫ} \rightleftharpoons \text{ЛЕНТЫ} \quad (1.4)$$

Область концентраций, где происходит превращение сферических мицелл в анизометрические, иногда называют "*второй критической концентрацией мицеллообразования*" и обозначают как ККМ_2 , подразумевая, что "*обычная*" ККМ есть ККМ_1 . На зависимости ряда свойств растворов ПАВ (например, электрической проводимости) от концентрации ПАВ в ряде случаев имеется второй изгиб, соответствующий ККМ_2 [23].

Вязкость характеризует транспортные свойства мицеллярных систем и является чувствительным индикатором структурных изменений в них. Замечено, что вязкость растворов ПАВ линейно увеличивается по мере роста их концентрации свыше ККМ_1 . При определенной концентрации ПАВ происходит скачкообразное увеличение вязкости.

После стадии превращения сферических мицелл в анизометрические дальнейшее увеличение концентрации ПАВ в воде приводит к образованию сплошных гелеобразных структур. Наряду с концентрацией ПАВ на эти переходы влияют температура, добавки электролитов и неэлектролитов, а в некоторых случаях и pH.

Кроме того, при варьировании концентрации ПАВ возможно некоторое изменение степени связывания противоионов.

1.2. Влияние природы противоиона на структуру мицелл и свойства мицеллярных растворов коллоидных ПАВ в воде

Помимо вышеупомянутого снижения значений ККМ, добавки электролитов как правило приводят к укрупнению мицелл, аналогично эффекту повышения концентрации самого ПАВ. Собственно, речь идет прежде всего о превращении сферических мицелл в анизометрические [24–26]. Эти превращения дают о себе знать прежде всего увеличением вязкости [24–27], но могут быть обнаружены и другими методами, например, при помощи малоуглового рассеяния нейтронов [28].

Особенно явно выражен данный эффект для катионных ПАВ при добавках некоторых органических анионов, прежде всего – ароматических [29, 30]. Введение салицилат-иона приводит к образованию особенно сильно вытянутых мицеллярных структур, видимых даже в оптический микроскоп [31–33]. Исключительно вязкими могут быть системы на основе катионных ПАВ с добавками тозилат-иона [34, 35]. При достаточно высоких концентрациях такие растворы ПАВ не вытекают из открытой колбы или стакана даже при переворачивании. Представления о существовании червеобразных мицелл стали общепринятыми [36–38]. Для понимания свойств таких систем уместна аналогия с растворами полимеров [26, 39].

Что касается крупных неорганических анионов, то они скорее являются осадителями, поскольку в их присутствии катионные ПАВ склонны образовывать малорастворимые в воде соединения. Последние экстрагируются ограниченно

смешивающимися с водой органическими растворителями. Катионные ПАВ используются поэтому в качестве т.н. «собирателей» в ионной флотации [40]. В последней работе критические концентрации ассоциации определялись по помутнению водных растворов. По этому показателю анионы разделяются на две группы: для ионов Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- ассоциация проявляется гораздо слабее, чем для сложных ионов ReO_4^- , ClO_4^- , IO_4^- , BF_4^- [40]. Так же действует и анион тетрафенилбората. По-видимому, речь идет об образовании суспензий [6, 41, 42]. Аналогично влияют добавки анионных ПАВ к катионным: в большинстве случаев образуются суспензии, имеющие гидрофобную природу и коагулирующие под действием электролитов [43]. Наряду с осаждением из водного раствора взаимодействие катионных ПАВ с анионными используется в двухфазном титровании [44].

Имеется ряд способов синтеза катионных ПАВ с различными анионами-противоионами. Укажем здесь на интересный прием, связанный с получением солей алкилтриметиламмония и алкилпиридиния с заданным анионом X^- путем разложения нерастворимого в воде ксантогената данного катиона введением соответствующей кислоты HX [45].

1.3. Солюбилизация, микроэмульсии и обращенные микроэмульсии

Как известно, добавки органических растворителей к мицеллам ПАВ в воде оказывают двоякое действие. Что же касается растворителей, практически не смешивающихся с водой, таких как бензол, толуол или гексан, то они могут «растворяться» внутри углеводородного ядра мицелл ПАВ, хотя последнее и не является полностью безводным. Это явление называется солюбилизацией [1, 3, 4] и имеет чрезвычайно важное значение для коллоидной химии, химической кинетики, биотехнологии, мембранологии и т.п.

Разновидностью солюбилизации можно считать и образование микроэмульсий. Особенно эффективна солюбилизация неполярных углеводов

мицеллами ПАВ (в том числе и катионных) с добавками ограниченно растворимого в воде спирта (начиная с C_4). Образующиеся системы называют микроэмульсиями; при определенных соотношениях концентраций компонентов они являются лиофильными (термодинамически устойчивыми) дисперсными системами [46–48] (рисунок 1.3).

В обычных эмульсиях размер частиц составляет от ≈ 100 нм до микрон, а в микроэмульсиях размеры как минимум на порядок меньше [49–53]. В цитированных работах подробно обсуждаются структура и условия стабильности микроэмульсий.

Как и мицеллы ПАВ, микроэмульсии могут быть как прямыми, так и обратными (обращенными). В последнем случае, реализуемом обычно в малополярных средах, углеводородные радикалы направлены в сторону растворителя, а гидрофильные части – внутрь структуры. В случае обращенных микроэмульсий речь идет уже о сольubilизации воды (рисунок 1.3). Вода в этом случае находится внутри в особом состоянии, причем различают различные узкие области водной нанодисперсной фазы [54–56]. Важнейшей характеристикой обращенных микроэмульсий является параметр W , представляющий собой соотношение числа молей воды и ПАВ. Но имеется также множество работ, посвященных сольubilизации полярных растворителей в обращенных мицеллах ПАВ [57].

Здесь нет возможности дать сколько-нибудь подробный обзор строения и свойств обращенных микроэмульсий на основе катионных ПАВ. Приведем лишь ссылки на некоторые работы, посвященные особенностям этого типа организованных растворов [58–65].

Возросшая в последнее время популярность обращенных микроэмульсий связана с тем, что они чрезвычайно широко используются в качестве реакторов для синтеза наночастиц: размер последних лимитируется размером водного ядра нанокнопель [55, 56, 66].

На кафедре физической химии к настоящему времени защищены кандидатские диссертации, посвященные ионным равновесиям в микроэмульсиях – как прямых [67–69], так и обращенных [68–70].

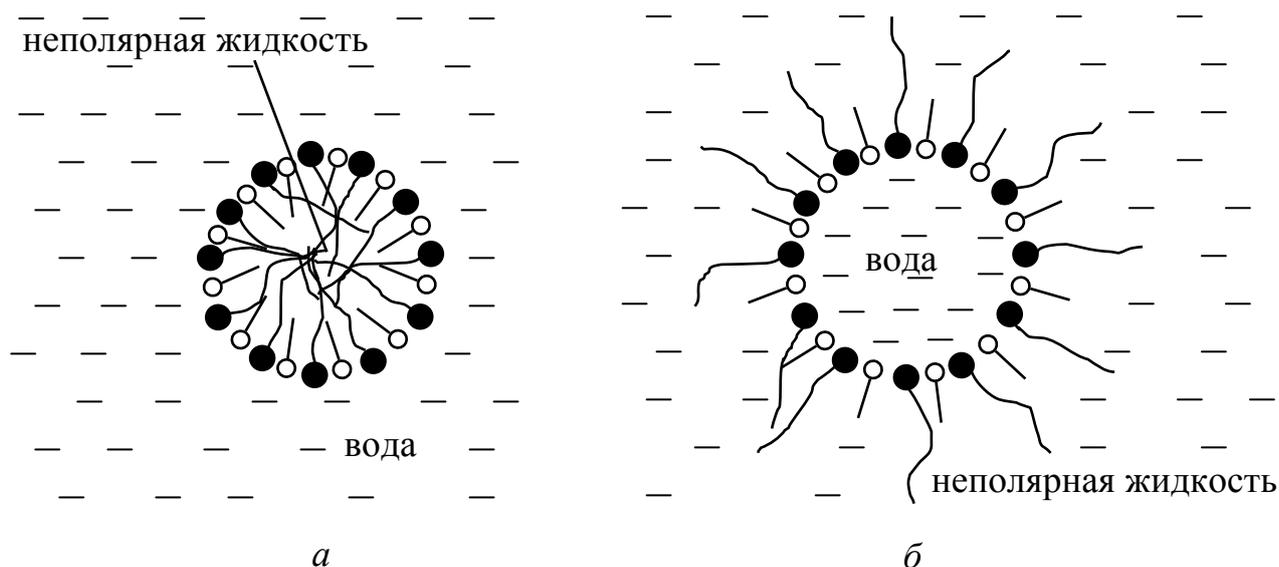


Рисунок 1.3. Схематическое изображение капли прямой микроэмульсии (а) и капли обратной микроэмульсии (б).

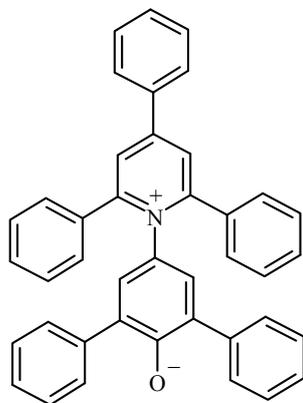
1.4. Исследование коллоидных объектов с помощью сольватохромных индикаторов

Важным инструментом для исследований свойств мицелл и других ультрамикрорегетерогенных систем является применение сольватохромных зондов. При этом следует учитывать, что такие реагенты дают информацию главным образом о своем ближайшем окружении, называемом также микроокружением. Локализация же сольватохромных зондов различного типа в мицеллах ПАВ может быть существенно различной.

Под *сольватохромией* понимают индуцированное изменением полярности среды значительное изменение положения (а иногда и интенсивности) полосы поглощения в УФ- и видимом диапазонах. Гипсохромный (или голубой, или коротковолновый) сдвиг полосы поглощения при повышении полярности растворителя принято называть отрицательным, а батохромный (или красный, или длинноволновый) сдвиг – положительным сольватохромным эффектом. По

определению Райхардта [71], принятому сейчас многими специалистами [72], полярность растворителя определяется его сольватационной способностью по отношению к реагентам и активированным комплексам, а также молекулам в их основном и возбужденном состояниях. Это, в свою очередь, зависит от всех возможных, как специфических, так и неспецифических межмолекулярных взаимодействий между молекулами растворителя и растворенного вещества (за исключением протонирования, редокс-реакций, комплексообразования и других химических процессов).

Влияние растворителей на электронные спектры поглощения органических ароматических соединений определяется главным образом природой хромофора и электронного перехода ($\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, переходы с переносом заряда). Особый интерес представляют электронные переходы $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ и переходы с переносом заряда. Один из самых мощных сольватохромных эффектов зарегистрирован для 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1-ил)фенолята:



Чрезвычайно большой индуцированный растворителем сдвиг полосы поглощения, отвечающий переходу $\pi \rightarrow \pi^*$ с внутримолекулярным переносом заряда, был положен в основу эмпирического параметра полярности растворителей, $E_T(30)$. Цифра 30 показывает, что это соединение было под номером 30 в основополагающей статье [73, 74].

$$E_T(30) = hc\tilde{\nu} N_A = 28591/\lambda_{\max}, \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1} \quad (1.5)$$

где h – постоянная планка, c – скорость света, $\tilde{\nu}$ – волновое число в см^{-1} , N_A – число Авогадро. Кроме параметра $E_T(30)$ применяется и нормализованный параметр полярности E_T^N :

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{растворитель}) - E_T(\text{ТМС})}{E_T(\text{вода}) - E_T(\text{ТМС})} = \frac{E_T(\text{растворитель}) - 30.7}{32.4}. \quad (1.6)$$

Стандартными растворителями с максимальной и минимальной полярностями являются вода и тетраметилсилан (ТМС, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$), а параметр E_T^N изменяется в диапазоне от 0.000 (ТМС, наименее полярный растворитель) до 1.000 (вода, наиболее полярный растворитель).

Длинноволновая полоса поглощения красителей Райхардта изменяется также при взаимодействии их с ионами металлов и с другими электроноакцепторными частицами, и даже при введении в раствор высоких концентраций индифферентных солей [71].

Бетаины Райхардта широко используются для исследования ультрамикрорегетерогенных объектов, таких как мицеллы, капли микроэмульсий (включая обращенные микроэмульсии), золь–гель системы, везикулы, липосомы фосфолипидов, макромолекулы. Известно, что при связывании бетаинов мицеллами ПАВ, каплями микроэмульсий, липосомами фосфолипидов, а также дисперсной фазой гелей, допированных ПАВ, батохромный сдвиг полосы поглощения по отношению к водному раствору может достигать почти 100 нм [75].

Согласно данным о ЯМР-спектрах, бетаиновый краситель Райхардта с атомами хлора в положениях 2 и 6 ориентирован в мицеллах КПАВ фенолятной группой в область Штерна, а катионной частью – в гидрофобное ядро мицелл [76], а данные, полученные тем же методом для красителя без заместителей в указанных положениях, указывают на ориентацию катионной части красителя в водную фазу [77].

Хотя молекулы красителей сравнительно велики (ван-дер-ваальсовский объем молекулы соединения II составляет 0.83 нм^3 ; эта молекула протяженностью 1.26 нм

умещается в полость объемом 1.03 нм^3 [78]), но мицеллы имеют объем как минимум на порядок больший. Поэтому возможна существенно различная локализация дипольных молекул бетаинов в мицеллах ПАВ.

Имеются также литературные данные о спектрах поглощения индикатора Райхардта в обращенных микроэмульсиях [79].

1.5. Растворимость солей, содержащих тетраалкиламмониевые катионы

В заключение раздела 1.2 мы подошли к проблеме растворимости солей, содержащих тетраалкиламмониевые катионы и гидрофобные анионы, в том числе в смешанных водно-органических и неводных растворителях.

Фундаментальным термодинамическим свойством любого химического соединения является его растворимость в том или ином растворителе. Растворимость – это способность вещества растворяться в данной жидкой среде. Количественной мерой растворимости является концентрация (или активность) насыщенного раствора. Имеется множество обзоров и справочников, суммирующих опубликованные данные по растворимости как неорганических, так и органических соединений в воде и в неводных средах, в том числе регулярно издаваемых Национальным институтом стандартов и технологии, NIST (ранее – Национальное бюро стандартов США, NBS): SOLUBILITY DATA SERIES (под общей редакцией А. С. Кертеса). Имеется специальная сводка банков данных по растворимости [80–83]. Таким образом, к настоящему времени накоплен огромный фактический материал по растворимости, в том числе по растворимости органических электролитов. Постоянно совершенствуются методики измерения растворимости [84], в частности, растворимости электролитов при помощи кондуктометрического метода [85].

Образование малорастворимых в воде солей давно используется в аналитических целях, например, осаждение тетрафенилборатов алкиламмониевых катионов [86], перхлората тетрафениларсония [87] и образование ионных пар катионными ПАВ с анионами [88].

Теория растворимости электролитов-ионофоров в жидких средах развивалась давно. Развитие и обобщение современных представлений отражены в работах Измайлова [89], Мищенко [90], Крестова [91], Фиалкова [92] и других авторов. Исследования в этой области продолжались и в последующие годы [93, 94].

Данные о растворимости в различных растворителях позволяют оценить энергии Гиббса пересольватации (т.е. перехода от одного растворителя к другому) для суммы ионов электролита, что, в свою очередь, может быть использовано для оценки энергий пересольватации и коэффициентов активности переноса отдельных ионов после принятия ряда внетермодинамических допущений [89, 95–102].

Н.А. Измайлов с сотрудниками [89] получил выражение, связывающее растворимость электролита в двух растворителях, s_I и s_{II} с соотношением коэффициентов активности соли в этих растворителях и величинами ε_r растворителей (ниже оно приведено в системе единиц СИ):

$$\lg \frac{s_I}{s_{II}} = \frac{e^2 N_A}{4.6 \times 4\pi \varepsilon_0 R T} \frac{1}{\nu} \sum \frac{z_i^2}{r} \left(\frac{1}{\varepsilon_{r,II}} - \frac{1}{\varepsilon_{r,I}} \right) + \frac{\sum \Delta G_{\text{solv}}}{2.3 \nu R T}, \quad (1.7)$$

где e – заряд протона,

N_A – число Авогадро,

R – универсальная газовая постоянная,

T – абсолютная температура, К,

$\varepsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$,

$\varepsilon_{r,I}$ и $\varepsilon_{r,II}$ – относительные диэлектрические проницаемости соответствующих сред,

ν – сумма стехиометрических коэффициентов (равна 2 для 1:1 электролита),

r – радиус иона,

z_i – заряд иона,

ΔG_{solv} – изменение энергии сольватации иона при переносе из одного растворителя в другой, не учтенное борновской составляющей.

Размеры данного обзора не позволяют подробно рассмотреть проблему

растворимости солей. Остановимся лишь на некоторых примерах, относящихся прежде всего к тетраалкиламмониевым соединениям. Такие данные в литературе имеются.

Так, например, ряд предыдущих исследований посвящен растворимости солей тетраалкиламмониев, не образующих в водных растворах мицелл [82]. Отметим, прежде всего, исследование растворимости солей с симметричными катионами R_4NX ($R=CH_3-n-C_8H_{17}$, включая *изо*- C_4H_9 и *изо*- C_5H_{11} ; $X^- = Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-$ и ClO_4^-) в воде [93]. Исследована также растворимость иодида, тиоцианата и перхлората цетилтриметиламмония в воде [42]. Этот поверхностно-активный катион с более гидрофильными противоионами образует в водных растворах мицеллы, но в случае относительно гидрофобных анионов (таких, как перхлорат) термодинамическая выгодность осаждения перевешивает склонность к мицеллообразованию.

С другой стороны, в неполярных растворителях, таких, как бензол, не только ПАВ с длинным углеводородным радикалом образуют обращённые мицеллы (см. раздел 1.3), но и соли симметричных тетраалкиламмониев, например, тиоцианат тетра-*n*-бутиламмония, склонны образовывать крупные агрегаты [90], которые можно уже рассматривать в некоторых случаях как зародыши новой фазы [89, 103]. Криоскопические данные указывают на возрастание этой тенденции с увеличением концентрации солей в бензоле [104]; исследование давления пара и светорассеяния растворов перхлората трилауриламмония позволило оценить константы ступенчатой агрегации соли в бензоле [105]. Из более поздних работ нужно отметить исследование влияния природы аниона на агрегацию в бензоле солей общей формулы $(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2X$, где $X^- = BF_4^-, PF_6^-, B(C_6H_5)_4^-$ и т.п., методом диффузионного ЯМР [106]. Обнаружено, что при повышении концентрации солей до $0.03-0.05$ моль·л⁻¹ агрегаты, содержащие до ≈ 50 молекул, образуются в случае крупных анионов, таких, как тетрафенилборат (в отличие от малых фтор-содержащих анионов, для которых числа агрегации даже в 0.1 моль·л⁻¹ растворах не превышают 6–8 [106]).

Ассоциация четвертичных аммониевых солей наблюдается и в хлороформе. Так, методом измерения давления пара показано, что ассоциация усиливается с

удлинением алкилтриметиламмония от C_4 до C_{10} и C_{14} и в ряду $Cl^- < Br^- < CNS^-$, причем числа агрегации достигают 15 [107]. Еще заметнее ассоциация в случае алкилпиридиниев [108]. Далее эти исследования были распространены на количественное описание соответствующих экстракционных систем вода–хлороформ [109]. Имеются и другие работы, посвященные ассоциации и мицеллообразованию солей четвертичных аммониевых оснований в экстракционных системах [110]. Предпринимались и попытки теоретического анализа ассоциации ионных ПАВ в малополярных растворителях [111].

В бензоле, толуоле и других малополярных растворителях растворимость тетраалкиламмониевых солей существенно зависит от природы противоиона. Так, в противоположность водным растворам, в этом случае хлориды растворимы хуже, чем иодиды или перхлораты. Влияние природы растворителя на растворимость серии перхлоратов симметричных тетраалкиламмониевых ионов иллюстрируют данные Дено и Беркхаймера: например, в случае перхлората тетра-*n*-пентиламмония растворимость в воде, этаноле и бензоле составляет 0.00067, 0.037 и 0.00111 моль·л⁻¹ [112]. Иодиды растворимы в воде и в этаноле несколько лучше, чем перхлораты [112].

При переходе от воды к смешанным водно-органическим растворителям растворимость симметричных тетраалкиламмониевых солей возрастает благодаря сольватации органических катионов неводным компонентом смеси. Интерес представляют систематические исследования, проведенные Киреевым и Безуглым с сотрудниками [113–118]. Ими изучалась растворимость перхлоратов тетраметил- и тетраэтиламмония в сравнении с перхлоратами калия, рубидия и цезия в смесях воды растворителями различной природы. Так, была определена растворимость солей в смесях воды с одноатомными спиртами: метанолом, этанолом, пропанолом-1, пропанолом-2 и *трет*-бутанолом, а также в системе вода–этиленгликоль [113], с ацетоном, метилэтилкетонем, ацетонитрилом, диметилформамидом и диметилсульфоксидом [114–118]. На основании численных данных по растворимости рассчитаны энергии Гиббса пересольватации (переноса) суммы ионов, позволяющие существенно расширить представление о сольватации

катионов различной природы и строения. К сожалению, эти исследования, а также проведённое ранее термодинамическое исследование перхлоратов калия, рубидия, цезия, тетраметиламмония, тетрапропиламмония, тетрабутиламмония в смешанных растворителях вода–метанол, вода–этанол, вода–диоксан, вода–ацетон, вода–уксусная кислота [119] не охватывают длинноцепочечных асимметричных катионов тетраалкиламмония, представляющих в настоящее время особый интерес вследствие их поверхностно-активных и мицеллообразующих свойств.

Примером изучения термодинамики растворения и переноса соли крупного органического аниона может служить исследование растворимости тетрафенилбората калия в смешанном растворителе вода–*трет*-бутанол [94].

Возвращаясь к растворимости солей в воде, отметим определение произведения растворимости алкилсульфатов фосфониевых солей [120]: существенно положительные значения энтропии катион-анионного взаимодействия указывают на важную роль гидрофобной составляющей.

Термодинамика растворения в воде большой серии симметричных тетраалкиламмониевых солей, в том числе и перхлоратов, исследовалась в уже упоминавшейся работе в температурном интервале от 278 до 318 К [93]. Значения энтальпии растворения, найденные из зависимости растворимости от температуры, были сопоставлены с данными, полученными при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии. Стандартные энтропии растворения тем отрицательнее, чем длиннее углеводородные радикалы; например, для перхлоратов тетра-*n*-бутил- и тетра-*n*-октиламмония $\Delta S_{298}^{\circ} = -129$ и -266 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ соответственно. При этом в расчете на число углеродных атомов значение ΔS_{298}° примерно постоянно и в среднем составляет -8.8 Дж моль⁻¹ К⁻¹ [93]. Полученные результаты хорошо согласуются с представлениями о гидрофобной гидратации ионов тетраалкиламмония ТAA⁺. Миргород и Чепенко предложили подход, связанный с разделением энергии Гиббса на электростатическую и гидрофобную составляющую [121]. Термодинамика взаимодействия противоположно заряженных органических ионов исследовалась и в других работах Миргорода с сотрудниками [122, 123], а Фиалков выдвинул идею вычисления истинных, или «вант-

гоффовских» термодинамических характеристик процесса растворения электролитов путем учета влияния температуры на значение ε_r растворителя, в частности, воды [124].

Что касается длинноцепочечных катионов, то в водных растворах ЦТАБ, ЦПХ и подобные катионные ПАВ характеризуются гораздо большей растворимостью, чем соответствующие перхлораты, а по достижении температуры Краффта имеют практически неограниченную растворимость, вплоть до набухшего гидрогеля.

Растворимость при переходе от воды к водно-органическим смешанным растворителям в случае ЦТАБ, ЦПХ и т.п. повышается, как и в случае симметричных тетраметил- и тетраэтиламмониевых солей.

В то же время небольшие добавки самых разнообразных органических неэлектролитов снижают ККМ [125–128]. Объяснение данных эффектов заключается в том, что добавление спиртов, амидов и других органических соединений к водным растворам катионных ПАВ приводит к образованию смешанных мицелл ПАВ–неэлектролит при концентрациях ПАВ, более низких, чем ККМ так называемых гомомицелл.

С другой стороны, большие добавки увеличивают ККМ, так как ослабляется гидрофобная гидратация, которая является движущей силой мицеллообразования (см. раздел 1.3). Создание значительных концентраций неограниченно смешивающихся с водой растворителей может приводить в конечном итоге к распаду мицелл ПАВ ввиду повышения растворимости мономеров ПАВ.

В то же время, в мицеллообразование в водно–органических средах при умеренных содержаниях неводного компонента остаётся возможным, и имеется целый ряд работ, посвящённых исследованию термодинамики этого процесса.

Так, исследована термодинамика мицеллообразования и мицеллярные свойства бромида тетрадецилтриметиламмония в системе вода–формамид [129], а ЦПБ – в смесях воды с низшими спиртами от метанола до бутанола [130] и в других смесях [131]. Исследование мицеллообразования в метаноле и этаноле проводилось также и для бромида додецилтриметиламмония [132]. Влияние особенностей противоиона на мицеллообразование катионных ПАВ в системе вода–этиленгликоль

[133, 134]. Есть примеры исследования мицеллообразования ионных ПАВ в смесях воды с тетрагидрофураном и ацетонитрилом [135]. Термодинамика мицеллообразования хлоридов *n*-алкилпиридиния изучалась при помощи потенциометрического метода [136]. В водно-органических смесях исследовалось также мицеллообразование гемини ПАВ [137].

В то же время исследование термодинамики сольватации мономерных ионов ПАВ затруднено именно мицеллообразованием, в том числе и в водно-органических и неводных растворителях.

Поэтому представляется целесообразным проводить термодинамические (в том числе политермические) исследования растворимости и сольватации солей с поверхностно-активными катионами и анионами, исключаящими мицеллообразование. В качестве таких солей нами были выбраны перхлораты цетилтриметиламмония и *N*-цетилпиридиния.

1.6. Катион-анионная ассоциация и транспортные свойства ионов в органических растворителях по данным кондуктометрии

Количественная информация о равновесии и проводимости ионофоров чрезвычайно важна как для теории растворов, так и для решения многих прикладных проблем [99, 138–144]. При этом изучение растворов электролитов, содержащих тетраалкиламмониевые ионы, имеет большое значение для химии растворов, экстракции, межфазного катализа, полярографии, коллоидной химии и т.д. Поэтому поведению таких солей (TAA^+X^-) в различных растворителях посвящено большое число работ.

Кондуктометрии растворов ионофоров в неводных средах посвящена обширная литература [141, 142, 145–149]. Обработка экспериментальных данных позволяет получить для ионофора значения константы катион-анионной ассоциации, K_A , и Λ^∞ . Данные об электропроводимости растворов позволяют оценить степень диссоциации электролита-ионофора StA , как отношение молярной электропроводимости при данной концентрации (Λ^c) к предельной молярной

электропроводности (Λ^∞), которая определяется экстраполяцией к бесконечному разбавлению

$$\alpha = \frac{\Lambda^c}{\Lambda^\infty}. \quad (1.8)$$

Практически определение константы диссоциации электролита сводится к измерению молярной электропроводности Λ^c серии растворов с различными концентрациями. Далее с введением поправок на релаксационный и электрофоретический эффекты и ионные коэффициенты активности ищется набор параметров, наилучшим образом описывающих экспериментальные фореограммы (зависимости $\Lambda^c - \sqrt{c}$). Различные подходы к расчету констант диссоциации наиболее полно рассмотрены в работах Калугина и Вьюнника [150] и Сафоновой и Колкера [141, 142]. Как известно [151], разные методы обработки одних и тех же данных приводят в ряде случаев к существенно различающимся значениям констант. Уравнения Фуосса–Крауса или Шидловского могут быть использованы для оценки констант в первом приближении. В настоящее время одним из наиболее корректных подходов считается использование уравнения [152–154], учитывающего в числе прочих факторов и диэлектрическое насыщение вблизи ионов. Хотя измерения и ведутся с учетом проводимости чистого растворителя, все же значения его удельной проводимости, являющиеся критерием чистоты, необходимо сверять с наиболее надежными литературными данными. Такие данные для многих растворителей имеются в справочнике Ланге [83]. Полезный обзор имеется в книге Изутсу [155].

Значения подвижностей ионов в данном растворителе, $\Lambda_{\text{ion}}^\infty$, получают либо из независимого эксперимента по определению чисел переноса [155] либо разделением соответствующих значений Λ^∞ на слагаемые. Хотя в последнем случае в качестве стандартного электролита обычно используют ионофор с крупными и близкими по размеру ионами, не способными к специфическим взаимодействиям, разделить значение Λ^∞ пополам можно лишь условно. Так, применение для этой цели

тетрафенилбората тетра-*n*-бутиламмония Коэтзи и Каннингхэм [156] сочли недостаточно корректным, полагая, что катион несколько крупнее аниона, и предложили взамен тетраизоамилборат тетраизоамиламмония [157]. Но, согласно Джеймсу и Фуоссу [158], на долю тетра-*n*-бутиламмония приходится даже бóльшая часть значения Λ^∞ проводимости тетрафенилбората тетра-*n*-бутиламмония:

$$\Lambda_{\text{TBA}^+}^\infty = 0.519 (\Lambda_{\text{TBA}^+}^\infty + \Lambda_{\text{TPB}^-}^\infty). \quad (1.9)$$

Многими авторами использовалось именно это соотношение. Впоследствии были предложены и другие варианты разделения Λ^∞ ионофоров на ионные вклады [159]. Сафонова, Пацация и Колкер [148] получили значения подвижностей ионов в ацетонитриле при различных температурах, исходя из соответствующих значений $\Lambda_{\text{ClO}_4^-}^\infty$.

Имеются значения ионных подвижностей в пропиленкарбонате [160], ацетонитриле [148, 161] и во многих других растворителях. В этиленгликоле на основании данных о числах переноса при 25 °С получено отношение значений $\Lambda_{\text{ion}}^\infty$ тетра-*n*-бутиламмония и тетрафенилбората 1:1.024 [162]. Проводились политермические исследования солей, например, в этиленгликоле [162, 163], пропиленкарбонате [164] и в других растворителях. Имеются сводки значений констант ассоциации электролитов и предельных молярных проводимостей в неводных растворах [99, 165, 166].

Отметим, что проблема расчета констант равновесий обычно решаются и без данных о подвижностях отдельных ионов. Как известно, с увеличением размеров тетраалкиламмониевых ионов значение $\Lambda_{\text{Ct}^+}^\infty$ снижается [161, 167, 168]. Тем не менее, несмотря на многочисленные данные о константах равновесия ассоциации ($\text{Ct}^+ + \text{X}^-$), K_A , и Λ^∞ солей TAA^+ , недостаточно внимания было уделено сравнению этих параметров для симметричных и асимметричных ионов TAA^+ . Действительно, это ожидаемо и доказывается экспериментально [160, 168–190], что значения Λ^∞

для солей $N(n-C_nH_{2n+1})_4^+X^-$ с одним и тем же ионом X^- или индивидуальные подвижности катиона $\Lambda_{Ct^+}^\infty$ уменьшаются вместе с возрастанием n . Однако, данные для $n > 5$ немногочисленны [168, 181, 182, 184, 189, 190]. С другой стороны, асимметричные катионы, например, $N(n-C_{18}H_{37})(CH_3)_3^+$ или $N(n-C_{18}H_{37})(n-C_4H_9)_3^+$, имеют меньшую подвижность по сравнению соответственно с $N(CH_3)_4^+$ и $N(n-C_4H_9)_4^+$ [173, 175–177]. Но отсутствуют данные для выявления взаимосвязи между свойствами симметричных и асимметричных катионов от ван-дер-ваальсовского объема катиона. Вероятно, единственным исключением является работа Хьюза и Прайса [184], в которой исследованы подвижности как симметричных ионов тетраалкиламмониевых ионов (C_1 – C_8), так и асимметричных, таких как $N(n-C_4H_9)_3(CH_3)^+$ и $N(n-C_7H_{15})_3(CH_3)^+$ в метилэтилкетоне. Интересно, что некоторые авторы утверждают, что на относительно низкую удельную проводимость тетраалкиламмониевых солей не очень сильно влияет длина углеводородной цепи катиона [191].

Значения молярных проводимостей набора ионов TAA^+ с n от 1 (или 2) до 7 (или 8) доступны в нескольких растворителях [168, 184, 189, 190], но в случае высокой вязкости растворителя значения невелики и относительно близки друг к другу. Также доступны данные в нитробензоле [170], 1,2-дихлорбензоле [175], сульфолане [185], этиленгликоле [186] и пропиленкарбонате [160]. В этих растворителях, кроме 1,2-дихлорбензола, степень диссоциации солей высока, и поэтому сравнение значений K_A проблематично. В некоторых работах, изучены тетраалкиламмониевые соли с различными анионами X^- [182, 183, 192] и, даже если были оценены значения $\Lambda_{Ct^+}^\infty$, то их точному сравнению должны препятствовать некоторые неоднозначности процедуры деления на ионные составляющие.

Некоторые популярные растворители, такие как, например, ацетонитрил и ацетон являются подходящими для сравнения значений Λ^∞ , по причине низкой вязкости (около 0.3 мПа·с) [172, 183, 192], но ассоциация ($TAA^+ + X^-$) меньше выражена и соответствующие значения K_A низки. Френч и Маглетон [179]

сообщают, что асимметрия катиона уменьшает константу диссоциации соответствующего пикрата в ацетонитриле, но действительно на это влияет катион с группой NH, способной к Н-связыванию.

Набор данных для пикратов тэтаралкиламониев в 1,2-дихлорэтаноле [189] достаточно полный, но необходимо обратить внимание на то, что полученные ими значения K_A в 1.6 раз ниже, чем величины представленные ранее Такером и Краусом [169], в то время, как значения Λ^∞ более согласованы.

Осложнением при трактовке интерпретации фореограмм при низких и средних значениях ϵ_r является возможность существования наряду с ионами St^+ и A^- и ионными двойниками St^+A^- (как контактными, так и сольватно-разделенными) тройников $\text{St}^+\text{A}^-\text{C}^+$ и $\text{A}^-\text{St}^+\text{A}^-$, квадрупольей $(\text{St}^+\text{A}^-)_2$ и еще более крупных частиц [103, 145, 147, 193–199]. Как было показано Сахановым [200], а затем Фуоссом и Краусом [145–147, 199], именно образование токопроводящих комплексных частиц обусловлено снижением молярной электропроводимости с разбавлением (или, соответственно, увеличением Λ^c с ростом концентрации электролита). Сухотин же объяснял аномальную электропроводимость влиянием солей на значение ϵ_r растворителя [201, 202]. Тем не менее, в настоящее время образование ионных тройников является общепринятым объяснением необычного вида фореограмм в малополярных средах.

Максимальная концентрация, при которой можно еще не учитывать ионные тройники, может быть вычислена, по Фуоссу, как $c_{\max} = 1.19 \cdot 10^{-14} (\epsilon_r T)^3$ моль·л⁻¹ [141, 146, 194], хотя обработка экспериментальных данных часто показывает, что и при концентрациях, несколько превышающих c_{\max} , фореограммы можно описать с учетом лишь одного равновесия [196, 198].

Даже для ионов, не склонных к специфическим взаимодействиям, возможно как образование ионных тройников и более крупных ассоциатов, так и снижение значения произведения Писаржевского–Вальдена $\Lambda^\infty \eta$ при переходе к растворам с низкими ϵ_r [196, 198].

Фуосс [203] вывел уравнение зависимости $\Lambda_{\text{ion}}^\infty \eta$ от ϵ_r :

$$\Lambda_{\text{ion}}^{\infty} \eta = \text{const} (r_{\infty} + B \varepsilon_r^{-1})^{-1}. \quad (1.10)$$

Здесь r_{∞} – ионный радиус при бесконечно большом значении ε_r . Другое уравнение, также описывающее снижение значения $\Lambda_{\text{ion}}^{\infty} \eta$ при понижении ε_r , предложили Шкодин и Меженный [204, 205]:

$$\Lambda^{\infty} \eta = A e^{-B/\varepsilon_r}. \quad (1.11)$$

В литературе рассмотрена также проблема диэлектрического трения ионов [103, 206–209] и динамика ионов в растворителе [210, 211].

В полярных, не являющихся донорами водородной связи, так называемых НДС-растворителях, ассоциация тетраалкиламмониевых катионов с хорошо экранированным зарядом с анионами выражена слабо.

Имеются примеры кондуктометрического исследования длинноцепочечных четвертичных аммониевых соединений в водно-органических смесях [212] и в водных растворах [213]. Кондуктометрия является одним из методов определения значений ККМ коллоидных электролитов – ионных коллоидных ПАВ – в воде. В водно-органических смесях при малом содержании неводного компонента происходит снижение ККМ из-за образования смешанных мицелл, состоящих из ПАВ и молекул органического растворителя, а при дальнейшем увеличении содержания последнего – увеличение ККМ из-за усиления сольватации углеводородных цепочек ПАВ в растворе. Эти данные также получены кондуктометрическим методом [125, 127, 214].

Кондуктометрия полезна также при изучении комплексообразования с участием ионов металлов [215, 216]. Влияние макроциклических лигандов – криптанов и краун-эфиров – на проводимость солей металлов, например, пикратов лития или калия, может быть двояким [217]. С одной стороны, комплексообразование ослабляет ионную ассоциацию, увеличивая проводимость, а с другой – она может снижаться за счет укрупнения катиона при взаимодействии с

лигандами. Эти сведения важны для целенаправленной химической модификации электролитов для литиевых источников тока [217].

Мы здесь не рассматриваем системы с максимумом на кривой удельной электропроводности, которые наблюдаются в высококонцентрированных электролитных растворах [193, 218] и в системах, где растворитель является участником реакции [103].

1.7. Выбор систем для исследования

Исходя из поставленной в диссертационной работе цели и с учетом представленных в литературном обзоре данных, было решено провести реологические исследования водных растворов мицеллярных катионных ПАВ ЦТАБ и ЦПХ в присутствии гидрофобных противоионов *n*-гептаноата, *para*-нитробензоата, салицилата и тозилата, как в отсутствие, так и в присутствии неполярного растворителя – бензола.

Далее, необходимо было провести исследование растворимости и диссоциации перхлоратов *N*-цетилпиридиния, цетилтриметиламмония и (для сравнения с асимметричными катионами) тетра-*n*-пентиламмония в системе вода–пропанол-2 в интервале температур 278.15–308.15 К, а также в ряде других водно-органических и безводных средах. Здесь предполагалось отсутствие (как и в водных растворах) мицеллообразования, что открывает возможность изучения термодинамики сольватации дифильных катионов.

В качестве примера растворителя, в котором ионная ассоциация проявляется уже значительным образом, был выбран метилизобутилкетон. В этом растворителе с достаточно низкой вязкостью представлялось интересным проследить связь между строением тетраалкиламмониевых катионов и их транспортными свойствами. Поэтому в этом случае необходимо было расширить круг исследованных солей.

Наконец, состояние перхлоратов (бромидов) *N*-цетилпиридиния и цетилтриметиламмония в средах с низкой относительной диэлектрической проницаемостью (хлороформ, бензол, хлорбензол), где практически отсутствуют

свободные ионы и доминируют ионные ассоциаты и продукты их дальнейшей агрегации, предполагалось исследовать с использованием набора сольватохромных индикаторов.

Таким образом, охватывается наиболее широкий диапазон растворителей – от высокополярной воды, донора водородной связи до неполярного сравнительно инертного бензола.

РАЗДЕЛ 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы

Ацетон квалификации "чистый для анализа" был дополнительно очищен по следующей методике. К 1 л ацетона добавляли 3 г перманганата калия квалификации "чистый для анализа" и оставляли на три дня. Если в течении трех дней окраска пропадала, то добавляли еще перманганат калия. После этого ацетон отделяли от осадка и перегоняли. Затем ацетон выдерживали в течении двух недель над свежeproкаленным карбонатом калия. Далее ацетон дважды перегоняли, собирали фракцию, кипящую в интервале 56.5–56.7°C [219].

Бензол квалификации "чистый для анализа" был дополнительно очищен по следующей методике. К 1 л бензола добавляли 100 мл концентрированной серной кислоты, оставляли перемешиваться на электрической мешалке 24 часа, после перемешивания давали отстояться до полного расслоения, затем сливали слой серной кислоты. Эту процедуру повторяли ещё раз. После этого, чтобы отмыть бензол от кислоты, готовили водный раствор щелочи (30 г гидроксида натрия в 100 мл воды), добавляли к бензолу и оставляли перемешиваться на электрической мешалке 24 часа. После перемешивания давали отстояться до полного расслоения и затем сливали водный слой; процедуру повторяли ещё раз. Для очистки бензола от воды бензол перегоняли, отбрасывая первую фракцию содержащую водный азеотроп бензол–вода (температура кипения 69.25°C) и собирали фракцию кипящую при температуре выше 79.5°C. Для более глубокой осушки бензол кипятили с металлическим натрием в течении 24 часов, далее бензол перегоняли, собирая фракцию выше 80.0°C.

Вода для приготовления растворов применялась дистиллированная, а в случае необходимости бидистиллированная.

Метанол квалификации "химически чистый" был дополнительно очищен по следующей методике. Методика очистки приводится из расчета очистки одного

литра спирта. Смешивали 75 мл метанола, 5 г магниевых стружек и 0,5 г йода. Затем нагревали на водяной бане до начала реакции. После окончания реакции добавляли оставшийся спирт и кипятили 24 часа. После этого проводили двукратную перегонку спирта. Собирали фракцию, кипящую при температуре 78.0–78.2°C [219].

Метилизобутилкетон фирмы Merck квалификации "for synthesis" или "for extraction analysis" был дважды перегнан, собиралась фракция кипящая в температурном интервале 114.2–114.8°C.

Уксусная кислота квалификации "химически чистый" была дополнительно очищена по следующей методике. Уксусную кислоту перегоняли с небольшим количеством безводного ацетата натрия (примерно 2 г квалификации "химически чистый" на 1 л уксусной кислоты). Ледяную уксусную кислоту получали дробным вымораживанием. Кислоту охлаждали до температуры 0°C, затем выдерживали некоторое время при +4°C, сливали жидкость с кристаллов безводной кислоты. После лёгкого нагревания до плавления кристаллов операцию вымораживания повторяли ещё раз [219].

Хлорбензол квалификации "чистый" был дополнительно очищен по следующей методике. Хлорбензол очищали по методике аналогичной для бензола, но без осушки натрием. Перегоняли, отбрасывая первую фракцию содержащую водный азеотроп (температура кипения 90.2°C), собирали фракцию кипящую выше 130°C.

Хлороформ квалификации "химически чистый" был дополнительно очищен по стандартной методике, описанной в [219].

N-Цетилпиридиния бромид квалификации "чистый" или фирмы Merck с содержанием основного вещества не менее 99% использовался без дополнительной очистки.

Цетилтриметиламмония бромид квалификации "чистый" или фирмы Merck с содержанием основного вещества не менее 99% использовался без дополнительной очистки.

Тетраметиламмония перхлорат был приготовлен из гидроксида тетраметиламмония квалификации "чистый" и хлорной кислоты квалификации

"химически чистый". Препарат четыре раза перекристаллизовывали из воды и сушили в вакууме до постоянной массы при температуре 60–70°C.

Тетраэтиламмония перхлорат был приготовлен из иодида тетраэтиламмония квалификации "чистый" и перхлората натрия квалификации "чистый". Препарат три раза перекристаллизовывали из ацетона и сушили в вакууме до постоянной массы при температуре 60–70°C.

Тетра-*n*-пропиламмония перхлорат был приготовлен из бромида тетрапропиламмония квалификации "чистый" и перхлората натрия квалификации "чистый". Препарат три раза перекристаллизовывали из ацетона и сушили в вакууме до постоянной массы при температуре 60–70°C.

Тетра-*n*-бутиламмония перхлорат был приготовлен из иодида тетрабутиламмония квалификации "чистый" и перхлората натрия квалификации "чистый". Препарат три раза перекристаллизовывали из ацетона и сушили в вакууме до постоянной массы при температуре 60–70°C.

Тетра-*n*-пентиламмония перхлорат был приготовлен из бромида тетрапентиламмония фирмы Aldrich с содержанием основного вещества не менее 99% и перхлората натрия квалификации "чистый". Препарат три раза перекристаллизовывали из водного этанола и сушили в вакууме до постоянной массы при температуре 60–70°C.

Тетра-*n*-гексиламмония перхлорат был приготовлен из бромида тетрагексиламмония фирмы Aldrich с содержанием основного вещества не менее 99% и перхлората натрия квалификации "чистый". Препарат три раза перекристаллизовывали из ацетона и сушили в вакууме до постоянной массы при температуре 60–70°C.

Тетра-*n*-гептиламмония перхлорат был приготовлен из бромида тетрагептиламмония фирмы Aldrich с содержанием основного вещества не менее 99% и перхлората натрия квалификации "чистый". Препарат три раза перекристаллизовывали из ацетонитрила и сушили в вакууме до постоянной массы при температуре 60–70°C.

Цетилтриметиламмония перхлорат был приготовлен из бромида

цетилтриметиламмония квалификации "фарм." фирмы Merck и хлорной кислоты квалификации "химически чистый". Препарат четыре раза перекристаллизовывали из ацетона и сушили в вакууме до постоянной массы при температуре не выше 60°C.

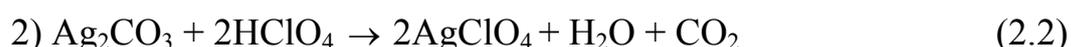
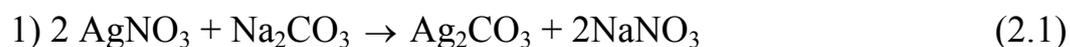
N-Цетилпиридиния перхлорат был приготовлен из бромида *N*-цетилпиридиния квалификации "чистый" и хлорной кислоты квалификации "химически чистый". Препарат четыре раза перекристаллизовывали из ацетона и сушили в вакууме до постоянной массы при температуре не выше 60°C.

N-Бутилпиридиния бромид синтезировали из пиридина квалификации "чистый для анализа" и *N*-бутилбромида квалификации "чистый". 70 мл пиридина и 60 мл *N*-бутилбромида смешивали в 150 мл ацетона при перемешивании, затем полученную смесь кипятили в течении двух часов, после охлаждения выпадал белый осадок *N*-бутилпиридиний бромида. Полученный препарат перекристаллизовывали из минимального количества ацетона 3 раза.

Кристаллы *N*-бутилпиридиний бромида сильно гигроскопичны и расплываются на воздухе, поэтому кристаллы сушили в пистолете Фишера, нагревая парами кипящей воды.

N-Бутилпиридиния перхлорат был приготовлен из *N*-бутилпиридиний бромида и перхлората серебра. *N*-Бутилпиридиний бромид растворяли в минимальном количестве воды и к раствору при перемешивании на магнитной мешалке по каплям добавляли раствор перхлората серебра до прекращения образования осадка бромида серебра, осадок бромида серебра отделяли от раствора фильтрованием, полученный раствор содержащий *N*-бутилпиридиний перхлорат упаривали в фарфоровой чашке на водяной бане до образования кристаллов, охлаждали, полученные кристаллы отделяли от раствора и перекристаллизовывали 3 раза из минимального количества ацетона. Сушили так же как и *N*-бутилпиридиний бромид.

Перхлорат серебра получали в две стадии:



К водному раствору нитрата серебра (квалификации "чистый для анализа") при перемешивании на магнитной мешалке по каплям добавляли водный раствор карбоната натрия (квалификации "химически чистый") до прекращения образования желтоватого осадка карбоната серебра, фильтрованием отделяли осадок, промывали 3 раза бидистиллированной водой. Далее к карбонату серебра добавляли бидистиллированную воду и при перемешивании на магнитной мешалке по каплям добавляли раствор хлорной кислоты (60%-ая кислота квалификации "химически чистый" разбавленная бидистиллированной водой в три раза) до полного растворения осадка карбоната серебра, полученный раствор перхлората серебра использовали для получения *N*-бутилпиридиний перхлората.

n-Гексилтриэтиламмония перхлорат был приготовлен из гидросульфата гексилтриэтиламмония фирмы Aldrich с содержанием основного вещества не менее 99% и перхлората натрия квалификации "чистый". Препарат три раза перекристаллизовывали из воды и сушили в вакууме до постоянной массы при температуре 60–70°C.

n-Октадецилтриметиламмония перхлорат был приготовлен из бромида октадецилтриметиламмония фирмы Aldrich с содержанием основного вещества не менее 99% и перхлората натрия квалификации "чистый". Препарат три раза перекристаллизовывали из воды и сушили в вакууме до постоянной массы при температуре 60–70°C.

Тетраэтиламмония пикрат и тетра-*n*-бутиламмония пикрат. Препараты были предоставлены И.Н. Пальваль; их синтез описан в [196].

Калия перхлорат "чистый" применялся без дополнительной очистки.

Калия хлорид квалификации "чистый для анализа" семь раз перекристаллизовывали из бидистиллированной воды, осаждая ацетоном. Сушили в вакууме при температуре 70–80°C.

Натрия бромид квалификации "химически чистый" применялся без дополнительной очистки.

Натрия гидроксид квалификации "чистый для анализа" использовался без дополнительной очистки.

Натрия салицилат квалификации "чистый" применялся без дополнительной очистки.

Гептановая кислота квалификации "чистый" была перегнана в вакууме.

para-Нитробензойная кислота квалификации "чистый" использовалась без дополнительной очистки.

para-Толуолсульфокислота квалификации "чистый" использовалась без дополнительной очистки.

Сольватохромные индикаторы Райхардта Красители были синтезированы и предоставлены нам профессором Х. Райхардтом (Марбург, Германия).

2.2. Посуда

В работе были использованы мерные колбы на 10, 25, 50 и 100 миллилитров; пипетки на 1, 2, 5, 10, 20 и 25 мл; градуированные пипетки на 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 миллилитров. Перед началом эксперимента посуда была откалибрована.

2.3. Взвешивание

Для взвешивания применялись теххимические весы ВЛКТ-М (неопределенность взвешивания 0.01 г), аналитические весы ВЛА-200 (неопределенность взвешивания 0.0002 г) и аналитические весы GR-202 (A&D, Japan) (неопределенность взвешивания 0.00001 г).

2.4. Методы исследования

Капиллярная вискозиметрия. Определение вязкости проводили по методике описанной в литературе [220, 221]. Для определения вязкости использовали вискозиметры ВПЖ–2, с диаметром капилляра 0.34 и 0.56 мм, предварительно откалибровав их при помощи эталонных жидкостей с известной кинематической вязкостью (вода, бензол, метанол, ацетон) [222] в водном термостате при

температуре 25°C с точностью термостатирования $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$. Калибровка заключалась в определении времени протекания через капилляр вискозиметра эталонной жидкости.

Ротационная вискозиметрия. Изучение реологических свойств мицеллярных растворов на основе ЦПБ проводились на приборе Реотест-2 с системой коаксиальных цилиндров при 25°C . Прибор является ротационным вискозиметром и предназначен для измерения вязкости ньютоновских жидкостей и неньютоновских материалов, а также для исследования различных других реологических характеристик. Схема системы цилиндров приведена на рисунке 2.1.

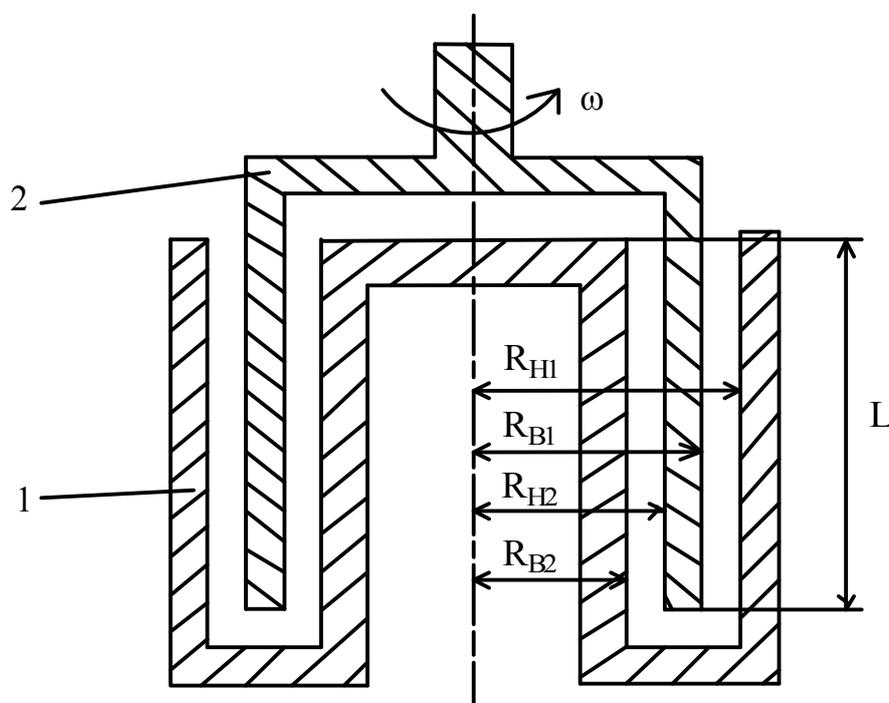


Рисунок 2.1. Схема прибора колокольного типа.

Основной частью приборов данного типа являются два цилиндра, один из которых (1) неподвижен во время измерений, а второй (2), расположенный коаксиально первому, вращается с заданной скоростью. Испытуемый раствор находится в зазоре между цилиндрами. К преимуществам данной системы цилиндров, прилагаемой к Реотест-2, можно отнести: небольшой объем раствора необходимый для исследования (11 мл), а также возможность измерения растворов с вязкостью от 1 мПа·с. Измерения вязкости могут производиться в широком

интервале температур (от -30 до $+150^{\circ}\text{C}$). внутренний цилиндр приводится во вращение от электродвигателя со скоростью от 0.3 до 240 оборотов в минуту. Измеритель моментов – торсионного типа с омическими датчиками. Пределы измерения: вязкости от 1 до $1.8 \cdot 10^7$ мПа·с, скоростей сдвига от 0.2 до $1.3 \cdot 10^3$ с $^{-1}$, напряжений сдвига до $3 \cdot 10^3$ Па. Погрешность измерений не более 3%. Термостатирование системы цилиндров осуществлялось при помощи ультратермостата УТ-15 с дистиллированной водой в качестве рабочей жидкости, точность термостатирования составляла $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$. Теория ротационных вискозиметров с коаксиальными цилиндрами основана на законе Ньютона. Более детальное описание данных приборов, а также все теоретические выкладки наиболее полно отражены в специальной монографии [223].

Вязкость жидкости вычисляется по формуле:

$$\eta = \frac{M_{\tau} \cdot (R_H^2 - R_B^2)}{4 \cdot \pi \cdot L \cdot \omega \cdot R_H^2 \cdot R_B^2} = \frac{Z \cdot M_{\tau}}{\omega}, \quad (2.3)$$

где M_{τ} – крутящий момент, равный произведению радиуса цилиндра, к которому приложена сила, на величину этой силы, R_H и R_B – радиусы наружного и внутреннего цилиндров, ω – угловая скорость вращения цилиндров, Z – постоянная для пары цилиндров, в которую входят их размеры.

Сдвигающее напряжение τ и скорость сдвига γ поддаются в случае коаксиальной цилиндрической системы точному расчету. Имеют место следующие соотношения:

Скорость сдвига определяется по формуле

$$\gamma = \frac{2 \cdot \omega \cdot R_H^2}{R_H^2 - R_B^2} \quad (2.4)$$

Для сдвигающего напряжения, действующего в исследуемой системе

$$\tau = Z \cdot \alpha, \quad (2.5)$$

где α – показания по шкале прибора (количество делений шкалы), Z – постоянная для данной системы цилиндров, которая рассчитывается по формуле

$$Z = \frac{\gamma \cdot \eta}{\alpha} \quad (2.6)$$

из измерений, проведенных с жидкостью с известной вязкостью. В работе для калибровки использовалась смесь глицерина с водой (мольная доля глицерина 0.479, вязкость 66.17 мПа·с [224]). Вязкость данной системы не зависит от приложенного напряжения.

По сдвигающему напряжению и скорости сдвига вычисляется динамическая вязкость

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma} \quad (2.7)$$

Необходимо отметить конструкционную особенность системы цилиндров колокольного типа, прилагаемой к Реотест-2. Радиусы цилиндров подобраны так, что скорости сдвига для внутренней и внешней системы равны.

Измеряемые величины выдаются в единицах системы СИ: динамическая вязкость η в паскаль-секундах (Па·с), сдвигающее напряжение τ в паскалях (Па), скорость сдвига γ в единицах в секунду (с^{-1}).

От приготовления исходных растворов отказались, так как возникли трудности при перенесении аликвоты в мерную колбу вследствие желатинирования растворов.

Рабочие растворы готовились следующим образом: в мерную колбу емкостью 25 или 50 миллилитров помещали навеску *N*-цетилпиридиний бромида, навеску *пара*-нитробензойной кислоты (или рассчитанный объем гептановой кислоты), если необходимо, навеску бромида натрия, гидроксид натрия (вводили в виде раствора концентрацией 1 моль·л⁻¹) и добавляли дистиллированную воду примерно на 4/5 объема. Далее колбу помещали на водяную баню до полного растворения вещества, охлаждали. Полученный раствор приводили в термостате к 25°C, добавляли, если

необходимо, нужный объем бензола, довели до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали в условиях термостатирования.

Метод растворимости. Растворимость определялась методом изотермического насыщения. Насыщение растворов проводили в герметически закрытых пробирках ёмкостью 20 или 50 мл в воздушном термостате при постоянном перемешивании. Точность термостатирования составляла $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Время насыщения составляло около 3-х часов. После насыщения раствор в пробирках отстаивался около одного часа.

Пробы насыщенного раствора отбирали при помощи термостатированной пипетки, переносили в предварительно взвешенные бюксы, производили взвешивание бюкса с раствором и высушивали до постоянной массы. Для каждого растворителя проводилось от 4 до 8 независимых определений. Относительная погрешность определения растворимости не превышала 2–3%.

Достижение равновесия твёрдая фаза-раствор подтверждали путём подхода к насыщению со стороны ненасыщенного раствора (т.е. нагревание от более низкой температуры до исследуемой), так и со стороны пересыщенного раствора (постепенное охлаждение раствора от более высокой температуры до исследуемой).

Концентрация насыщенного раствора m в $\text{моль}\cdot\text{кг}^{-1}$ рассчитывалась по уравнению:

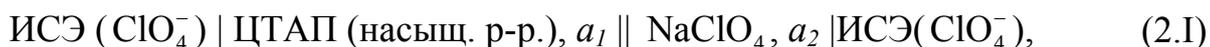
$$m = \frac{1000 \cdot m_c}{m_p \cdot M_c}, \quad (2.8)$$

где m_c – масса соли, оставшейся после выпаривания растворителя в пробе (г), M_c – молекулярная масса соли ($\text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$), m_p – масса растворителя, отобранного в бюкс (г).

Потенциометрия. В воде из-за низкой растворимости ЦТАП и ЦПП для определения концентрации насыщенных растворов использовали потенциометрический метод.

В основе метода лежит измерение электродвижущей силы (ЭДС)

гальванической цепи с переносом



которая была реализована комбинацией цепей:



В качестве электрода, обратимого к перхлорат-иону, был использован мембранный электрод марки ЭМ- ClO_4^- -01.

Подготовка к работе мембранного электрода заключалась в следующем: мембрану вымачивали в течение двух суток в растворе перхлората калия с концентрацией $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Для внутреннего заполнения электрода был использован раствор, содержащий по $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ перхлората и хлорида калия. Всего было приготовлено 5 электродов.

Проверку электродной функции проводили на основе измерения ЭДС цепи (2.III) в растворах перхлората натрия с концентрациями 10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} , $10^{-1} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. ЭДС цепи была измерена при помощи рН-метра-милливольтметра рН-121, точность определения ЭДС составляла $\pm 1 \text{ мВ}$. Измерения проводились в условиях термостатирования с поддержанием температуры $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

Для трех из пяти приготовленных электродов в интервале указанных концентраций выполнялась линейная зависимость ЭДС от $\lg a_{\text{ClO}_4^-}$ с близким к теоретическому угловым коэффициентом при всех исследованных температурах.

Для расчета $a_{\text{ClO}_4^-}$ использовали литературные значения коэффициентов активности перхлората калия [225].

В качестве электрода сравнения для измерения цепей (2.II) и (2.III) был выбран промышленный полуэлемент марки ЭВЛ-1М3.1

Кондуктометрия. Измерения электропроводимости растворов проводили в ячейках из молибденового стекла с платинированными платиновыми электродами

при помощи автоматического цифрового моста переменного тока P5083 и прибора LCR Meter GW Instek LCR-817 на частоте 1 кГц. Градуировка проводилась по водным растворам хлорида калия в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-4}$ до 0.01 моль·кг⁻¹ при 25°C в водном термостате. Калибровочные растворы были приготовлены весовым методом.

Спектрофотометрия. Измерение спектров поглощения проводили на приборах СФ-26 (ЛОМО), СФ-46 (ЛОМО) и Hitachi U 3210.

Настройка шкалы длин волн осуществлялась по спектру излучения ртутной лампы, шкала пропускания проверена по набору нейтрально-серых светофильтров. Использовалась кварцевая кювета с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Исходные растворы красителей, *N*-цетилпиридиния перхлората, цетилтриметиламмония перхлората, цетилтриметиламмония бромида, *N*-бутилпиридиния перхлората в различных растворителях готовили объёмным методом из навесок.

Растворы для измерения оптической плотности готовились в мерной колбе на 10 мл при термостатировании в воздушном термостате. В колбу вливали необходимый объем раствора красителя, затем добавляли необходимый объем раствора соли, далее доводили до метки растворителем.

Измерения оптической плотности проводились: при температуре $25.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ в кварцевой кювете 1 см против воздуха.

Спектрофотометрическое определение растворимости перхлората *N*-цетилпиридиния. Пробу насыщенного раствора в данном растворителе переносили в условиях термостатирования пипеткой в колбу на 10 мл и доводили до метки тем же растворителем. В качестве стандарта использовали раствор хлорида *N*-цетилпиридиния в этом же растворителе. Снимали спектры поглощения стандартного раствора в области длин волн от 220 до 300 нм, а также исследуемого раствора и чистого растворителя. Интервал длин волн подбирали таким образом, чтобы обеспечить поглощение в интервале от 0.2 до 1. Рассчитывали растворимость с учётом разбавления исследуемого и стандартного растворов по соотношению:

$$c_x = \frac{D_x - D_o}{D_{st} - D_o} \cdot \frac{V_1}{V_x} \cdot \frac{V_{st}}{V_2} \cdot c_{st} \quad (2.9)$$

где c_x – концентрация исследуемого раствора, c_{st} – концентрация стандартного раствора, D_x – поглощение исследуемого раствора, D_o – поглощение растворителя, D_{st} – поглощение стандартного раствора, V_1 – объём колбы с исследуемым раствором, V_x – объём взятой пробы насыщенного раствора, V_2 – объём колбы со стандартным раствором, V_{st} – объём стандартного раствора.

Просвечивающая электронная микроскопия. При исследовании водных систем каплю нагретого исследуемого раствора наносили на пластинку из диоксида кремния, давали как можно больше растечься, чтобы получить тонкую пленку, быстро высушивали. Получали изображение в режиме вторичных электронов на сканирующем электронном микроскопе JSM-820.

Изображения высушенных образцов неводных систем получали методом просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе Selmi ПЭМ-125К.

Метод динамического рассеяния света. Данные динамического рассеяния света получены при помощи прибора Zeta Sizer Nano ZS, Malvern Instrument.

Термогравиметрия. Термогравиметрические исследования донной фазы проведены методом дифференциальной сканирующей калориметрии с помощью термоаналитической системы Mettler TA 3000.

РАЗДЕЛ 3

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРОТИВОИОНА НА СВОЙСТВА ПАВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Несмотря на хорошую изученность водных растворов катионных ПАВ в присутствии органических и крупных неорганических противоионов [8, 23–26, 29, 30, 32, 35, 38–41, 43, 45], мы сочли необходимым провести соответствующие дополнительные исследования. Целью было, во-первых, сопоставить влияние добавок достаточно разных по структуре анионов, а именно, однозарядных ионов салицилата,¹ тозилата, *para*-нитробензоата и *n*-гептаноата (в виде их натриевых солей) на растворы бромидов *N*-цетилпиридиния и, в некоторых случаях, цетилтриметиламмония. Во-вторых, было целесообразным испытать влияние добавок неполярных растворителей на перечисленные сложные системы, поскольку при этом может проявиться конкуренция явлений полиморфизма мицелл ПАВ и солюбилизации. Наконец, желательным было подтвердить поведение дифильных катионов в системах с анионами-осадителями.

3.1. Влияние природы противоиона на структуру мицеллярных растворов на основе *N*-цетилпиридиния и цетилтриметилааммония

Как уже ранее отмечалось, одной из характерных особенностей водных мицеллярных растворов ПАВ является их способность к обратимому изменению размеров, формы и структуры мицелл при воздействии различных физико-химических факторов, например, изменения концентрации, температуры, введения добавок органических растворителей, электролитов. При определенных условиях достигается высокая степень агрегации и асимметрии частиц, формируются палочкообразные, дискообразные, червеобразные жесткие и гибкие мицеллы для которых характерна более плотная упаковка. Теми же причинами может быть индуцирован обратный процесс перестройки в сферические мицеллы. При

¹ Здесь и далее речь идет об ионе $\text{HOС}_6\text{H}_4\text{COO}^-$

мицеллярных переходах наблюдается изменение вязкости, в ряде случаев наблюдается отклонение от ньютоновского течения. Среди факторов, способствующих структурной перестройке мицелл, существенную роль играет природа противоиона.

Например, замена хлорид- или бромид-иона в катионных ПАВ более гидрофобным анионом органической природы приводит, как правило, к росту чисел агрегации, увеличению гидродинамических радиусов и сопровождается изменением формы и строения мицелл, а перестройка последних отражается, в свою очередь, на структурно-механических свойствах растворов. Так, при добавлении к раствору бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) эквивалентного количества салицилат-иона в виде кислоты или соли вязкость раствора значительно повышается, а при определенных соотношениях компонентов наблюдаются признаки вязко-пластического поведения [32]. Изучение структуры образующихся в этих случаях систем методом электронной микрографии показало [29], что при концентрации ЦТАБ и салициловой кислоты 10^{-3} моль·дм⁻³ и их соотношении 1:1 образуются аномально длинные стержнеобразные мицеллярные агрегаты, ориентированные случайным образом относительно друг друга. Такой же тип ассоциатов в случае введения салицилата натрия (СН) наблюдался лишь при достижении соотношения ЦТАБ : салицилат натрия равном 1:3. Наблюдаемые различия, очевидно, обусловлены кислотностью среды.

Полученные нами результаты в целом согласуются с вышеописанными представлениями.

На основании экспериментальных данных мы определяли скорость деформации γ и приложенного напряжения сдвига τ . Значения динамической вязкости рассчитывали по соотношению $\eta = \tau / \dot{\gamma}$. Результаты приведены на рисунках 3.1–3.8 в виде зависимостей $\gamma = f(\tau)$ и $\eta = f(\tau)$, таблицах А1–А18 Приложения.

Как следует из анализа полученных данных, вязкость растворов ЦПБ при введении органических анионов в соотношении 1:1 возрастает с ростом концентрации КПАВ и противоиона в ряду *n*-гептаноат < *para*-нитробензоат < салицилат (рисунки 3.1 и 3.2). Как показано в работе Гоффмана и соавторов [226], в

растворах галогенидов *N*-цетилпиридиния при средних концентрациях присутствуют преимущественно стержнеобразные мицеллы, длина которых с ростом концентрации КПАВ увеличивается. Из данных по светорассеянию известно [26, 227], что средняя длина мицелл ЦПБ при умеренных концентрациях (до $0.1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) составляет 10–15 нм. Результаты микрографического исследования (рисунок 3.9) указывают на то, что оси палочек ориентированы случайным образом, и их перекрывание с ростом концентрации способствует ограничению подвижности и, соответственно, росту вязкости. Замещение бромид-иона в слое Штерна мицелл ЦПБ более гидрофобными органическими противоионами вызывает значительное увеличение вязкости, что в свою очередь может быть следствием дальнейшей агрегации частиц, с одной стороны, и изменением их строения – с другой [26, 27].

Интерес представляет тот факт, что структурные превращения в мицеллярных растворах наблюдаются даже при весьма малых добавках органического противоиона. Вольф с сотрудниками [228, 229] установили, что в растворе ЦТАБ вблизи ККМ ($10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) образуются агрегаты с числом агрегации около 80.

Учитывая различное строение органических анионов, можно предположить, что углеводородный радикал гептаноат-иона способен размещаться в мицеллярном агрегате между радикалами ПАВ, но мицеллы сохраняют форму, характерную для мицелл ЦПБ в концентрированных растворах, хотя размеры частиц увеличиваются. При введении *para*-нитробензоат-иона и салицилат-иона, возможно, формируются более объемные, чем в присутствии гептаноат-иона, частицы [27, 227], что в целом и обуславливает различия в вязкости изученных систем. Результаты микрографического исследования (рисунки 3.10 и 3.11) подтверждают анизометрический характер мицеллярных структур.

Следует также указать, что в присутствии гептаноат- и *para*-нитробензоат-анионов растворы ведут себя, как ньютоновские жидкости, тогда как при добавлении салицилат-иона реологические свойства системы уже не подчиняются закону Ньютона.

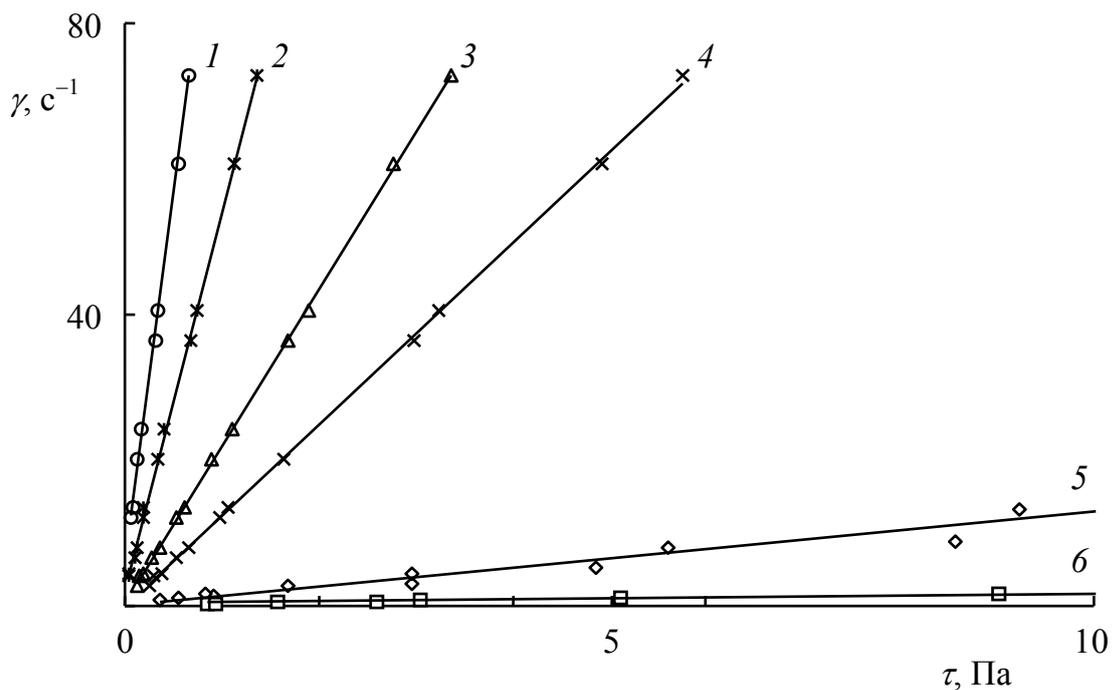


Рисунок 3.1. Зависимость скорости сдвига γ от напряжения сдвига τ для систем:

- 1 – ЦПБ $0.1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + гептаноат натрия $0.1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;
- 2 – ЦПБ $0.2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + гептаноат натрия $0.2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;
- 3 – ЦПБ $0.22 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + *n*-нитробензоат натрия $0.22 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;
- 4 – ЦПБ $0.38 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + *n*-нитробензоат натрия $0.38 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;
- 5 – ЦПБ $0.2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + салицилат натрия $0.2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;
- 6 – ЦПБ $0.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + салицилат натрия $0.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

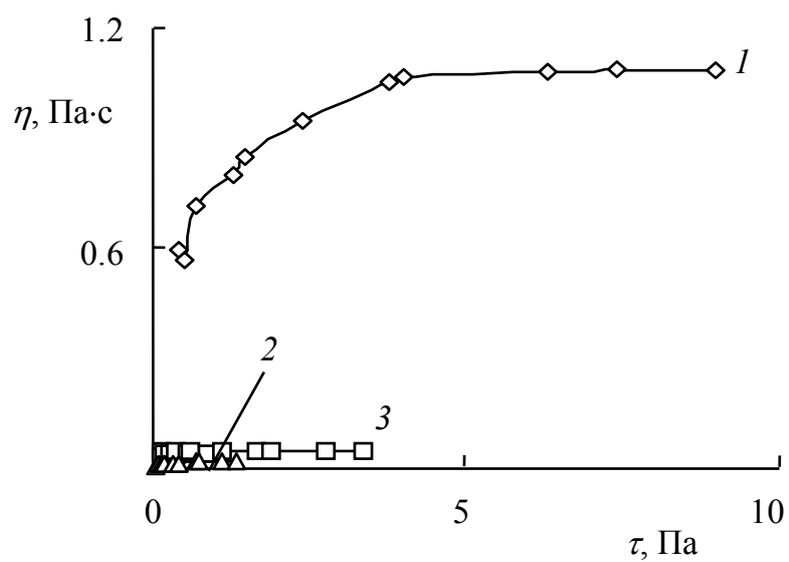


Рисунок 3.2. Зависимость вязкости η от напряжения сдвига τ для систем:

1 – ЦПБ $0.25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + салицилат натрия $0.25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;

2 – ЦПБ $0.22 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + *n*-нитробензоат натрия $0.22 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;

3 – ЦПБ $0.2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + гептаноат натрия $0.2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

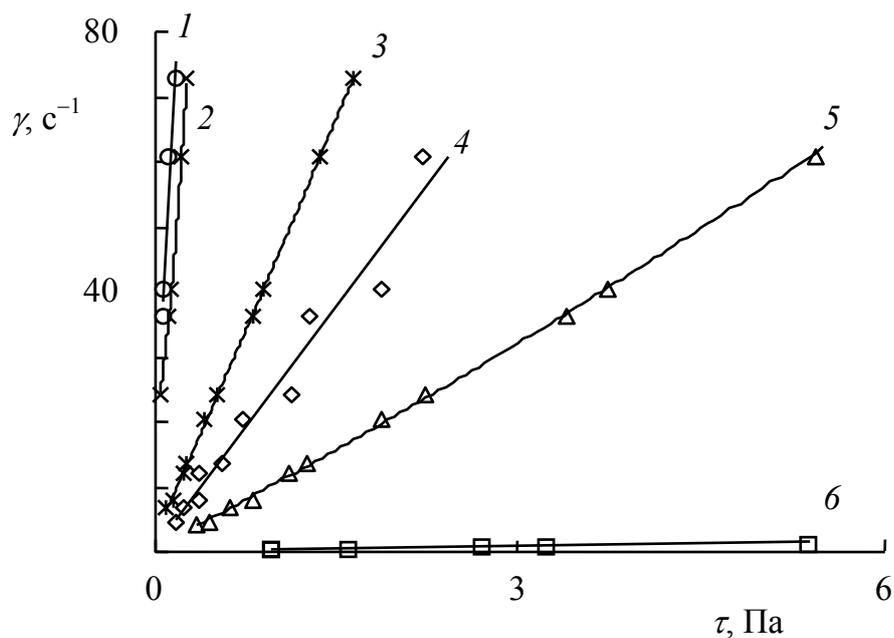


Рисунок 3.3. Зависимость скорости сдвига γ от напряжения сдвига τ для систем:

- 1 – ЦПБ $0.17 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + *n*-нитробензоат натрия $0.3 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;
- 2 – ЦПБ $0.2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + гептаноат натрия $0.3 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;
- 3 – ЦПБ $0.2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + гептаноат натрия $0.1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;
- 4 – ЦПБ $0.17 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + *n*-нитробензоат натрия $0.17 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;
- 5 – ЦПБ $0.17 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + *n*-нитробензоат натрия $0.1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;
- 6 – ЦПБ $0.25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + салицилат натрия $0.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Здесь необходимо кратко остановиться на проблеме ньютоновских и неньютоновских жидкостей. Деление текучих материалов на ньютоновские и неньютоновские отражает их поведение только в установившемся процессе непрерывного деформирования с некоторой скоростью, причем подразумевается, что состояние и свойства системы во времени не изменяются.

Структура дисперсной системы определяется характером взаимодействия и концентрацией частиц. Дисперсные системы по характеру взаимодействия между частицами разделяют на свободнодисперсные (бесструктурные) и связнодисперсные (структурированные) [230]. Тип и свойства структур, образующихся в дисперсных системах, зависят от характера сил межмолекулярных взаимодействий. Согласно классификации Ребиндера [231] все структуры в коллоидных системах разделяются на два основных типа: коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные. Материалы, в соответствии с их реологическими свойствами, разделяют на жидкообразные (предел текучести равен нулю $\tau_T = 0$) и твердообразные (предел текучести больше нуля $\tau_T > 0$).

Жидкообразные системы, в свою очередь, классифицируют на ньютоновские и неньютоновские жидкости. Вязкость ньютоновских жидкостей не зависит от напряжения сдвига и является величиной постоянной. Течение идеально вязких тел (жидкостей) описывается законом Ньютона:

$$F = \eta \left| \frac{du}{dx} \right| S, \quad (3.1)$$

где F – сила трения,

$\left| \frac{du}{dx} \right|$ – модуль градиента скорости в направлении x , перпендикулярном

напряжению сдвига слоев,

S – площадь соприкосновения слоев,

η – коэффициент внутреннего трения или динамическая вязкость.

Физический смысл динамической вязкости: она численно равна импульсу, переносимому от слоя к слою в единицу времени через единичную площадку при

градиенте скорости равном единице [230]. Если величина динамической вязкости характеризует сопротивление жидкости движению, то величина $1/\eta$ характеризует подвижность жидкости и называется текучестью. Вводя в уравнение Ньютона напряжение сдвига $\tau = F/S$ и учитывая, что градиент скорости течения при сдвиге равен скорости деформации $\left| \frac{d\gamma}{dt} \right|$, придем к соотношению

$$\tau = \eta \left| \frac{d\gamma}{dt} \right|. \quad (3.2)$$

Данное уравнение является отражением закона Ньютона, согласно которому вязкость постоянна, а напряжение сдвига в ньютоновских жидкостях прямо пропорционально скорости деформации. Неньютоновскими называются жидкости, вязкость которых зависит от напряжения сдвига, то есть является функцией скорости деформации (напряжения) в уравнении Ньютона. В этих случаях скорость деформации нелинейно изменяется с увеличением напряжения сдвига.

Обобщением закона Ньютона на случай нелинейной зависимости γ от τ является эмпирическое уравнение Оствальда–Вейля:

$$\tau = k \left| \frac{d\gamma}{dt} \right|^n, \quad (3.3)$$

где k и n – постоянные, характеризующие данную жидкообразную систему.

Если $n = 1$, жидкость является ньютоновской, и параметр k совпадает со значением ньютоновской вязкости. При $n > 1$ скорость деформации с увеличением напряжения сдвига растет медленнее, чем по закону Ньютона, при этом ньютоновская вязкость растет с увеличением скорости деформации сдвига. Это характерно для так называемых дилатантных жидкостей. В случае $n < 1$ ньютоновская вязкость снижается с ростом скорости деформации сдвига, что характерно для псевдопластических жидкостей.

Разбавленные дисперсные системы обычно являются ньютоновскими жидкостями. Дилатантное поведение наблюдается у дисперсных систем с высоким

содержанием твердой фазы. При течении таких систем дисперсионная среда играет роль смазки, уменьшая силу трения и соответственно вязкость. Суспензии с асимметрическими частицами, растворы полимеров проявляют псевдопластические свойства.

Структурированные системы вследствие наличия сил взаимодействия между их частицами, обладают в известной степени свойствами твердых тел – способностью сохранять форму, некоторой прочностью, эластичностью. Но из-за малой прочности связи между отдельными элементами структуры в таких системах легко разрушаются, и эти системы приобретают способность течь. Реологическое поведение таких систем не подчиняется закону Ньютона и может быть описано уравнением Бингама, как математической моделью вязкопластического тела:

$$\tau = \tau_T + \eta^* \left| \frac{d\gamma}{dt} \right|, \quad (3.4)$$

где τ_T – предел текучести,

η^* – пластическая вязкость.

Для таких систем в отличие от типичных твердообразных тел характерен низкий предел текучести.

Дисперсные системы становятся твердообразными, когда в них начинает проявляться предел текучести и исчезает возможность перехода в состояние предельно разрушенной структуры без разрыва сплошности системы при увеличении напряжения сдвига. Такие системы могут иметь коагуляционную или конденсационно-кристаллизационную структуру.

Твердообразные дисперсные системы бывают бингамовские и небингамовские. Их поведение описывается общим уравнением:

$$\tau - \tau_T = k \left| \frac{d\gamma}{dt} \right|^n. \quad (3.5)$$

При $n = 1$ уравнение описывает реологическое поведение бингамовского тела,

при $n > 1$ – пластическое дилатантное тело, при $n < 1$ – псевдопластическое.

Возвращаясь к нашим данным, следует констатировать, что при умеренных концентрациях ЦПБ и салицилата натрия (до $0.25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) вязкость при малых напряжениях сдвига нелинейно нарастает, достигая постоянного значения при высоких нагрузках. Такое реологическое поведение характерно для систем с жесткими стержнеобразными частицами, которые при отсутствии внешних воздействий ориентированы хаотично. Присутствие таких частиц со средней длиной до 30 нм в системе ЦПБ–СН подтверждается данными светорассеяния и малоуглового рассеяния нейтронов [26]. Под нагрузкой частицы ориентируются параллельно, способствуя тем самым увеличению числа точек контакта и усилению взаимодействия и, соответственно, повышению вязкости.

При более высоких концентрациях ЦПБ и СН (до $0.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) отмечено проявление вязкоупругих свойств, присущих телам Бингама: течение растворов начинается лишь при нагрузках, отвечающих пределу текучести (рисунок 3.2). Количественно сходные реологические свойства нами были обнаружены в растворах ЦТАБ в присутствии *n*-толуолсульфоната натрия (*n*-ТСН) с концентрацией компонентов $0.005 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, а также в системах ЦТАБ–*n*-ТСН (при концентрациях компонентов равных $0.05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) и ЦТАБ при добавлении салицилата натрия при концентрации компонентов $0.025 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ [32, 39]. Это обычно наблюдается при формировании трехмерной структуры [25, 26, 36], что подтверждается для указанных систем данными малоуглового рассеяния нейтронов [26, 227], электронной микроскопии [29], а также нашими микрографическими исследованиями (рисунки 3.9–3.11).

Следует также отметить, что структура изученных систем весьма чувствительна не только к изменению концентрации ПАВ и органического противоиона, но и к изменению их соотношения. При избытке противоионов вязкость растворов снижается (рисунок 3.3), вероятно, за счет формирования более гибких частиц. Избыточное содержание ПАВ приводит к нелинейному увеличению вязкости и проявлению пластических свойств (рисунок 3.4).

При избыточном содержании бромид-ионов вводимых в систему в виде

бромид натрия, вязкость растворов в целом снижается (рисунок 3.5). Можно предположить, что в слое Штерна находятся как органические противоионы, так и бромид-ионы, что способствует формированию более гибких агрегатов. Это согласуется с выводами работ [25, 36]. В системах ЦПБ–СН с трехмерной структурой избыток бромид-иона ослабит ее прочность, вследствие чего реологическое поведение изменится от вязкоупругого к пластическому (рисунок 3.6).

Несколько неожиданным оказался факт увеличения вязкости систем ЦПБ–*n*-НБН (рисунок 3.7) и ЦПБ–ГН при введении бензола. Как было показано [30, 231], растворение неполярных углеводородов в водных растворах катионных ПАВ является следствием их солюбилизации мицеллярной фазой с образованием сферических частиц, что, как правило, сопровождается уменьшением вязкости. Такой факт наблюдался в системах ЦПБ–СН (рисунок 3.8) и ЦПБ–*n*-ТСН, где введение бензола способствовало разрушению пространственной структуры и приводило к формированию сферических частиц. Повышение вязкости в случае систем ЦПБ–ГН и ЦПБ–*n*-НБН обусловлено, по-видимому, перестройкой палочкообразных частиц в довольно крупные сферические агрегаты, появление которых вызывает повышение вязкости.

Качественно сходный результат структурной перестройки отмечен в растворах ЦТАБ в присутствии фталевой и бензойной кислот. Добавление к раствору ЦТАБ с концентрацией 10^{-2} моль·дм⁻³ парайодофенола в соотношении 1:1 обуславливает образование длинных, но червеобразных агрегатов, в присутствии которых вязкость системы несколько ниже по сравнению с системами ЦТАБ–СН. Характерной особенностью образующихся структур является превращение сильно анизометричных агрегатов в сферические в присутствии малых добавок ($\approx 10^{-3}$ моль·дм⁻³) растворителей ароматического ряда различной полярности [30], этот переход сопровождается снижением вязкости и объясняется явлением солюбилизации.

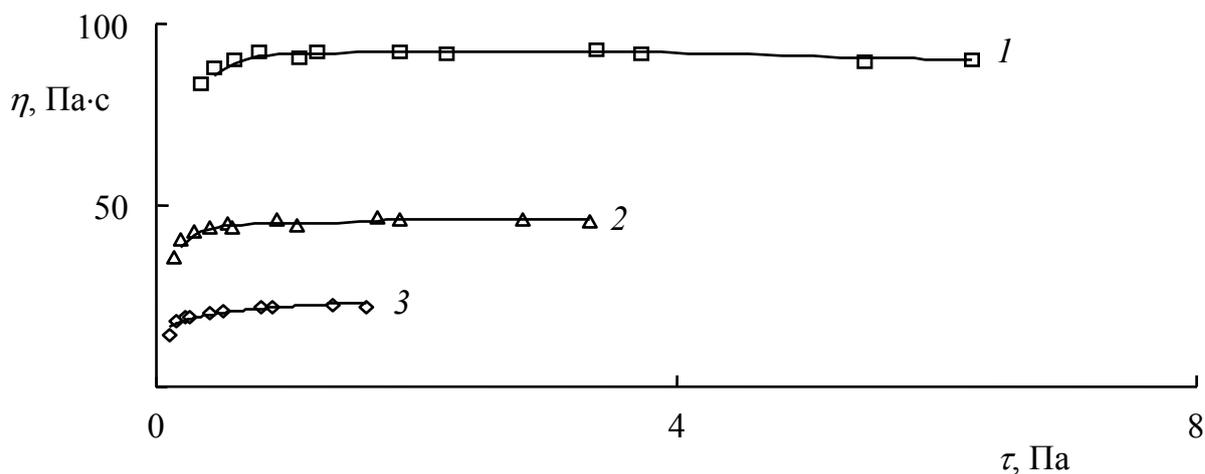


Рисунок 3.4. Зависимость вязкости η от напряжения сдвига τ для систем:

1 – ЦПБ $0.17 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + *n*-нитробензоат натрия $0.1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;

2 – ЦПБ $0.17 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + *n*-нитробензоат натрия $0.15 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;

3 – ЦПБ $0.2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + гептаноат натрия $0.1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

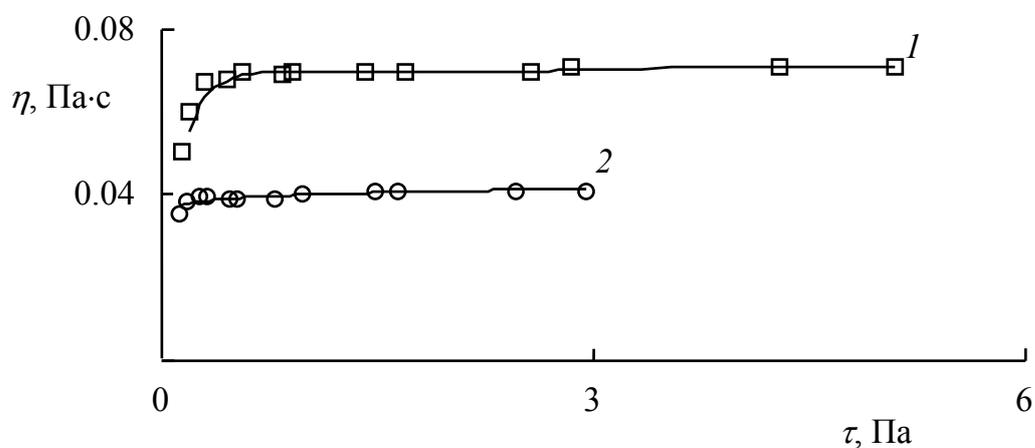


Рисунок 3.5. Зависимость вязкости η от напряжения сдвига τ для систем:

1 – ЦПБ $0.29 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + *n*-нитробензоат натрия $0.29 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + бромид натрия $0.005 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;

2 – ЦПБ $0.29 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + *n*-нитробензоат натрия $0.29 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + бромид натрия $0.29 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

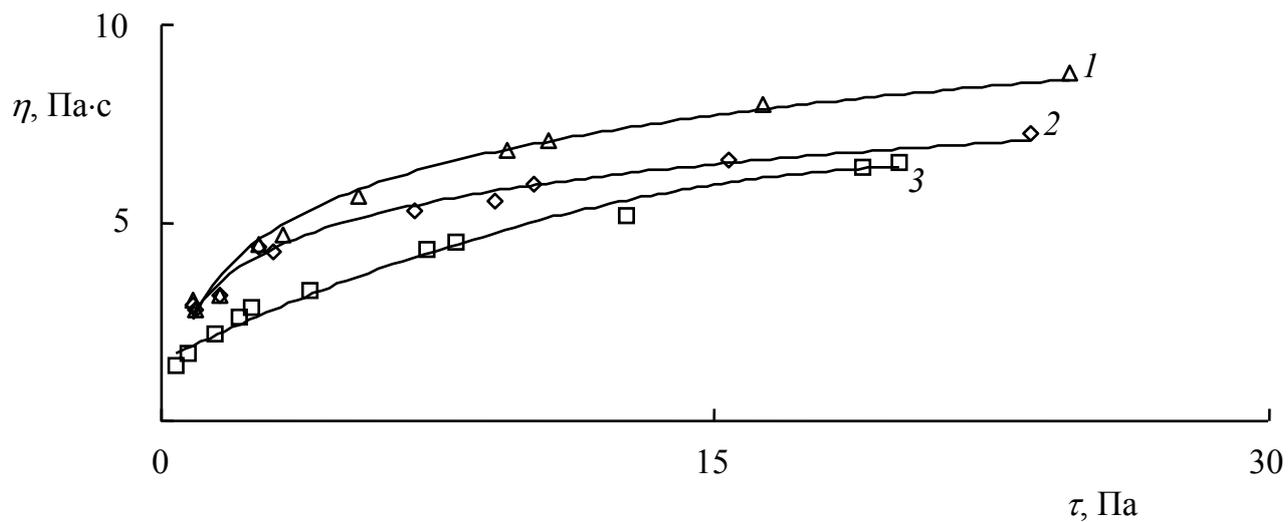


Рисунок 3.6. Зависимость вязкости η от напряжения сдвига τ для систем:

1 – ЦПБ $0.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + салицилат натрия $0.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + бромид натрия $0.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;

2 – ЦПБ $0.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + салицилат натрия $0.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;

3 – ЦПБ $0.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + салицилат натрия $0.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + бромид натрия $0.05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

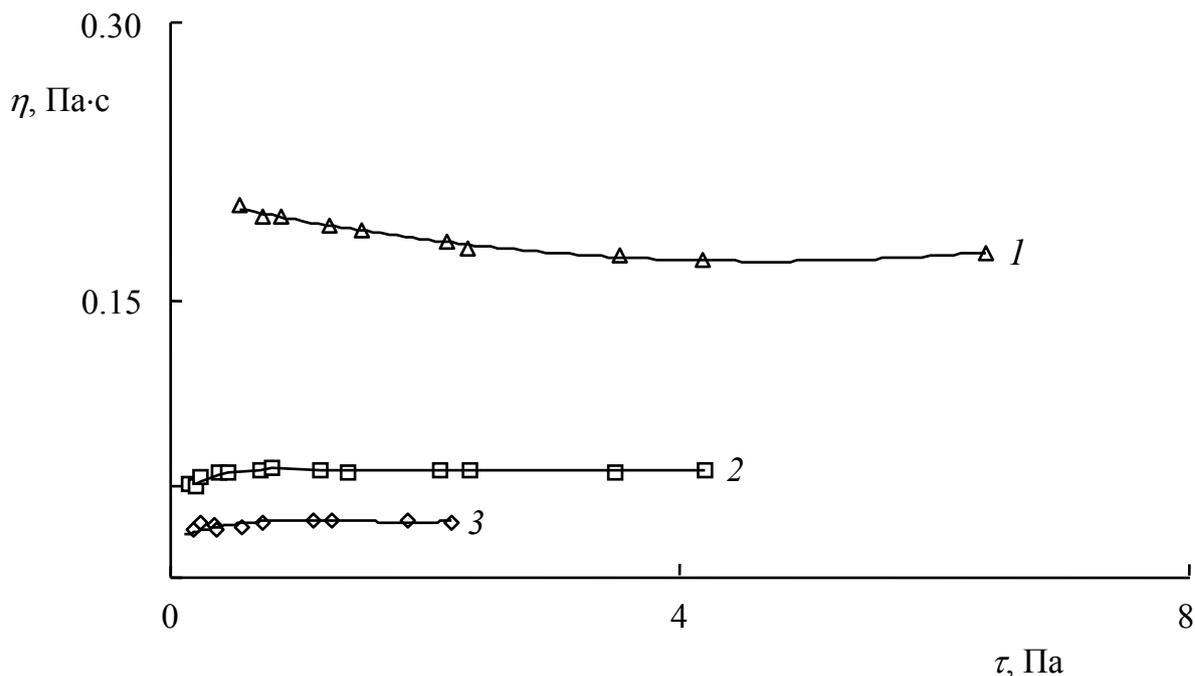


Рисунок 3.7. Зависимость вязкости η от напряжения сдвига τ для систем:
 1 – ЦПБ $0.17 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + *n*-нитробензоат натрия $0.17 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + бензол $0.05 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;
 2 – ЦПБ $0.17 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + *n*-нитробензоат натрия $0.17 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + бензол $0.01 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;
 3 – ЦПБ $0.17 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ + *n*-нитробензоат натрия $0.17 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

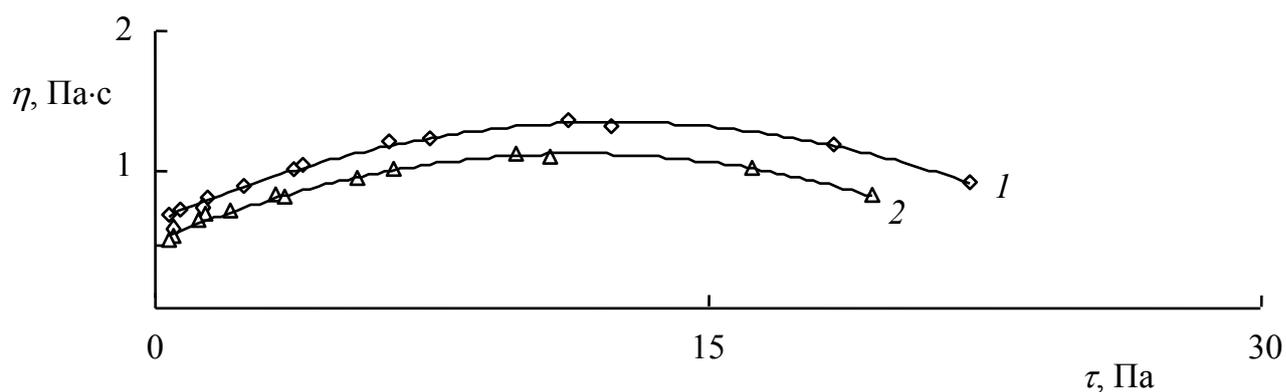


Рисунок 3.8. Зависимость вязкости η от напряжения сдвига τ для систем:
 1 – ЦПБ $0.25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + салицилат натрия $0.25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$;
 2 – ЦПБ $0.25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + салицилат натрия $0.25 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ + бензол $0.025 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$.

Реологические свойства мицеллярных растворов на основе хлорида алкилпиридиния (с цепями, содержащими 14 и 16 атомов углерода) в присутствии салицилата натрия детально изучены в работе [227]. Были изучены условия мицеллообразования, рассмотрены особенности образующихся структур и их влияние на вязкость системы. Установлено, что реологические свойства зависят от количества атомов в алкильной цепи, природы противоиона. Исследования вязкости и светорассеяния подтверждают образование стержнеобразных мицелл, длина которых линейно увеличивается с ростом концентрации ПАВ, причем оси палочек ориентированы, преимущественно, случайным способом, что способствует их перекрыванию и ограничению подвижности [227]. При определенных концентрациях салицилата цетилпиридиния реологические свойства системы не подчиняются закону Ньютона, отмечается проявления вязкоупругих свойств даже в отсутствие внешних напряжений. Перекрывание палочек не является единственной причиной упругих свойств. В ряде систем перекрывание палочек не сопровождается проявлением вязкоупругих свойств, и хотя вязкость раствора достаточно высокая, все же сохраняется ньютоновское поведение. По мнению авторов цитированной работы, реологические свойства растворов салицилата цетилпиридиния обусловлено существованием трехмерной динамической сетки.

Очевидно, определяющую роль в формировании пространственной сетки играют межмолекулярные взаимодействия (электростатические), усилению которых способствует перекрывание палочкообразных агрегатов. Следует отметить, что структура системы ЦПБ–СН весьма чувствительна как к изменению концентрации, так и к изменению их соотношения. При концентрации ЦПБ $0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ как при избытке, так и при недостатке салицилат-иона вязкость системы уменьшается, исчезают упругие свойства, хотя сохраняются свойства пластические. Очевидно, в этих условиях пространственная структура не образуется, а формируются достаточно гибкие частицы, присутствие которых обуславливает понижение вязкости [25, 29, 32].

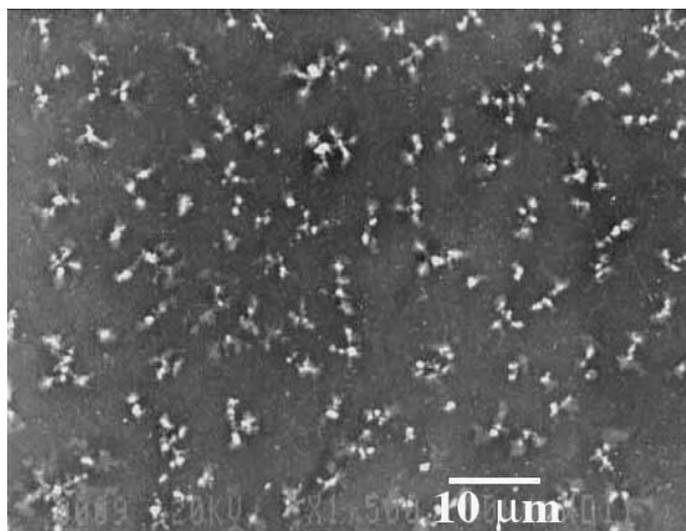


Рисунок 3.9. Электронная микрография ЦПБ ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$).

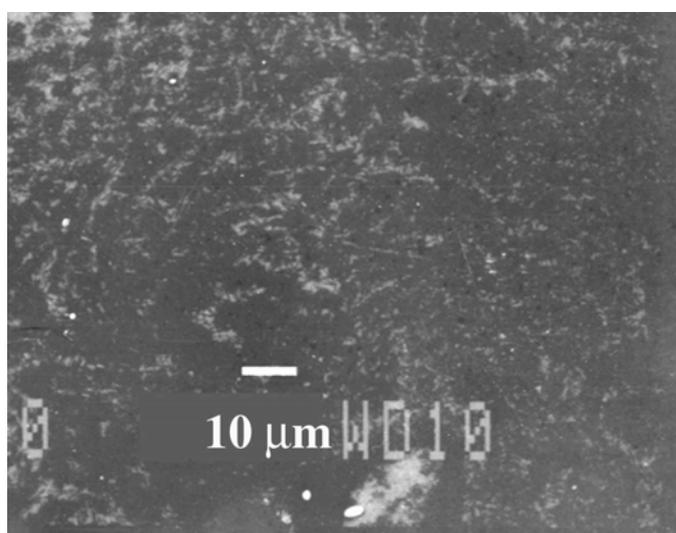


Рисунок 3.10. Электронная микрография ЦПБ ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) + *n*-НБН ($0.2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$).

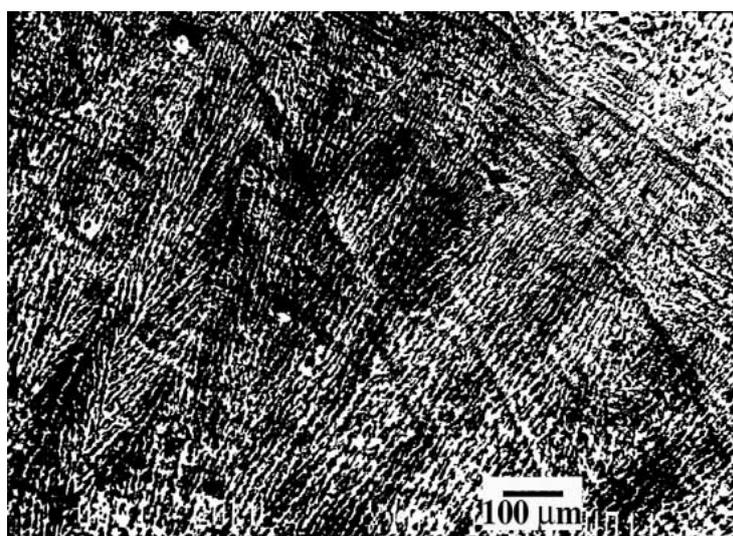


Рисунок 3.11. Электронная микрография ЦТАБ ($0.005 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) + *n*-ТСН ($0.005 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$).

3.2. Противоионы, вызывающие образование гидрофобных суспензий

Дополнительно нами были проведены опыты с такими анионами, которые вызывают гидрофобизацию мицеллярных систем. При добавлении к растворам катионных ПАВ додецилсульфата и сульфонатов ($C_7H_{15}SO_3^-$, $C_8H_{17}SO_3^-$, $C_{10}H_{21}SO_3^-$) натрия, равно как и солей симметричных гидрофобных ионов, таких, как $B(C_6H_5)_4^-$ и ClO_4^- , системы уже начинают проявлять свойства гидрофобных суспензий. Аналогичные эффекты мы наблюдали при добавлении *n*-додецилсульфата натрия к растворам, содержащим катионы *N*-цетилпиридиния и цетилтриметиламмония. Основные итоги этих опытов представлены ниже.

Мицеллярные растворы на основе ЦПБ и ЦТАБ в воде по мере замены гидрофильного противоиона (бромид-иона) на более гидрофобные алкилсульфонаты и алкилсульфат приобретают черты гидрофобных дисперсий.

При концентрации ЦТАБ вблизи ККМ (10^{-3} моль·дм⁻³) мицеллярные перестройки, происходящие при введении гидрофобных противоионов, проявляются в повышении вязкости растворов и в снижении их солюбилизационной способности, что связано, вероятно, с переходом от сферических мицелл к анизометрическим.

Повышается склонность коллоидных систем к коагуляции. От пентил- и вплоть до октилсульфоната помутнение начинается лишь при концентрациях сульфоната $(5-7) \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³, причем муть неустойчива. При меньших концентрациях коагуляция наступает лишь при добавлении электролитов, особенно содержащих двухзарядные анионы, в частности, иона сульфата. Таким образом, подтверждаются данные Куличенко и соавторов [43].

Для образования стабильной мути оптимальным является соотношение 1:1, при длине углеводородного радикала сульфоната ≥ 10 . Избыток гидрофобного аниона вызывает перезарядку поверхности коллоидных частиц, на что указывают данные электрофореза. В отдельных случаях добавки ацетона стабилизируют помутневшие растворы.

Для перечисленных систем, а также для растворов ЦТАБ и ЦПБ в присутствии ионов тетрафенилбората и перхлората в условиях воспроизводимости и стабильности спектра мутности оценен средний размер частиц (80–100 нм).

Расположение анионов в ряд по значению мутности при концентрации ЦТАБ 10^{-3} моль·дм⁻³ в целом симбатно энергии гидратации аниона. Однако сферические ионы (тетрафенилборат и перхлорат), неспособные встраиваться в область гидрофильных головок мицелл коллоидных ПАВ, вызывают особенно сильную гидрофобизацию коллоидной системы и значительное помутнение растворов.

Более того, нами были исследованы системы на основе *n*-додецилсульфатов тетраалкиламмониевых солей. При помощи методов вискозиметрии, денсиметрии, кондуктометрии и турбидиметрии были определены значения фактора формы, соотношения длин полуосей, ККМ, числа агрегации, размеры частиц.

Наличие экстремумов на концентрационных зависимостях электропроводности и вязкости (при концентрации ниже ККМ) свидетельствует о том, что в области малых концентраций имеет место предмицеллярная ассоциация ПАВ. При дальнейшем росте концентрации образуются полидисперсные мицеллярные системы с большими числами агрегации и различной степенью анизодиаметричности. С ростом концентрации ПАВ соотношение длин полуосей в присутствии иона тетрабутиламмония убывает, в случае тетраметиламмония возрастает, а для тетраэтил- и децилтриэтиламмония, судя по данным о вязкости, имеет место чередование длин полуосей в разных концентрационных областях.

Одновременно с этим при увеличении концентрации ПАВ отмечалось чередование зон мутности и прозрачности. Относительная вязкость в изученном ряду убывает, причем в случае тетрабутиламмония и децилтриэтиламмония она меньше единицы. Это указывает на усиление гидрофобных эффектов, что в свою очередь должно отразиться на сольватирующей способности данных мицеллярных систем.

Результаты раздела 3 опубликованы в работах [A1, A2, A15, A16].

3.3. Выводы к разделу 3

1. Величины скорости деформации, напряжения сдвига и динамической вязкости растворов ЦПБ существенно изменяются под влиянием добавок натриевых солей *n*-нитробензойной (*n*-НБН) и гептановой кислот (ГН), а также бензола и бромида натрия при различных концентрациях и соотношениях компонентов, что показано при помощи метода ротационной вискозиметрии при 298 К.

2. Характер структурных превращений в изученных водных растворах катионных ПАВ определяется как природой противоиона, так и соотношением концентраций поверхностно-активного катиона и противоиона, причем их варьирование сопровождается не только изменением формы и размера частиц, но и формированием достаточно прочной пространственной структуры.

3. Замена бромид-иона в мицеллах ЦПБ на более гидрофобные противоионы – анионы органических кислот – приводит к изменению строения коллоидных частиц и к увеличению их размеров. Замена бромид-иона более гидрофобными органическими противоионами приводит к существенному увеличению вязкости, что объясняется увеличением чисел агрегации частиц.

4. Различие в реологическом поведении систем ЦПБ–*n*-НБН и ЦПБ–ГН, что объясняется различием строения и формы образующихся в системах частиц. Это также подтверждено данными электронной микрографии.

5. При добавлении к вышеупомянутым системам бензола и *n*-гексана происходит структурная перестройка мицелл с образованием сферических агрегатов, вязкость растворов снижается.

6. При введении в водные растворы катионных ПАВ додецилсульфата и сульфонатов ($C_7H_{15}SO_3^-$, $C_8H_{17}SO_3^-$, $C_{10}H_{21}SO_3^-$) натрия, а также солей таких симметричных гидрофобных ионов, как $B(C_6H_5)_4^-$ и ClO_4^- , системы проявляют свойства гидрофобных суспензий.

РАЗДЕЛ 4

ТЕРМОДИНАМИКА СОЛЬВАТАЦИИ ПЕРХЛОРАТОВ

***N*-ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ, ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ И**

ТЕТРА-*n*-ПЕНТИЛАММОНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА–ПРОПАНОЛ-2

Для исследования термодинамики сольватации длинноцепочечных катионов в полярных растворителях удобно проводить политермические измерения растворимости перхлоратов, поскольку это позволяет избежать мицеллообразования (см. литературный обзор). Растворимость перхлоратов цетилтриметиламмония и *N*-цетилпиридиния в воде мала, и мицеллы ПАВ не образуются. Растворимость остается ограниченной при добавлении пропанола-2, а при значительном содержании спирта и повышении растворимости гидрофобные взаимодействия, являющиеся движущей силой мицеллообразования, ослабляются либо исчезают вовсе (см. литературный обзор).

4.1. Кондуктометрические данные. Ассоциация и транспортные свойства симметричного (ТПА⁺) и асимметричных (ЦП⁺, ЦТА⁺) катионов

Константы ассоциации K_A (уравнение (4.1)) для ЦТАП, ЦПП и ТПАП во всех исследованных системах были определены с использованием данных по электрической проводимости для растворов изученных солей в интервале концентраций ниже растворимости. Эти данные необходимы для вычисления равновесных концентраций свободных (неассоциированных) ионов в насыщенных растворах солей в соответствующих растворителях, а также для вычисления произведений растворимости K_{sp} .



Первичные данные по электропроводимости растворов приведены в таблицах Б1–Б9 Приложения.

Типичные фореограммы представлены на рисунках 4.1 и 4.2. Метод вычисления констант равновесия K_A и величины предельной молярной электропроводности Λ^∞ описан в публикации, посвященной диссоциации пикрата тетра-*n*-бутиламмония [196]. Для описания зависимости электропроводности было использовано уравнение Ли–Уитона; ионные коэффициенты активности описывали уравнением Дебая–Хюккеля (второе приближение). Параметр наименьшего сближения был принят равным 1.2 нм для всех изученных систем.

Нами был использован вариант расчета, при котором параметр расстояния наибольшего сближения ионов, a , принимается равным некоторому фиксированному физически разумному значению. В нашем случае параметр a задавался в виде

$$a = r_+ + r_- + d_s, \quad (4.2)$$

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

Радиус перхлорат-иона принимали равным 0.24 нм [148]. Параметр r_+ катиона цетилтриметиламмония (0.46 нм) рассчитан из мольного объема [2].

Величину d_s определяли из соотношения

$$d_s = 2 \left(\frac{3 \sum M_i x_i}{4 \pi N_A \rho} \right)^{1/3}, \quad (4.3)$$

где M_i , x_i – молярные массы и мольные доли компонентов растворителя, соответственно, ρ – плотность растворителя.

Тройники [196, 198] и более сложные частицы [196] не были обнаружены. Таким образом, образование мицелл в этих водно-органических смесях также представляется маловероятным и далее не учитывалось. Результаты расчетов приведены в таблицах 4.1, 4.2 и 4.3.

Графические зависимости значений произведений Писаржевского–Вальдена от состава растворителя вода–пропанол-2 и температуры для ЦПП и ЦТАП приведены на рисунках Б1 и Б2 Приложения.

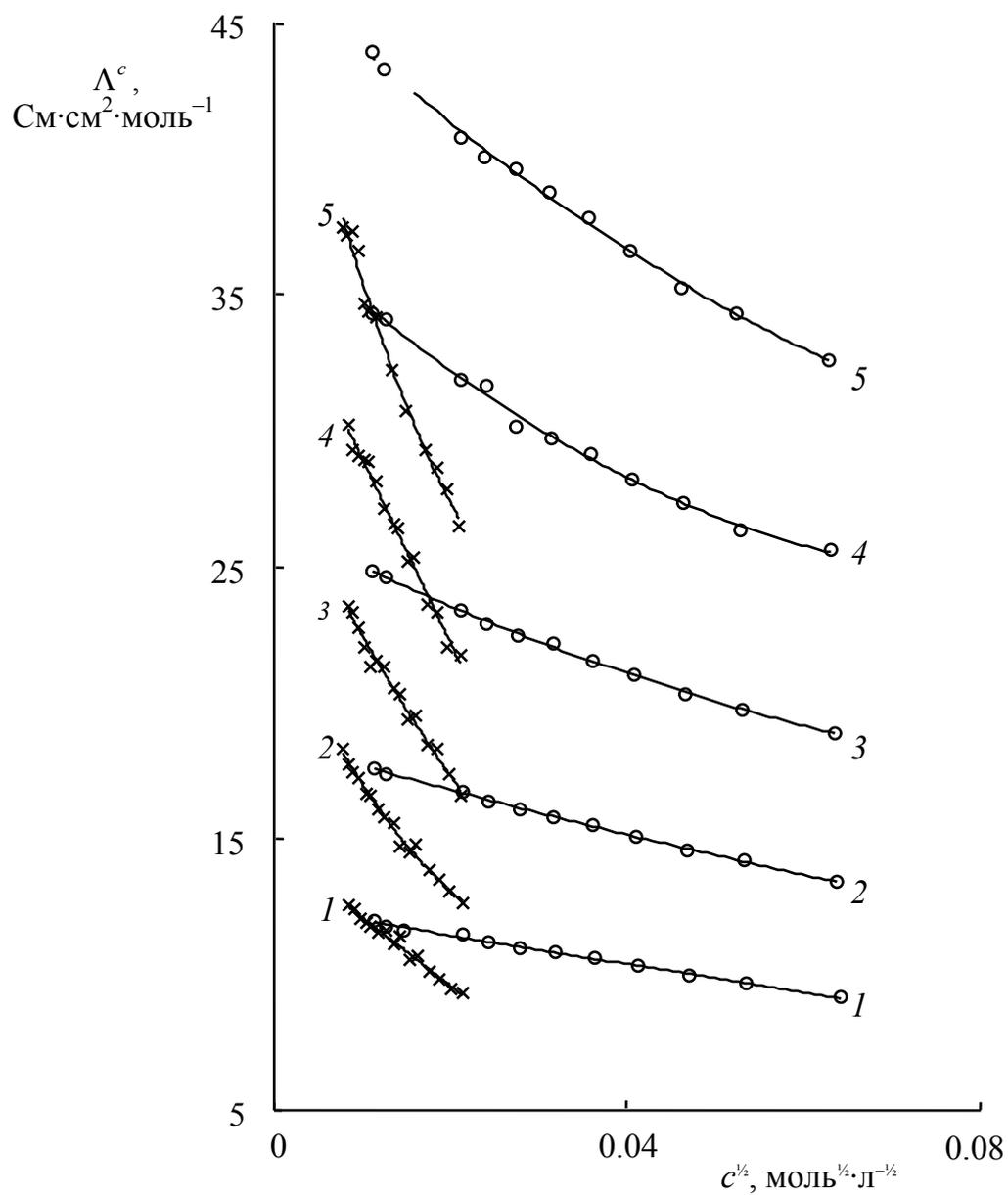


Рисунок 4.1. Зависимость молярной электрической проводимости растворов ЦТАП в пропанол-2 (×) и в его смеси с водой, $x_2 = 0.5$ (○) при T , К = 278.15 (1), 288.15 (2), 298.15 (3), 308.15 (4), и 318.15 (5).

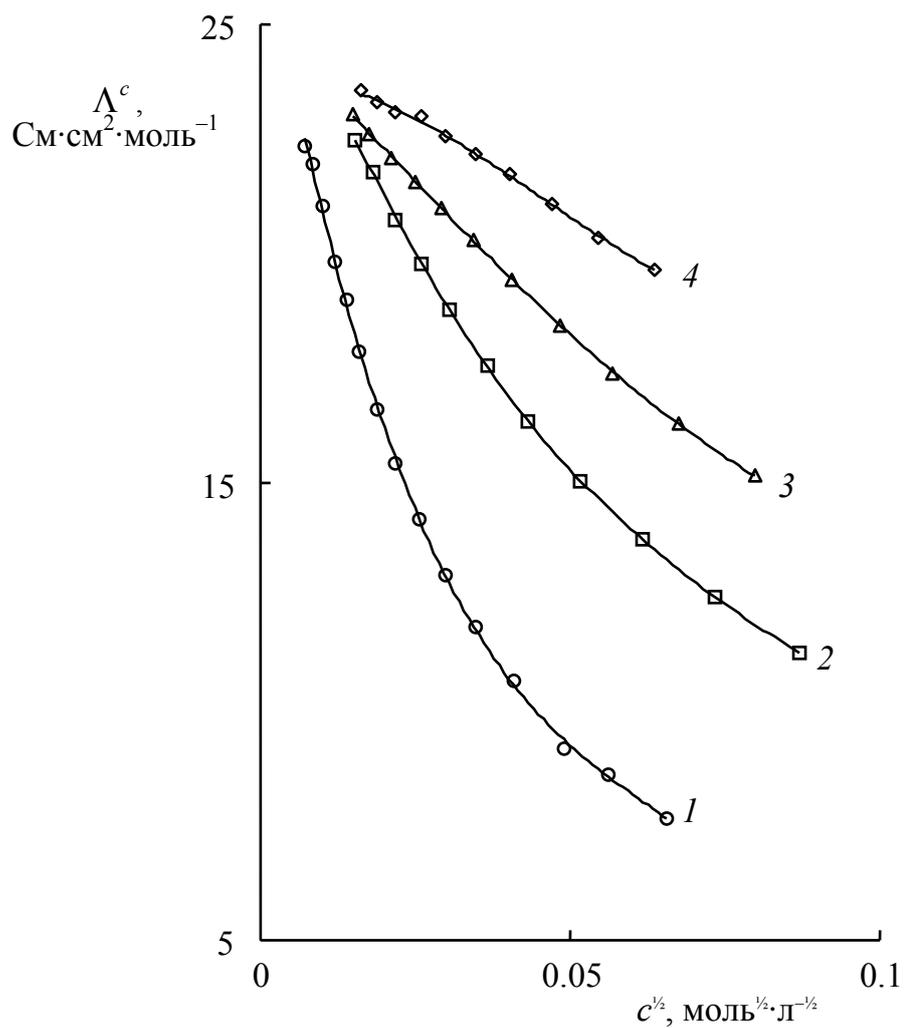


Рисунок 4.2. Зависимость молярной электрической проводимости ($\text{СМ} \cdot \text{СМ}^2 \cdot \text{МОЛЬ}^{-1}$) растворов ТПАП в пропанол-2 (1) и его смесях с водой $x_2 = 0.7$ (2), $x_2 = 0.5$ (3), $x_2 = 0.3$ (4) при температуре 298.15 К.

Величины предельной молярной электропроводности Λ^∞ ($\text{См}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^2$), чисел Писаржевского–Вальдена $\Lambda^\infty\eta$ ($\text{См}\cdot\text{Н}\cdot\text{с}\cdot\text{моль}^{-1}$) и $\lg K_A$ (K_A в молярной шкале) для ЦПП в системе вода–пропанол-2

x_2	Параметр	T, K			
		278.15	288.15	298.15	308.15
0.3	Λ^∞	11.7±0.4	19.9±1.2	28.7±1.8	35.9±0.4
	$\Lambda^\infty\eta \cdot 10^6$	7.66	8.19	7.46	6.28
	$\lg K_A$	1.94±0.22	2.27±0.26	2.03±0.31	1.75±0.11
0.5	Λ^∞	12.8±0.5	19.4±0.6	29.6±0.6	33.3±0.3
	$\Lambda^\infty\eta \cdot 10^6$	9.41	9.32	9.30	7.13
	$\lg K_A$	2.28±0.16	2.34±0.13	2.44±0.08	2.05±0.07
0.7	Λ^∞	14.4±0.4	20.8±0.4	30.0±0.8	35.5±0.5
	$\Lambda^\infty\eta \cdot 10^6$	8.59	8.71	8.74	7.26
	$\lg K_A$	2.70±0.09	2.73±0.05	2.82±0.07	2.61±0.05
1	Λ^∞	13.1±0.1	17.9±0.2	24.3±0.2	31.6±0.2
	$\Lambda^\infty\eta \cdot 10^6$	5.13	5.12	5.09	4.91
	$\lg K_A$	3.09±0.02	3.15±0.04	3.21±0.02	3.25±0.02

Величины предельной молярной электропроводности Λ^∞ ($\text{См}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^2$), чисел Писаржевского–Вальдена $\Lambda^\infty\eta$ ($\text{См}\cdot\text{Н}\cdot\text{с}\cdot\text{моль}^{-1}$) и $\lg K_A$ (K_A в молярной шкале) для ЦТАП в системе вода–пропанол-2

x_2	Параметр	T, K				
		278.15	288.15	298.15	308.15	318.15
0.3	Λ^∞	14.0±0.1	20.9±0.5	31.5±0.5	50±4	71±2
	$\Lambda^\infty\eta \cdot 10^6$	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	Λ^∞	12.41±0.04	18.13±0.04	25.35±0.09	35.09±0.13	44.76±0.16
	$\Lambda^\infty\eta \cdot 10^6$	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	Λ^∞	14.5±0.3	20.9±0.3	28.8±0.3	40.0±0.4	49.8±1.0
	$\Lambda^\infty\eta \cdot 10^6$	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	Λ^∞	14.25±0.07	20.71±0.11	27.78±0.15	35.2±0.2	44.4±0.4
	$\Lambda^\infty\eta \cdot 10^6$	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

Величины предельной молярной электропроводности Λ^∞ (См·моль⁻¹·см²), чисел Писаржевского–Вальдена $\Lambda^\infty\eta$ (См·Н·с·моль⁻¹) и $\lg K_A$ (K_A в молярной шкале) для ТПАП в системе вода–пропанол-2 (298.15 К)

x_2	Λ^∞	$\Lambda^\infty\eta \cdot 10^6$	$\lg K_A$
0.3	24.64±0.12	6.41	1.73±0.04
0.5	24.62±0.05	7.73	2.239±0.008
0.7	25.54±0.08	7.44	2.702±0.007
1	25.48±0.17	5.33	3.375±0.014

Избирательная сольватация катиона является главной причиной некоторой нерегулярности изменений соотношений как между величинами K_A , так и Λ^∞ в смешанных растворителях. В чистом спирте при 298.15 К, значения $\lg K_A$ для ЦТАП и ТПАП совпадают в пределах неопределенности: 3.42 и 3.38, соответственно. Значение для ЦПП немного ниже: $\lg K_A = 3.21$. Это отличается от данных, полученных в метилизобутилкетоне [196], где величины $\lg K_A$ (± 0.02) равны 3.76, 3.43, и 3.68, и в ацетоне [232], где соответствующие $\lg K_A$ ($\pm 0.08-0.11$) равны 2.34, 2.17, и 2.30. Таким образом, отсутствие стерических препятствий взаимодействию пиридинового цикла с анионом проявляется в увеличении значения K_A в пропанол-2, в противоположность ситуации в кетоновых растворителях. Вероятной причиной является конкуренция кислородсодержащих молекул спирта, содержащихся в растворителе, с перхлорат-ионами в их взаимодействии с катионами. Для такого вида электролитов в пропанол-2 также возможно образование сольватноразделенных ионных пар [71]. Таким образом, ионная ассоциация подчиняется здесь более сложным закономерностям нежели в кетонах [196].

Если принять во внимание влияние структуры катиона на ионную подвижность, то значения Λ^∞ должны быть относительно близки для всех трех

электролитов, в соответствии с близостью эффективных радиусов катионов [A7]. Однако предельные молярные проводимости в пропаноле-2 низки, и разница даже между значениями Λ^∞ тетраметил- и тетра-*n*-бутил- иодидом или перхлоратом составляет лишь около $3 \text{ См}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^2$ [71].

4.2. Растворимость

Данные по растворимости ЦПП, ЦТАП и ТПАП были обработаны с применением метода последовательных итераций, с использованием значений K_A , найденных ранее и пересчитанных в молярную шкалу, и второго приближения уравнения Дебая-Хюккеля для ионных коэффициентов активности в данном растворителе γ_\pm^s :

$$K_{sp} = (s\alpha\gamma_\pm^s)^2, \quad (4.4)$$

где s – растворимость и α – степень диссоциации при данной концентрации насыщенного раствора. Результаты определений s и расчета термодинамических величин произведений растворимости K_{sp} для ЦПП, ЦТАП и ТПАП приведены в таблицах 4.4, 4.5 и 4.6.

Растворимость ЦПП и ЦТАП в воде намного ниже по сравнению с ТПАП. При переходе от воды к водным смесям пропанола-2 растворимость электролитов с амфифильным катионом увеличивается и превышает растворимость соли с псевдосферическим катионом.

Значение суммарной стандартной энергии Гиббса переноса ионов ЦП^+ и ClO_4^- из воды в данный растворитель есть функция произведений растворимости в этих двух растворителях: $\Sigma\Delta G_{tr}^0 = RT \ln(K_{sp}^w / K_{sp}^s)$.

В таблицах 4.7, 4.8 и 4.9 приведены результаты вычислений величин $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ для ЦПП, ЦТАП и ТПАП. Графические зависимости для ЦПП и ЦТАП приведены на рисунке 4.3.

Величины растворимости s (моль·кг⁻¹) и показателя произведения растворимости pK_{sp} (моляльная шкала) для ЦПП в системе вода–пропанол-2^a

T, K		$x_2 = 0^b$	$x_2 = 0.1$	$x_2 = 0.3$
278.15	s	$(1.37 \pm 0.11) \cdot 10^{-5}$	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	$(9.59 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$
	pK_{sp}	9.73 ± 0.07	6.23 ± 0.22	4.30 ± 0.01
283.15	s	$(1.54 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$	$(9.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-4}$	$(1.305 \pm 0.006) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	9.63 ± 0.02	6.13 ± 0.05	4.08 ± 0.01
288.15	s	$(2.48 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$	$(1.09 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$	$(1.90 \pm 0.07) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	9.21 ± 0.04	5.97 ± 0.07	3.81 ± 0.03
293.15	s	$(2.82 \pm 0.09) \cdot 10^{-5}$	$(2.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(2.4 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	9.10 ± 0.03	5.24 ± 0.07	3.63 ± 0.11
298.15	s	$(3.46 \pm 0.15) \cdot 10^{-5}$	$(2.98 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$	$(4.07 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	8.92 ± 0.04	5.13 ± 0.04	3.24 ± 0.01
303.15	s	$(3.60 \pm 0.13) \cdot 10^{-5}$	$(5.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-3}$	$(5.97 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	8.89 ± 0.03	4.61 ± 0.05	2.96 ± 0.01
308.15	s	$(4.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(8.66 \pm 0.19) \cdot 10^{-3}$	$(8.50 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	8.70 ± 0.04	4.25 ± 0.02	2.72 ± 0.01

T, K		$x_2 = 0.5$	$x_2 = 0.7$	$x_2 = 1.0$
278.15	s	$(1.080 \pm 0.008) \cdot 10^{-2}$	$(6.52 \pm 0.16) \cdot 10^{-3}$	$(1.05 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$
	pK_{sp}	4.37 ± 0.01	4.83 ± 0.02	6.22 ± 0.06
283.15	s	$(1.549 \pm 0.005) \cdot 10^{-2}$	$(1.034 \pm 0.010) \cdot 10^{-2}$	$(1.87 \pm 0.16) \cdot 10^{-3}$
	pK_{sp}	4.13 ± 0.01	4.52 ± 0.01	5.81 ± 0.07
288.15	s	$(2.325 \pm 0.015) \cdot 10^{-2}$	$(1.528 \pm 0.012) \cdot 10^{-2}$	$(2.11 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$
	pK_{sp}	3.86 ± 0.01	4.27 ± 0.01	5.74 ± 0.02
293.15	s	$(3.35 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$	$(2.260 \pm 0.013) \cdot 10^{-2}$	$(4.81 \pm 0.18) \cdot 10^{-3}$
	pK_{sp}	3.63 ± 0.01	4.03 ± 0.01	5.19 ± 0.03
298.15	s	$(5.105 \pm 0.009) \cdot 10^{-2}$	$(3.50 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$	$(6.19 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$
	pK_{sp}	3.37 ± 0.01	3.77 ± 0.02	5.03 ± 0.01
303.15	s	$(7.81 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$	$(5.290 \pm 0.013) \cdot 10^{-2}$	$(9.85 \pm 0.13) \cdot 10^{-3}$
	pK_{sp}	3.09 ± 0.01	3.53 ± 0.01	4.75 ± 0.01
308.15	s	$(1.289 \pm 0.003) \cdot 10^{-1}$	$(8.50 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$	$(1.38 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	2.78 ± 0.01	3.27 ± 0.01	4.56 ± 0.01

^a Величины s получены гравиметрическим методом, кроме величин в воде ($x_2 = 0$), где растворимости получены из потенциометрических данных. ^б Растворимости в воде полученные спектрофотометрическим методом равны $(0.9 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$ (278.15 K), $(1.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ (283.15 K), $(2.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ (288.15 K), $(3.07 \pm 0.13) \cdot 10^{-5}$ (293.15 K), $(3.85 \pm 0.16) \cdot 10^{-5}$ (298.15 K), $(5.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$ (303.15 K) и $(8.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$ (308.15 K).

Величины растворимости s (моль·кг⁻¹) и показателя произведения растворимости pK_{sp} (моляльная шкала) для ЦТАП в системе вода–пропанол-2^a

T, K		$x_2 = 0$	$x_2 = 0.1$	$x_2 = 0.3$
278.15	s	$(1.52 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	$(7.62 \pm 0.14) \cdot 10^{-3}$
	pK_{sp}	9.64 ± 0.04	6.48 ± 0.26	4.50 ± 0.02
283.15	s	$(2.33 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$	$(1.07 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	9.27 ± 0.04	6.23 ± 0.16	4.26 ± 0.02
288.15	s	$(2.43 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$	$(1.07 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	$(1.362 \pm 0.016) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	9.23 ± 0.04	6.04 ± 0.04	4.13 ± 0.02
293.15	s	$(3.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$(1.98 \pm 0.08) \cdot 10^{-3}$	$(2.288 \pm 0.008) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	9.00 ± 0.07	5.50 ± 0.03	3.74 ± 0.01
298.15	s	$(3.27 \pm 0.09) \cdot 10^{-5}$ ^б	$(2.85 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$	$(2.82 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	8.97 ± 0.03	5.12 ± 0.03	3.63 ± 0.01
303.15	s	$(4.11 \pm 0.14) \cdot 10^{-5}$	$(4.46 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	$(3.98 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	8.77 ± 0.03	4.81 ± 0.01	3.46 ± 0.01
308.15	s	$(4.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(7.06 \pm 0.18) \cdot 10^{-3}$	$(5.91 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	8.65 ± 0.04	4.42 ± 0.02	3.28 ± 0.01

T, K		$x_2 = 0.5$	$x_2 = 0.7$	$x_2 = 1.0$
278.15	s	$(7.67 \pm 0.15) \cdot 10^{-3}$	$(5.10 \pm 0.13) \cdot 10^{-3}$	$(6.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$
	pK_{sp}	4.59 ± 0.02	5.03 ± 0.02	6.79 ± 0.02
283.15	s	$(1.104 \pm 0.007) \cdot 10^{-2}$	$(7.7 \pm 0.9) \cdot 10^{-3}$	$(9.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$
	pK_{sp}	4.34 ± 0.01	4.74 ± 0.10	6.61 ± 0.02
288.15	s	$(1.50 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$	$(8.30 \pm 0.12) \cdot 10^{-3}$	$(1.53 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$
	pK_{sp}	4.13 ± 0.03	4.68 ± 0.01	6.34 ± 0.01
293.15	s	$(2.16 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$	$(1.36 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$	$(2.098 \pm 0.008) \cdot 10^{-3}$
	pK_{sp}	3.89 ± 0.01	4.37 ± 0.02	6.20 ± 0.01
298.15	s	$(3.15 \pm 0.04) \cdot 10^{-2}$	$(1.79 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$	$(3.06 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$
	pK_{sp}	3.65 ± 0.01	4.23 ± 0.01	6.01 ± 0.01
303.15	s	$(4.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	$(2.81 \pm 0.08) \cdot 10^{-2}$	$(4.633 \pm 0.015) \cdot 10^{-3}$
	pK_{sp}	3.49 ± 0.04	3.95 ± 0.02	5.79 ± 0.01
308.15	s	$(6.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	$(4.31 \pm 0.08) \cdot 10^{-2}$	$(6.75 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$
	pK_{sp}	3.20 ± 0.03	3.69 ± 0.02	5.53 ± 0.05

^a Величины s получены гравиметрическим методом, кроме величин в воде ($x_2 = 0$), где растворимости получены из потенциометрических данных.

^b $2.2 \cdot 10^{-5}$ по данным [42].

Величины растворимости s (моль·кг⁻¹) и показателя произведения растворимости pK_{sp} (моляльная шкала) для ТПАП в системе вода–пропанол-2 при 298.15 К

x_2	s	pK_{sp}
0	$4.11 \cdot 10^{-4}$ [93]	6.79
0.1	$(1.12 \pm 0.11) \cdot 10^{-3}$	5.95 ± 0.04
0.3	$(8.57 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$	4.39 ± 0.01
0.5	$(1.44 \pm 0.07) \cdot 10^{-2}$	4.20 ± 0.02
0.7	$(1.56 \pm 0.08) \cdot 10^{-2}$	4.30 ± 0.02
1	$(8.7 \pm 0.7) \cdot 10^{-3}$	4.86 ± 0.03

Таблица 4.7

Величины суммарных стандартных энергий Гиббса переноса ΔG_{tr}^0 (кДж·моль⁻¹) для ионов ЦПП в системе вода–пропанол-2

T, K	x_2					
	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1
278.15	0	-18.6	-28.9	-28.5	-26.1	-18.7
283.15	0	-18.9	-30.1	-29.8	-27.7	-20.7
288.15	0	-17.9	-29.8	-29.5	-27.3	-19.2
293.15	0	-21.7	-30.7	-30.7	-28.5	-22.0
298.15	0	-21.6	-32.4	-31.7	-29.4	-22.2
303.15	0	-24.9	-34.4	-33.6	-31.1	-24.0
308.15	0	-26.3	-35.3	-34.9	-32.0	-24.4

Величины суммарных стандартных энергий Гиббса переноса ΔG_{tr}^0 (кДж·моль⁻¹)

для ионов ЦТАП в системе вода–пропанол-2

T, К	x_2					
	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1
278.15	0	-16.8	-27.4	-26.9	-24.7	-16.6
283.15	0	-16.5	-27.3	-26.7	-24.7	-16.2
288.15	0	-17.6	-28.3	-28.2	-25.2	-18.1
293.15	0	-19.6	-29.7	-28.7	-26.1	-18.2
298.15	0	-22.0	-30.7	-30.4	-27.3	-19.8
303.15	0	-23.0	-31.2	-30.7	-28.2	-20.5
308.15	0	-24.9	-32.3	-32.2	-29.4	-21.6

Таблица 4.9

Величины суммарных стандартных энергий Гиббса переноса ΔG_{tr}^0 (кДж·моль⁻¹)

для ионов ТПАП в системе вода–пропанол-2 при 298.15 К

x_2	ΔG_{tr}^0
0	0
0.1	-4.8
0.3	-13.7
0.5	-14.8
0.7	-14.2
1	-11.0

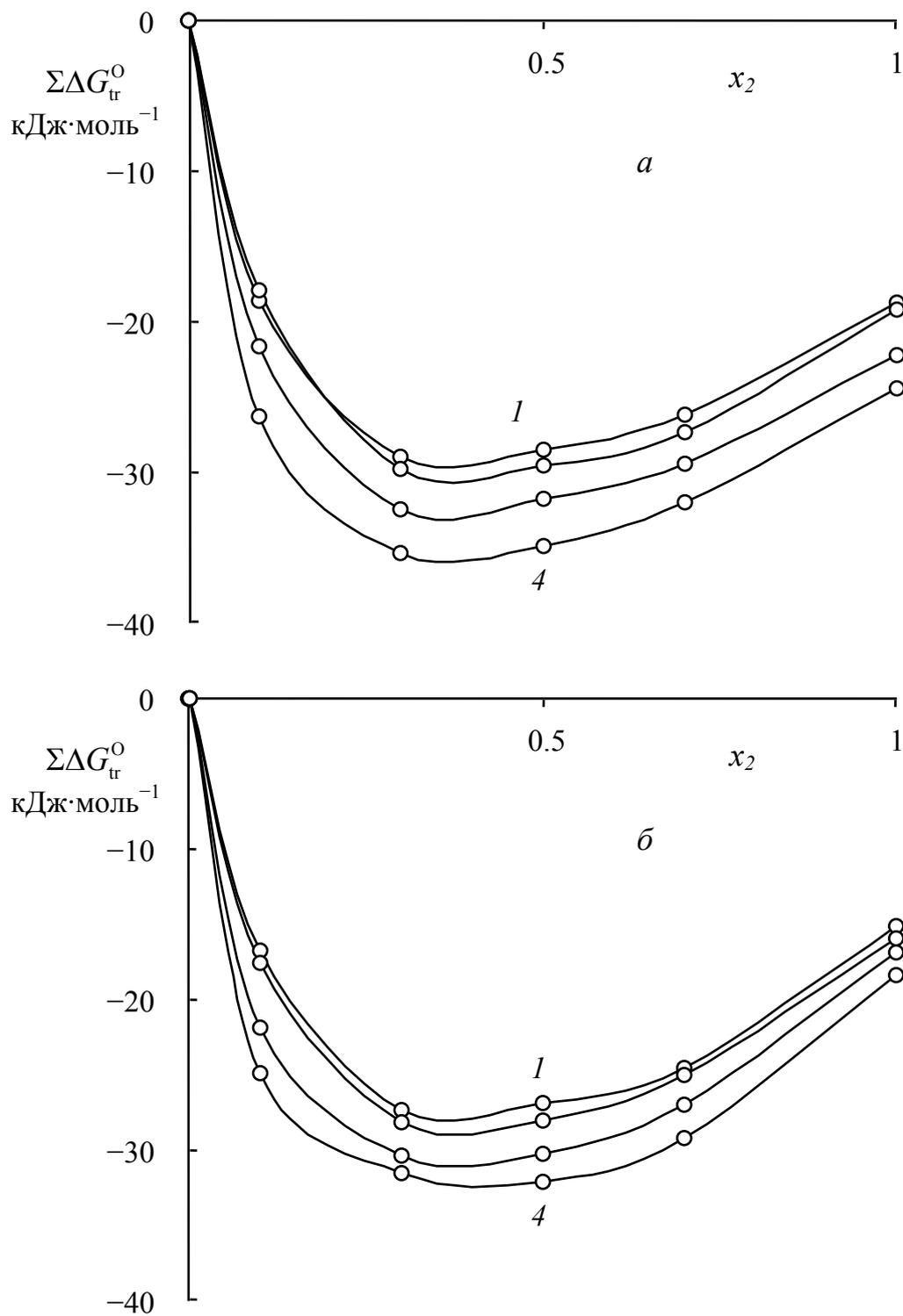


Рисунок 4.3. Зависимость $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ для ионов ЦПП (а) и ионов ЦТАП (б) от состава растворителя вода–пропанол-2 при различных температурах (1 – 278.15 К, 2 – 288.15 К, 3 – 298.15 К, 4 – 308.15 К).

4.3. Термодинамика сольватации

4.3.1. Суммарные стандартные энергии Гиббса переноса асимметричных и симметричного четвертичных аммониевых ионов из воды в смеси вода–пропанол-2

На рис 4.4а показаны значения $\Sigma\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$ для ЦПП, ЦТАП и ТПАП в водных смесях пропанола-2 при температуре 298.15 К. Все кривые носят более или менее выраженный U-образный характер. Разделение суммарных значений на ионные вклады не может быть произведено без экстратермодинамических допущений. Так, можно принять тетрафениларсоний (или тетрафенилфосфоний)–тетрафенилборатное допущение, как одно из наиболее вероятных [233, 234]. К сожалению, значения величин $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$ для ионов ClO_4^- во всем интервале составов доступны только для смесей вода–метанол и вода–этанол, для смесей вода–пропанол-2 были определены значения только до $x_2 = 0.15$ [234]. Однако можно предположить, что характер сольватации перхлорат-иона в смесях вода–пропанол-2 примерно такой же, как и в смесях воды с метанолом или этанолом. В нашем случае должно быть естественным монотонное ослабление сольватации при продвижении от воды к спирту. Для сравнения: в случае иона другого симметричного органического катиона, тетра-*n*-бутиламмония, значения $\Sigma\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$ становятся все более и более отрицательными вместе с возрастанием мольной доли метанола или этанола [233]. Существование минимума у всех трех кривых (рис. 4.4а) вероятно отображает так называемый эффект гетеросольватации [235]: в смесях, содержащих относительно много воды, гидрофильный ион сольватирован лучше, в смесях содержащих много спирта, ситуация обратная. При среднем содержании органического соразтворителя достигается оптимальная сольватация (минимум зависимости $\Sigma\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$ от x_2).

Зависимости для перхлоратов тетра-*n*-бутиламмония, три-*изо*-пентилбутиламмония и тетрафениларсония в водно–этанольных смесях построили, используя данные работы [119]. Минимум $\Sigma\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$ особенно выражен в двух последних случаях (смотри рисунок Б3 Приложения).

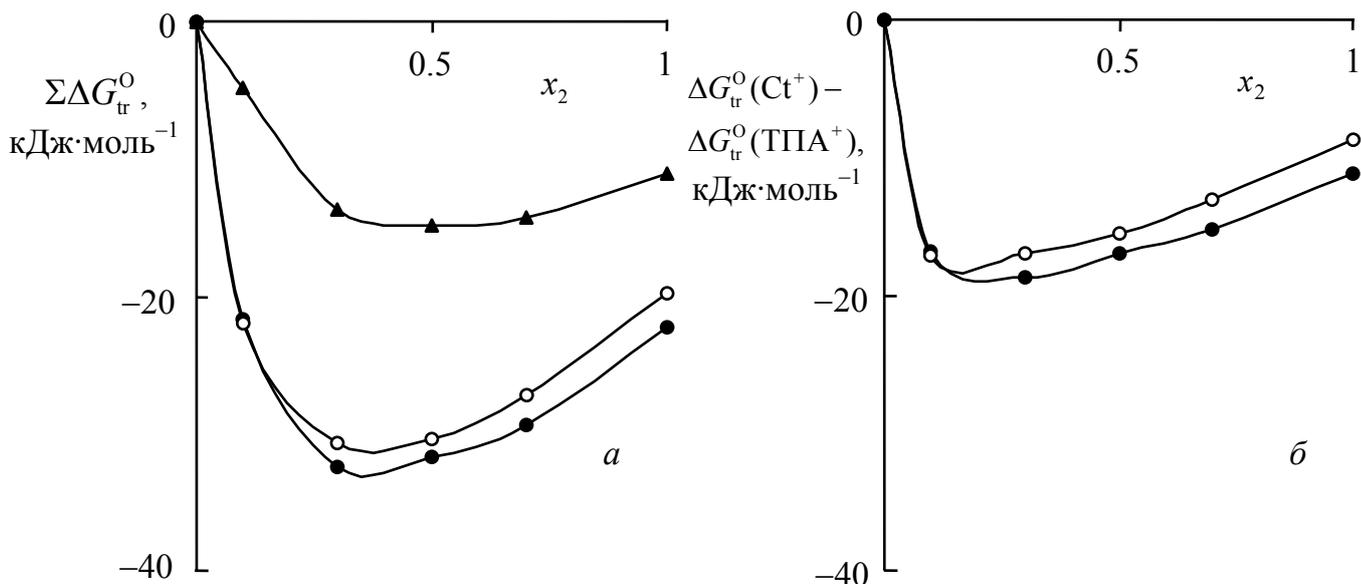


Рисунок 4.4. Зависимость суммарных стандартных энергий Гиббса переноса $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ из воды в смешанный растворитель вода–пропанол-2 для ионов ЦПП (●), ЦТАП (○) и ТПАП (▲) (а) и разности стандартных энергий Гиббса переноса ионов ($Ct^+ = ЦП^+(\bullet), ЦТА^+(\circ)$) (б) от состава растворителя при 298.15 К.

Важно отметить, что минимум на рисунке 4.4а глубже в случае асимметричных катионов. При мольной доле пропанола-2 в области 0.3–0.4, растворимость ЦТАП и ЦПП выше по сравнению с ТПАП. Поскольку перхлорат присутствует как противоион во всех трех случаях, различия кривых отображают специфику сольватации катионов. Эффективные ван-дер-ваальсовские объемы катионов ЦТА⁺, ЦП⁺ и ТПА⁺ составляют: 0.687, 0.702, и 0.721 нм³, соответственно [196]. В то же время, первые два катиона сильно асимметричны, в противоположность симметричному, псевдосферическому третьему.

На рисунке 4.4б представлены зависимости разностей $\Delta G_{tr}^0(ЦП^+) - \Delta G_{tr}^0(ТПА^+)$ и $\Delta G_{tr}^0(ЦТА^+) - \Delta G_{tr}^0(ТПА^+)$ от мольной доли спирта. Результаты с очевидностью демонстрируют, что для органического амфифильного катиона сольватация в смешанных водно–органических растворителях более благоприятна, чем для симметричного. В последнем случае положительный заряд делокализуется

и экранируется четырьмя объемистыми *n*-пентильными группами, таким образом затрудняя гидратацию. Лучшая сольватация ионов ЦП⁺ и ЦТА⁺ в смешанных растворителях, особенно при $x_2 \leq 0.5$, по сравнению с ионом ТПА⁺, определяется природой амфифильного асимметричного поверхностно-активного катиона. В той смеси, где содержание органического растворителя достаточно для сольватации углеводородной цепи, гидрофильный противоион катиона еще гидратирован молекулами воды. При приближении значения x_2 к единице различия в изменениях значений $\Sigma\Delta G_{\text{tr}}^{\text{O}}$ уменьшаются.

4.3.2. Термодинамика сольватации поверхностно-активного катиона

Растворимость ЦПП, ЦТАП и ТПАП всегда возрастает с температурой (таблицы 4.1, 4.2 и 4.3), так что процесс растворения является эндотермическим. Чтобы оценить $\Sigma\Delta S_{\text{tr}}^{\text{O}}$ и $\Sigma\Delta H_{\text{tr}}^{\text{O}}$, мы использовали аппроксимацию суммарной стандартной энергии Гиббса переноса, как функции температуры для каждого состава смешанного растворителя, используя уравнение (4.5), и вычислили значения производных (уравнения (4.6) и (4.7)):

$$\Sigma\Delta G_{\text{tr}}^{\text{O}} = a_1 + a_2 T^{-1} + a_3 \ln T + a_4 T \quad (4.5)$$

$$\Sigma\Delta S_{\text{tr}}^{\text{O}} = -\left(\frac{\partial \Sigma\Delta G_{\text{tr}}^{\text{O}}}{\partial T}\right)_p \quad (4.6)$$

$$\Sigma\Delta H_{\text{tr}}^{\text{O}} = \Sigma\Delta G_{\text{tr}}^{\text{O}} - T\left(\frac{\partial \Sigma\Delta G_{\text{tr}}^{\text{O}}}{\partial T}\right)_p \quad (4.7)$$

Результаты расчетов величин $\Sigma\Delta S_{\text{tr}}^{\text{O}}$ и $\Sigma\Delta H_{\text{tr}}^{\text{O}}$ для ЦПП и ЦТАП приведены в таблицах 4.10, 4.11, 4.12 и 4.13. Значения коэффициентов a_1 , a_2 , a_3 , a_4 в уравнении (4.5) представлены в таблицах Б10 и Б11 Приложения.

Анализ политерм показывает, что при $T \geq 288$ К процесс переноса из воды в смешанный растворитель всегда эндотермичен (см. данные). В то время как

**Величины суммарных стандартных энтропий переноса $\Sigma\Delta S_{tr}^0$ (Дж·моль⁻¹·К⁻¹)
для ионов ЦПП в системе вода–пропанол-2**

T, К	x_2					
	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1
278.15	0	-17.6	38.4	43.6	89.5	136.3
283.15	0	87.1	102.0	101.8	125.6	156.4
288.15	0	186.4	162.4	157.2	159.8	175.4
293.15	0	280.6	219.9	209.9	192.3	193.5
298.15	0	370.2	274.6	259.9	223.3	210.6
303.15	0	455.3	326.7	307.6	252.7	226.9
308.15	0	536.3	376.3	353.1	280.9	242.5

Таблица 4.11

**Величины суммарных стандартных энтропий переноса $\Sigma\Delta S_{tr}^0$ (Дж·моль⁻¹·К⁻¹)
для ионов ЦТАП в системе вода–пропанол-2**

T, К	x_2					
	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1
278.15	0	117.2	129.7	105.1	38.9	114.8
283.15	0	181.9	148.1	133.8	84.5	138.6
288.15	0	243.4	164.8	160.8	127.5	161.1
293.15	0	301.8	180.0	186.3	168.0	182.6
298.15	0	357.4	193.8	210.3	206.2	203.0
303.15	0	410.4	206.2	232.9	242.4	222.5
308.15	0	460.8	217.5	254.3	276.5	241.0

**Величины суммарных стандартных энтальпий переноса $\Sigma\Delta H_{tr}^0$ (кДж·моль⁻¹)
для ионов ЦПП в системе вода–пропанол-2**

T, К	x_2					
	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1
278.15	0	-23.5	-18.3	-16.4	-1.2	19.2
283.15	0	5.7	-1.3	-1.0	7.8	23.6
288.15	0	35.8	17.0	15.8	18.8	31.4
293.15	0	60.6	33.8	30.8	27.9	34.7
298.15	0	88.7	49.4	45.8	37.1	40.6
303.15	0	113.2	64.6	59.6	45.5	44.8
308.15	0	139.0	80.6	73.9	54.5	50.2

Таблица 4.13

**Величины суммарных стандартных энтальпий переноса $\Sigma\Delta H_{tr}^0$ (кДж·моль⁻¹)
для ионов ЦТАП в системе вода–пропанол-2**

T, К	x_2					
	0	0.1	0.3	0.5	0.7	1
278.15	0	15.7	8.7	2.3	-13.8	15.4
283.15	0	35.0	14.7	11.1	-0.8	23.0
288.15	0	52.6	19.2	18.2	11.5	28.3
293.15	0	68.9	23.1	25.9	23.1	35.3
298.15	0	84.6	27.1	32.3	34.2	40.7
303.15	0	101.4	31.3	39.9	45.3	47.0
308.15	0	117.1	34.7	46.2	55.8	52.6

энтальпия переноса из воды в смешанный растворитель, $\Sigma\Delta H_{tr}^0$, обусловлена изменениями в молекулярных взаимодействиях в растворе между растворенным веществом и растворителем, значения $\Sigma\Delta S_{tr}^0$ отображают соответствующие структурные изменения, происходящие в системе. Практически для всех составов вода–пропанол-2 при всех изученных температурах $\Sigma\Delta S_{tr}^0 > 0$ как для ЦПП так и ЦТАП. Эти значения возрастают с повышением температуры и максимальны при первых добавках спирта, таким образом подтверждая гидрофобный характер гидратации.

На рисунке 4.5 приведена разница $\Sigma\Delta S_{tr}^0$ между значениями для ЦТАП и ЦПП. Такой подход позволяет исключить вклад аниона и, в определенной степени, длинной углеводородной цепи. Интересно, что при высоких температурах гидрофобная гидратация более выражена для ЦП⁺ по сравнению с ЦТА⁺, но при низких температурах картина обратная.

Характер распределения заряда внутри катиона совершенно подобен для ионов ЦТА⁺ и ЦП⁺ [119]. Наиболее вероятной причиной характерного изменения энтропии (рисунок 4.5) может быть специфическая сольватация обращенной к атомам кислорода воды части пиридинового цикла. Это взаимодействие делает катион ЦП⁺ относительно менее гидрофобным по сравнению с ЦТА⁺. Однако при повышенных температурах специфическая сольватация становится слабой, и имеет место обратный эффект, вероятно благодаря жесткости гетероцикла пиридиния по отношению в сравнении с тетраметиламмонийной группой. Примерно при $x_2 = 1$ данный эффект исчезает.

Это взаимодействие сопровождается некоторым упорядочением молекул воды вокруг ионной части амфифильного катиона и ведет к дополнительному снижению в энтропии. Введение спирта ослабляет этот эффект и вызывает дополнительное вложение к положительному значению $\Sigma\Delta S_{tr}^0$.

Результаты раздела 4 опубликованы в работах [A5, A6, A11, A18, A22].

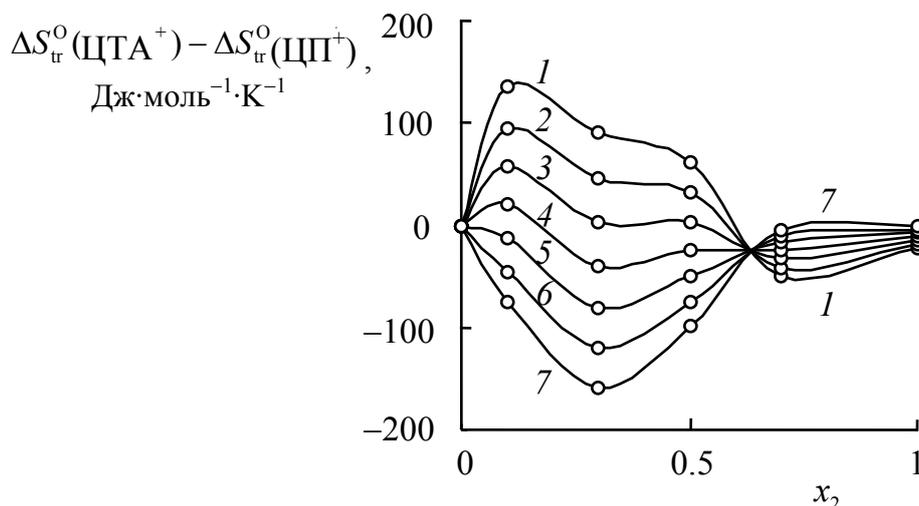


Рисунок 4.5. Зависимость разностей стандартных энтропий переноса ΔS_{tr}^0 между катионами ЦТА⁺ и ЦП⁺ от состава растворителя вода–пропанол-2 в интервале температур 278.15 К–308.15 К (кривые 1–7).

4.4. Выводы к разделу 4

1. Во всем диапазоне соотношений вода–пропанол-2 в изученном интервале температур ассоциация тетраалкиламмониевых ионов (ЦП⁺, ЦТА⁺ и ТПА⁺) и перхлорат-иона протекает по простейшей схеме 1:1. Значения $\lg K_A$ не превышают 3.44 (молярная шкала). Температурная зависимость K_A не носит явно выраженного характера.

2. Растворимость в воде в интервале температур 278.15–308.15 К, низка: для ЦПП – $(1.4\text{--}4.6)\cdot 10^{-5}$ моль·кг⁻¹, для ЦТАП – $(1.5\text{--}4.7)\cdot 10^{-5}$ моль·кг⁻¹. Резкое возрастание растворимости наблюдается при переходе от воды к смешанным растворителям вода–пропанол-2; первые добавки спирта вызывают наиболее сильное влияние. Процесс растворения существенно эндотермический, и при всех температурах максимальная растворимость наблюдается вблизи $x_2 = 0.5$.

3. U-образные зависимости значений $\Sigma \Delta G_{tr}^0$ для ЦПП, ЦТАП, и ТПАП от x_2 объясняются явлением гетеросольватации ионов. Сравнение $\Sigma \Delta G_{tr}^0$ для трех солей с одним и тем же анионом позволяет выявить различия в сольватации

асимметричного и симметричного катионов с практически равными ван-дер-ваальсовскими объемами. Лучшая сольватация ионов ЦП⁺ и ЦТА⁺ в смешанных растворителях, особенно при $x_2 \leq 0.5$, по сравнению с симметричным катионом ТПА⁺, обусловлено выраженной природой амфифильного асимметричного катиона.

4. Практически для всех составов системы вода–пропанол-2 при всех изученных температурах $\Sigma \Delta S_{\text{г}}^{\circ} > 0$. При этом $\Sigma \Delta S_{\text{г}}^{\circ}$ максимально при первых добавках спирта и возрастает с повышением температуры. Это подтверждает гидрофобный характер гидратации исследованных солей.

5. Выявлен интересный эффект: в то время как при высоких температурах гидрофобная гидратация, судя по значениям $\Delta S_{\text{г}}^{\circ}$, более выражена в случае иона *N*-цетилпиридиния, чем в случае иона цетилтриметиламмония, при понижении температуры картина обратная. Этот эффект обусловлен, по-видимому, ослаблением специфической гидратации плоского пиридиниевого цикла при повышении температуры.

РАЗДЕЛ 5

РАСТВОРИМОСТЬ И СОЛЬВАТАЦИЯ ПЕРХЛОРАТОВ
***N*-ЦЕТИЛПИРИДИНИЯ И ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЯ**
В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ ВОДЫ С МЕТАНОЛОМ, АЦЕТОНОМ
И УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ

Исследование термодинамики сольватации перхлоратов *N*-цетилпиридиния и цетилтриметиламмония в системе вода–пропанол-2 позволило выявить закономерности поведения длинноцепочечных органических катионов. Естественно было расширить круг исследованных систем. Поэтому были изучены растворимость и сольватация указанных электролитов в смесях воды с метанолом – растворителем, близким по химическим свойствам к пропанолу-2, с ацетоном, сходным по строению молекулы и значению относительной диэлектрической проницаемости к пропанолу-2, а также с уксусной кислотой. Последний растворитель обладает принципиально иными характеристиками: низким значением ϵ_r и явно выраженными кислыми свойствами.

5.1. Растворимость и сольватация перхлората *N*-цетилпиридиния в метаноле, ацетоне, уксусной кислоте и их смесях с водой при 298.15 К

Экспериментальные данные о растворимости ЦПП приведены в таблице 5.1. На их основе были рассчитаны значения произведения растворимости K_{sp} . Методика расчетов описана в разделе 4.

В растворах, содержащих уксусную кислоту, ионную силу рассчитывали с учетом равновесия автопротолиза в растворителе [236].

Значения степени диссоциации α определяли из данных о константах ассоциации ЦПП, расчет которых для смесей вода–метанол и в ацетоне проводили по результатам кондуктометрических измерений при 298.15 К с использованием уравнения Ли–Уитона [150, 152]. Значения термодинамической константы ассоциации ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+ + \text{ClO}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+\text{ClO}_4^-$) K_A ($\text{дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$),

Значения величин s , pK_{sp} , γ_{\pm}^s и $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ для ЦПП в водно-органических растворителях при 298.15 К

Состав растворителя, x_2	s , моль · дм ⁻³	γ_{\pm}^s	pK_{sp}	$-\Sigma\Delta G_{tr}^0$, кДж · моль ⁻¹
вода – ацетон				
0	$(3.46\pm 0.15)\cdot 10^{-5}$	1	8.92±0.02	0
0.03	$(1.29\pm 0.16)\cdot 10^{-4}$	0.985	7.79±0.05	5.4
0.12	$(2.44\pm 0.07)\cdot 10^{-3}$	0.936	6.22±0.01	18.9
0.23	$(3.44\pm 0.03)\cdot 10^{-2}$	0.806	3.88±0.01	27.8
0.42	$(1.748\pm 0.008)\cdot 10^{-1}$	0.640	3.35±0.01	31.9
0.64	$(3.10\pm 0.04)\cdot 10^{-1}$	0.520	(3.16±0.01)	(31.9)
0.73	$(3.36\pm 0.06)\cdot 10^{-1}$	0.481	(3.19±0.01)	(31.8)
0.85	$(3.49\pm 0.03)\cdot 10^{-1}$	0.442	(3.25±0.01)	(31.4)
1	$(2.471\pm 0.016)\cdot 10^{-1}$	0.391	(3.51±0.01)	(29.9)
вода – метанол				
0.04	$(5.89\pm 0.18)\cdot 10^{-5}$	0.990	8.47±0.01	1.6
0.16	$(2.16\pm 0.09)\cdot 10^{-4}$	0.979	7.36±0.02	7.9
0.31	$(1.32\pm 0.05)\cdot 10^{-3}$	0.945	5.88±0.02	16.3
0.52	$(9.28\pm 0.06)\cdot 10^{-3}$	0.862	4.60±0.01	23.7
0.79	$(2.821\pm 0.011)\cdot 10^{-2}$	0.758	4.04±0.01	26.9
1	$(4.153\pm 0.016)\cdot 10^{-2}$	0.683	3.92±0.01	27.6
вода – уксусная кислота				
0.07	$(4.3\pm 0.3)\cdot 10^{-3}$	0.968	6.79±0.03	11.5
0.17	$(2.25\pm 0.04)\cdot 10^{-3}$	0.930	6.00±0.01	16.0
0.24	$(5.27\pm 0.06)\cdot 10^{-3}$	0.888	5.57±0.01	18.5
0.56	$(3.028\pm 0.013)\cdot 10^{-2}$	0.599	5.04±0.01	21.5
0.73	$(3.303\pm 0.009)\cdot 10^{-2}$	0.55	6.02±0.01	15.9
1	$(6.86\pm 0.04)\cdot 10^{-3}$	0.46	7.85±0.01	5.4

предельной молярной электрической проводимости Λ^∞ ($\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$), параметра наибольшего сближения ионов в уравнении электрической проводимости a (нм) и степени диссоциации α для ЦПП составили соответственно: в метаноле 52 ± 5 ; 98.4 ± 0.4 ; 0.26 ± 0.02 и 0.43 ; в смеси вода–метанол (молярная доля метанола $x_2 = 0.8$) 46 ± 2 ; 79.3 ± 0.2 ; 0.21 ± 0.04 и 0.44 ; в ацетоне 221 ± 8 ; 178.0 ± 0.6 ; 0.70 ± 0.08 и 0.13 . В случае растворов ЦПП в смесях уксусной кислоты с водой обработку кондуктометрических данных проводили по методу Крауса–Брея [235]. Значения $\lg K_A$ и α для ЦПП составили: в уксусной кислоте 5.0 и 0.04 ; в смеси вода–уксусная кислота (молярная доля CH_3COOH $x_2 = 0.73$) 4.2 и 0.06 . Оценка констант диссоциации ЦПП в уксусной кислоте и ее смесях с водой проведена с неопределенностью 20% , доверительный интервал для $\lg K_A$ при доверительной вероятности 0.95 составляет ± 0.1 .

Из значений K_{sp} ЦПП в воде и водно-органических растворителях были рассчитаны величины суммарной стандартной энергии Гиббса переноса $\Sigma\Delta G_{\text{tr}}^0$ ионов $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+$ и ClO_4^- из воды в соответствующие растворители. Методика расчета описана в разделе 4.

Значения γ_{\pm}^s , pK_{sp} и $\Sigma\Delta G_{\text{tr}}^0$ представлены в таблице 5.1. Состав растворителя выражен в молярных долях x_2 органического компонента. Так как в смесях вода–ацетон с $x_2 > 0.5$ растворимость ЦПП высокая и достигает 0.349 моль \cdot дм $^{-3}$, а строгая оценка α из кондуктометрических данных оказалась невозможной, то значения γ_{\pm}^s , pK_{sp} и $\Sigma\Delta G_{\text{tr}}^0$ в этих смесях следует рассматривать как оценочные, поэтому они приведены в скобках.

Растворимость ЦПП при добавлении органического растворителя возрастает в ряду $\text{CH}_3\text{OH} < \text{CH}_3\text{COOH} < (\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (рисунок 5.1), причем растворимость в водно-метанольном растворителе изменяется монотонно на всем интервале составов смеси, тогда как в системах вода–ацетон и вода–уксусная кислота при высоком содержании органического растворителя растворимость ЦПП достигает максимального значения, затем несколько снижается при переходе к чистому

ацетону и существенно снижается при переходе к уксусной кислоте в соответствующих системах. Увеличение растворимости ЦПП не может быть объяснено образованием мицеллярных растворов. Хотя известно, что в водной среде ионы $C_{16}H_{33}NC_5H_5^+$ в присутствии таких противоионов, как, например, ClO_3^- [24, 25], Cl^- , Br^- [226, 227] и $o\text{-HO}-C_6H_4-CO_2^-$ [26], формируют мицеллы различного строения, наши кондуктометрические исследования не выявили мицеллообразования в растворах ЦПП, что можно объяснить значительной гидрофобностью ClO_4^- . Доказательством отсутствия мицелл в растворах ЦПП могут служить и весьма низкие значения растворимости.

Сопоставление данных о растворимости ЦПП в бинарных смесях воды с метанолом, ацетоном и уксусной кислотой и ранее изученных перхлоратов калия и тетраалкиламмония в этих же смешанных растворителях [113, 115–117] (рисунок 5.1) указывает на существенное различие в характере изменения растворимости, что, по нашему мнению, можно объяснить преимущественной сольватацией ионов $n\text{-}C_{16}H_{33}NC_5H_5^+$ молекулами органических растворителей. Это подтверждается и характером изменения $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ от состава растворителя.

Как следует из зависимостей $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ от состава смешанного растворителя, приведенных на рисунке 5.2, при добавлении к воде органических растворителей (до $x_2 = 0.5$) $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ резко снижаются, а затем по мере увеличения содержания как метанола, так и ацетона изменения $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ незначительны, в случае же уксусной кислоты наблюдается значительное увеличение суммарных стандартных энергий Гиббса переноса. В целом такой вид зависимости $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ от состава растворителя характерен для систем, в которых имеет место гетеросольватация, т.е. катион лучше сольватирован одним компонентом растворителя, а анион – другим [116, 117]. Учитывая особенности строения катиона и его дифильность, можно заключить, что введение органического растворителя в значительной мере способствует сольватации ионов $n\text{-}C_{16}H_{33}NC_5H_5^+$ и в небольшой степени ухудшает сольватацию ClO_4^- .

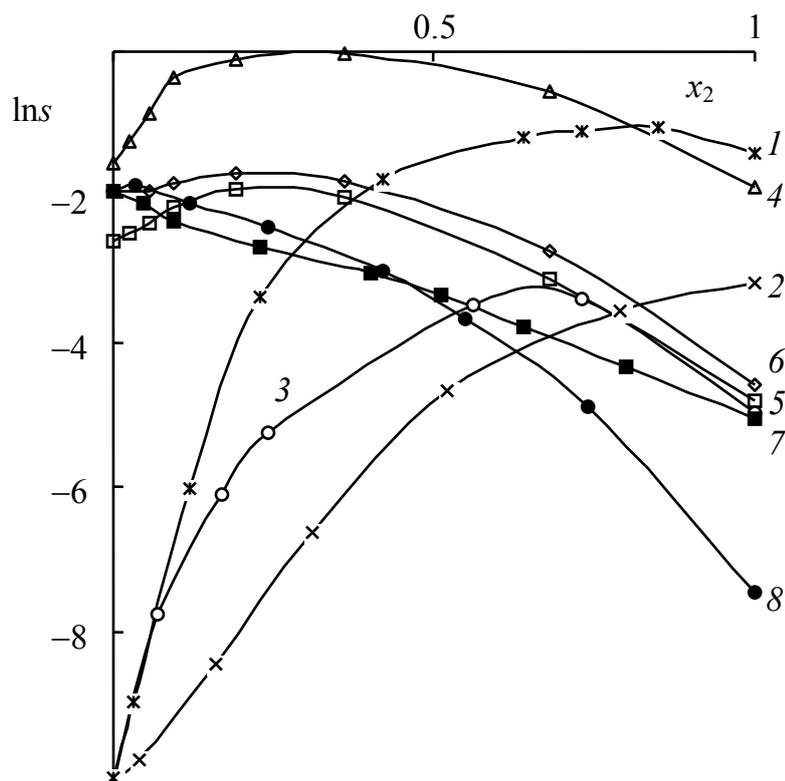


Рисунок 5.1. Зависимость $\ln s$ от состава смешанного растворителя для перхлоратов цетилпиридиния (1 – вода–ацетон; 2 – вода–метанол; 3 – вода–уксусная кислота), тетраэтиламмония (4 – вода–ацетон [116]), тетраметиламмония (5 – вода–ацетон [116]), калия (6 – вода–ацетон [116]; 7 – вода–метанол [113]; 8 – вода–уксусная кислота (данные предоставлены профессором А.А. Киреевым), 298.15 К.

Ярко выраженный экстремум на зависимостях $\ln s$ и $\Sigma\Delta G_{\text{тр}}^{\circ}$ для перхлората *N*-цетилпиридиния от состава растворителя в смесях вода – уксусная кислота, по-видимому, можно объяснить ухудшением сольватации как *n*-C₁₆H₃₃NC₅H₅⁺, так и ClO₄⁻ вследствие димеризации самой уксусной кислоты. Кроме того, следет учесть, что в ледяной уксусной кислоте электролит диссоциирован незначительно.

Различия растворимости ЦПП в чистых органических растворителях (в 5–6 раз в ряду (CH₃)₂CO > CH₃OH > CH₃COOH) связаны со специфическими особенностями сольватации ионов ЦПП растворителями разной химической природы, строения и полярности.

Сравнение данных о растворимости и $\Sigma\Delta G_{\text{тр}}^{\circ}$ перхлоратов щелочных металлов и тетраалкиламмония (метил-, этил-, *n*-пропил-, *n*-бутил-) в системах вода–ацетон и вода–метанол [113, 115–117, 165] с результатами, полученными нами для ионов *n*-C₁₆H₃₃NC₅H₅⁺ и ClO₄⁻ (рисунки 5.1 и 5.2), обнаруживает различия в закономерностях изменения как растворимости, так и $\Sigma\Delta G_{\text{тр}}^{\circ}$ этих солей в разных областях состава смешанных растворителей. В частности, для перхлоратов щелочных металлов в интервале $0 < x_2 < 0.15$ $\Sigma\Delta G_{\text{тр}}^{\circ} \approx 0$, а далее во всей области составов значения $\Sigma\Delta G_{\text{тр}}^{\circ}$ возрастают, что соответствует ухудшению сольватации ионов в смешанных растворителях по сравнению с водными растворами. Для перхлоратов тетраалкиламмония и ЦПП в области составов смешанного растворителя $0 < x_2 < 0.2$ отмечается уменьшение $\Sigma\Delta G_{\text{тр}}^{\circ}$, и чем больше катион, тем значительнее это снижение, а, следовательно, лучше сольватация. При $x_2 > 0.2$ сольватация перхлоратов тетраалкиламмония ухудшается, что проявляется в увеличении $\Sigma\Delta G_{\text{тр}}^{\circ}$ до положительных значений. При этих же условиях в случае ЦПП интервал состава смешанных растворителей, на котором отмечается снижение $\Sigma\Delta G_{\text{тр}}^{\circ}$, значительно шире, и, кроме того, значение $\Sigma\Delta G_{\text{тр}}^{\circ}$ отрицательно во всей области составов.

В предыдущих работах [113, 115] различия в растворимости и $\Sigma\Delta G_{\text{тр}}^{\circ}$ в ряду перхлоратов тетраалкиламмония в водно-органических растворителях связывали,

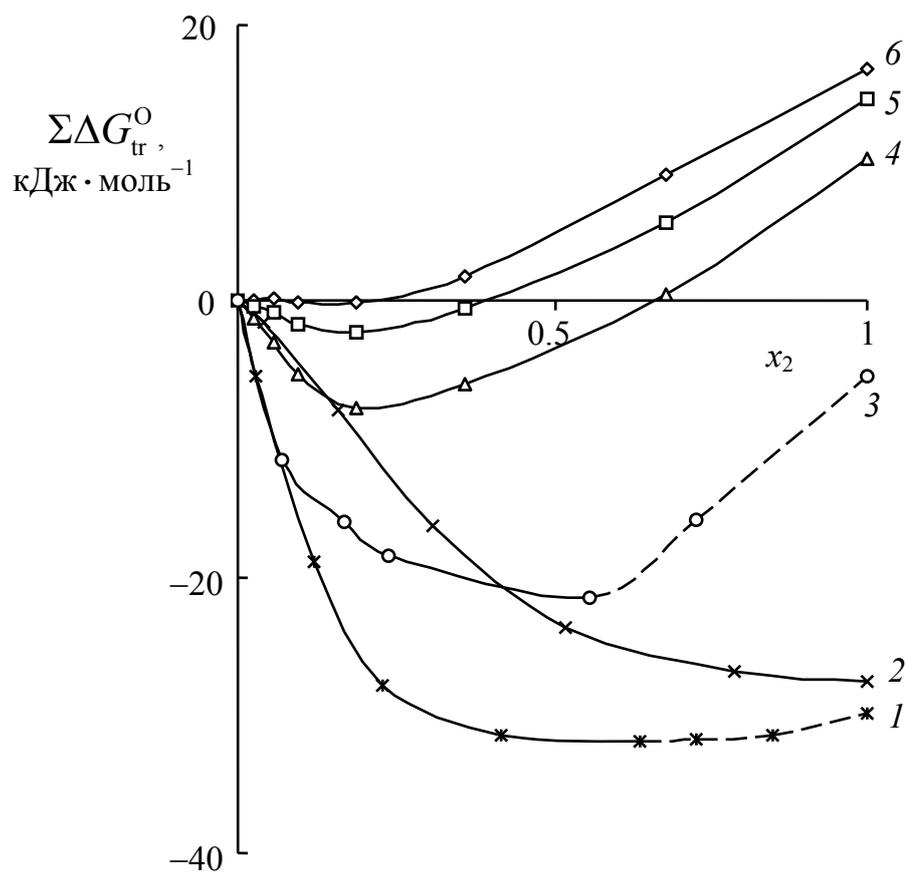


Рисунок 5.2. Зависимость $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ от состава смешанного растворителя для перхлоратов *N*-цетилпиридиния (1 – вода–ацетон, 2 – вода–метанол, 3 – вода–уксусная кислота); тетраэтиламмония [116] (4), тетраметиламмония [116] (5) и калия [116] (6) в смесях вода–ацетон, 298.15 К.

главным образом, с различием в энергии образования полости. Однако для одной и той же системы, например, вода–ацетон, когда вклад поверхностного натяжения растворителя в энергию образования полости одинаков для всех катионов при данном составе растворителя, значения энергии образования полости возрастают с увеличением радиуса катиона, и, как следствие, пересольватация катионов по мере увеличения их размера должна была бы затрудниться. Данные о растворимости ЦПП свидетельствуют об обратном. Очевидно, главной причиной отличий в закономерностях изменений $\Sigma\Delta G_{\text{тр}}^{\circ}$ перхлоратов тетраалкиламмония и ЦПП являются сольвофильные эффекты. Как следует из теории растворимости Измайлова [235], увеличение растворимости солей, содержащих органические ионы, при переходе от воды к органическим растворителям обусловлено взаимодействием органических растворителей с неполярными радикалами ионов; эти взаимодействия усиливаются с увеличением размера радикалов.

Таким образом можно сделать вывод, что закономерности изменения свойств изученных растворов ЦПП с изменением состава растворителя в значительной мере определяются особенностями природы и строения иона $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NC}_5\text{H}_5^+$, а также характером его сольватации в этих растворителях.

5.2. Растворимость и сольватация перхлората цетилтриметиламмония в метаноле, ацетоне и их смесях с водой при 298.15 К

Данные по растворимости ЦТАП в метаноле, ацетоне и их бинарных смесях с водой при 298.15 К представлены в таблицах 5.2 и 5.3 соответственно. Графическая зависимость $\lg s$ для ЦТАП и ЦПП от состава смешанного растворителя приведена на рисунке 5.3.

Как видно из рисунка, все сказанное выше о сольватации ионов ЦПП относится и к ЦТАП. Сопоставляя эти результаты с данными по системе вода – пропанол-2, можно заключить, что ход зависимостей растворимости и вычисляемых из растворимости термодинамических параметров в целом совпадает, а особенности кривых обусловлены главным образом различием в сольватации ионов неводным

Значения растворимости s для ЦТАП в системе вода–метанол при 298.15 К

x_2	s , МОЛЬ·КГ ⁻¹
0	$(3.46 \pm 0.15) \cdot 10^{-5}$
0.1574	$(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$
0.3074	$(1.399 \pm 0.019) \cdot 10^{-3}$
0.5189	$(8.11 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$
0.7954	$(2.336 \pm 0.004) \cdot 10^{-2}$
1.0	$(3.38 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$

Таблица 5.3

Значения растворимости s для ЦТАП в системе вода–ацетон при 298.15 К

x_2	s , МОЛЬ·КГ ⁻¹
0	$(3.27 \pm 0.09) \cdot 10^{-5}$
0.1	$(1.77 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$
0.2	$(1.82 \pm 0.05) \cdot 10^{-2}$
0.3	$(5.56 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$
0.5	$(1.790 \pm 0.007) \cdot 10^{-1}$
0.65	$(2.42 \pm 0.07) \cdot 10^{-1}$
0.7	$(2.614 \pm 0.019) \cdot 10^{-1}$
0.8	$(2.676 \pm 0.006) \cdot 10^{-1}$
0.9	$(2.395 \pm 0.016) \cdot 10^{-1}$
1.0	$(1.80 \pm 0.03) \cdot 10^{-1}$

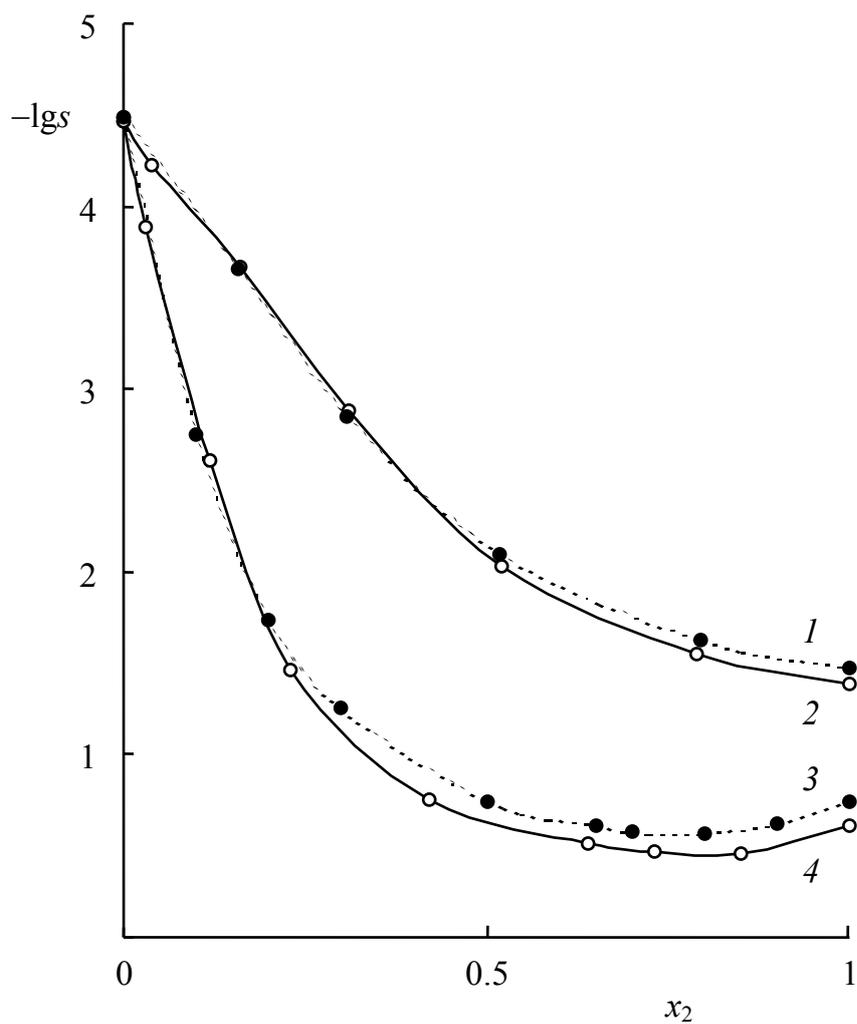


Рисунок 5.3. Зависимость $\lg s$ от состава растворителя. 1 – ЦТАП (вода–метанол), 2 – ЦПП (вода–метанол), 3 – ЦТАП (вода–ацетон), 4 – ЦПП (вода–ацетон); 298.15 К.

компонентом, что особенно четко проявляется при сравнении растворимости солей в чистых растворителях (см. раздел 5.5).

5.3. Термодинамические характеристики растворения и переноса перхлоратов цетилтриметиламмония и *N*-цетилпиридиния в смесях вода–ацетон в интервале температур 278.15–308.15 К

В предположении полной диссоциации исследованных солей в водно-ацетоновых смесях при мольных долях ацетона 0.1 и 0.3 из значений растворимости s были рассчитаны величины произведений растворимости K_{sp} . Методика расчетов описана в разделе 4.

Значения величин s и pK_{sp} приведены в таблице 5.4.

По данным об ионных произведениях ЦТАП и ЦПП были рассчитаны значения стандартной энергии Гиббса растворения ($\Delta G_s^0 = -2.303RT \lg K_{sp}$), а также величины суммарных стандартных энергий Гиббса $\Sigma \Delta G_{tr}^0$, энтропий $\Sigma \Delta S_{tr}^0$ и энтальпий $\Sigma \Delta H_{tr}^0$ переноса стехиометрической смеси ионов $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3$ и ClO_4^- или $C_{16}H_{33}NC_5H_5^+$ и ClO_4^- из воды в исследуемые растворители. Методика расчетов описана в разделе 4.

Значения величин ΔG_s^0 , $\Sigma \Delta G_{tr}^0$, $\Sigma \Delta S_{tr}^0$ и $\Sigma \Delta H_{tr}^0$ для ЦТАП и ЦПП приведены в таблице 5.5.

Растворимость ЦТАП и ЦПП увеличивается как при повышении температуры, так и под действием добавленного к воде ацетона. При этом характер изменения растворимости исследованных перхлоратов сохраняется во всем интервале температур.

Значительное повышение растворимости ЦТАП и ЦПП при переходе от воды к водно – ацетоновым растворителям не может быть объяснено образованием мицеллярных растворов. Хотя в водной среде ионы $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3$ и $C_{16}H_{33}NC_5H_5^+$ в присутствии таких противоионов, как хлорид, бромид, салицилат образуют

мицеллы различного строения [40, 130, 237, 238], но, как и в случае ЦПП (см. выше), наши кондуктометрические исследования не обнаружили мицеллообразования в растворах в смесях ацетона с водой. Отсутствие мицеллообразования в изученных системах можно объяснить значительной гидрофобностью перхлорат-иона, который служит осадителем дифильных катионов. Об этом свидетельствуют и достаточно низкие значения растворимости исследованных веществ в смесях ацетона с водой, поскольку мицеллообразование сопровождалось бы значительной (практически неограниченной) растворимостью.

С точки зрения особенности строения дифильных катионов $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3$ и $C_{16}H_{33}NC_5H_5^+$, логично предположить, что введение ацетона в значительной мере способствует сольватации этих ионов, и в небольшой степени ухудшает сольватацию перхлорат-ионов, что подтверждается и литературными данными [239, 240].

Поэтому можно считать, что увеличение растворимости ЦТАП и ЦПП в присутствии добавок ацетона является следствием гетеросольватации, когда катион лучше сольватирован одним из компонентов растворителя (в нашем случае ацетоном), а анион (ClO_4^-) – другим (в нашем случае водой).

Это подтверждается и данными о характере изменений $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ (рисунок 5.4) для исследованных объектов от температуры. При всех составах смешанного растворителя $\Sigma\Delta G_{tr}^0 < 0$, а изменение этой характеристики обусловлено, главным образом, катионным вкладом, поскольку в изученных системах $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ для перхлорат-иона положительны: $3.2 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ($x_2 = 0.1$) и $5.7 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ($x_2 = 0.3$) [234]. Сопоставление растворимости ЦТАП и ЦПП в изученных растворителях свидетельствует о близости значений этого параметра для обеих солей в воде, но при введении ацетона растворимости этих веществ различаются. Причем различия усиливаются с повышением температуры, при этом в растворителе с $x_2 = 0.1$ при низких температурах (до 293.15 К) $s_{ЦТАП} > s_{ЦПП}$, а с повышением температуры наоборот $s_{ЦТАП} < s_{ЦПП}$; при $x_2 = 0.3$ $s_{ЦПП} > s_{ЦТАП}$ при всех температурах. Повышению

**Растворимость s (моль \cdot кг⁻¹) и показатели логарифма произведения
растворимости pK_{sp} для ЦТАП и ЦПП в системе вода–ацетон**

T, K		вода	$x_2 = 0.1$	$x_2 = 0.3$
ЦТАП				
278.15	s	$(1.52 \pm 0.07) \cdot 10^{-5}$	$(5.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(1.40 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	9.64 ± 0.02	6.52 ± 0.02	3.88 ± 0.01
283.15	s	$(2.33 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$	$(6.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(1.94 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	9.27 ± 0.02	6.37 ± 0.02	3.62 ± 0.01
288.15	s	$(2.43 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$	$(7.1 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(2.72 \pm 0.06) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	9.23 ± 0.02	6.33 ± 0.02	3.35 ± 0.01
293.15	s	$(3.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$(8.84 \pm 0.08) \cdot 10^{-4}$	$(3.81 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	9.00 ± 0.04	6.14 ± 0.01	3.08 ± 0.01
298.15	s	$(3.27 \pm 0.10) \cdot 10^{-5}$	$(1.32 \pm 0.06) \cdot 10^{-3}$	$(5.51 \pm 0.10) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	8.97 ± 0.01	5.80 ± 0.02	2.79 ± 0.01
303.15	s	$(4.11 \pm 0.14) \cdot 10^{-5}$	$(1.73 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$	$(8.32 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	8.77 ± 0.01	5.58 ± 0.01	2.47 ± 0.01
308.15	s	$(4.7 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(2.56 \pm 0.02) \cdot 10^{-3}$	$(1.30 \pm 0.01) \cdot 10^{-1}$
	pK_{sp}	8.65 ± 0.02	5.24 ± 0.01	2.12 ± 0.01

T, K		вода	$x_2 = 0.1$	$x_2 = 0.3$
ЦПП				
278.15	s	$(1.37 \pm 0.11) \cdot 10^{-5}$	$(4.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$(1.60 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	9.73 ± 0.03	6.77 ± 0.02	3.77 ± 0.01
283.15	s	$(1.54 \pm 0.03) \cdot 10^{-5}$	$(4.12 \pm 0.13) \cdot 10^{-4}$	$(2.33 \pm 0.06) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	9.63 ± 0.01	6.79 ± 0.01	3.47 ± 0.01
288.15	s	$(2.48 \pm 0.12) \cdot 10^{-5}$	$(6.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$(3.55 \pm 0.08) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	9.21 ± 0.02	6.38 ± 0.02	3.14 ± 0.01
293.15	s	$(2.82 \pm 0.09) \cdot 10^{-5}$	$(9.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-4}$	$(5.17 \pm 0.09) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	9.10 ± 0.01	6.06 ± 0.02	2.84 ± 0.01
298.15	s	$(3.46 \pm 0.15) \cdot 10^{-5}$	$(1.24 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$	$(8.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$
	pK_{sp}	8.92 ± 0.02	5.85 ± 0.01	2.45 ± 0.01
303.15	s	$(3.60 \pm 0.13) \cdot 10^{-5}$	$(2.01 \pm 0.03) \cdot 10^{-3}$	$(1.44 \pm 0.02) \cdot 10^{-1}$
	pK_{sp}	8.89 ± 0.02	5.45 ± 0.01	2.03 ± 0.01
308.15	s	$(4.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$(3.11 \pm 0.07) \cdot 10^{-3}$	$(2.64 \pm 0.05) \cdot 10^{-1}$
	pK_{sp}	8.70 ± 0.02	5.08 ± 0.01	1.56 ± 0.01

Термодинамические характеристики растворения и переноса

 $(\Delta G_s^0, \Sigma \Delta G_{tr}^0, \Sigma \Delta H_{tr}^0$ в кДж·моль⁻¹, $\Sigma \Delta S_{tr}^0$ в кДж·моль⁻¹·К⁻¹) ЦТАП и ЦПП

в системе вода–ацетон

Т, К	Параметр	ЦТАП			ЦПП		
		вода	$x_2=0.1$	$x_2=0.3$	вода	$x_2=0.1$	$x_2=0.3$
278.15	ΔG_s^0	51.3	34.7	20.6	51.8	36.1	20.1
	$-\Sigma \Delta G_{tr}^0$	–	16.6	30.7	–	15.8	31.7
	$\Sigma \Delta S_{tr}^0$	–	–0.2	0.1	–	–0.2	0.2
	$\Sigma \Delta H_{tr}^0$	–	–83.3	–16.7	–	–60.2	14.9
283.15	ΔG_s^0	50.3	34.5	19.6	52.2	36.8	18.8
	$-\Sigma \Delta G_{tr}^0$	–	15.8	30.7	–	15.4	33.4
	$\Sigma \Delta S_{tr}^0$	–	–0.1	0.2	–	0.0	0.2
	$\Sigma \Delta H_{tr}^0$	–	–34.6	12.3	–	–13.4	22.2
288.15	ΔG_s^0	50.9	34.9	18.5	50.8	35.2	17.3
	$-\Sigma \Delta G_{tr}^0$	–	16.0	32.4	–	15.6	33.5
	$\Sigma \Delta S_{tr}^0$	–	0.1	0.2	–	0.1	0.2
	$\Sigma \Delta H_{tr}^0$	–	4.1	35.4	–	24.0	35.9
293.15	ΔG_s^0	50.5	34.5	17.3	51.0	34.0	15.9
	$-\Sigma \Delta G_{tr}^0$	–	16.1	33.2	–	17.1	35.1
	$\Sigma \Delta S_{tr}^0$	–	0.2	0.3	–	0.2	0.3
	$\Sigma \Delta H_{tr}^0$	–	32.6	52.3	–	52.1	55.9
298.15	ΔG_s^0	51.1	33.1	15.9	50.9	33.4	14.0
	$-\Sigma \Delta G_{tr}^0$	–	18.0	35.2	–	17.5	37.0
	$\Sigma \Delta S_{tr}^0$	–	0.2	0.3	–	0.3	0.4
	$\Sigma \Delta H_{tr}^0$	–	51.2	63.4	–	70.8	82.3
303.15	ΔG_s^0	50.9	32.4	14.3	51.5	31.6	11.8
	$-\Sigma \Delta G_{tr}^0$	–	18.5	36.6	–	20.0	39.8
	$\Sigma \Delta S_{tr}^0$	–	0.3	0.3	–	0.3	0.5
	$\Sigma \Delta H_{tr}^0$	–	59.9	68.6	–	80.1	115.0
308.15	ΔG_s^0	51.0	30.9	12.5	51.1	30.0	9.2
	$-\Sigma \Delta G_{tr}^0$	–	20.1	38.5	–	21.2	42.0
	$\Sigma \Delta S_{tr}^0$	–	0.3	0.3	–	0.3	0.6
	$\Sigma \Delta H_{tr}^0$	–	58.5	67.6	–	80.1	154.2

растворимости ЦТАП и ЦПП под действием увеличения содержания ацетона и роста температуры соответствует снижение pK_{sp} и энергий Гиббса растворения (таблица 5.4). Изменение изменениями энтальпийной и энтропийной составляющих ($\Sigma\Delta G_{tr}^0 = \Sigma\Delta H_{tr}^0 - T\Sigma\Delta S_{tr}^0$). Хотя значения $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ этих перхлоратов довольно близки для соответствующих смешанных растворителей в данной области составов, но составляющие энергии Гиббса существенно различаются (почти в два раза).

Сопоставление величин $\Sigma\Delta H_{tr}^0$ и $T\Sigma\Delta S_{tr}^0$ для изученных соединений указывает на то, что только при низких температурах в смесях с $x_2 = 0.1$ изменение величины энергии Гиббса переноса определяется энтальпийной составляющей. С увеличением как содержания ацетона, так и температуры определяющим изменения $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ становится энтропийный вклад.

При обсуждении изменений энтальпийной составляющей необходимо учитывать два главных вклада – эндотермический ($\Delta H > 0$), который связан с разрушением связей в растворителе, и экзотермический ($\Delta H < 0$) – вклад, учитывающий ион-молекулярные взаимодействия. Поэтому суммарная величина $\Sigma\Delta H_{tr}^0$ будет зависеть от соотношения экзо- и эндоэффектов при переносе ЦТАП и ЦПП из воды в соответствующие растворители.

В целом $\Sigma\Delta H_{tr}^0$ (ЦТАП) < $\Sigma\Delta H_{tr}^0$ (ЦПП) для изученных систем во всем интервале температур. Но при низких температурах и $x_2 = 0.1$ $\Sigma\Delta H_{tr}^0 < 0$ для ЦТАП и ЦПП, тогда как при $x_2 = 0.3$ для ЦПП $\Sigma\Delta H_{tr}^0 > 0$ при всех температурах, а для ЦТАП $\Sigma\Delta H_{tr}^0 > 0$, начиная с 283.15 К. Такое отличие обусловлено, во-первых, различием в степени сольватации этих веществ, и в частности, катионов $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3$ и $C_{16}H_{33}NC_5H_5^+$, что связано с их различным строением и локализацией заряда. Считается, что алкильный радикал в ионе *N*-цетилпиридиния экранирует заряд, что ухудшает условия сольватации данного катиона при низких температурах. Во-вторых, следует также учитывать изменения, происходящие в смешанном растворителе под действием ЦТАП или ЦПП. При низких температурах

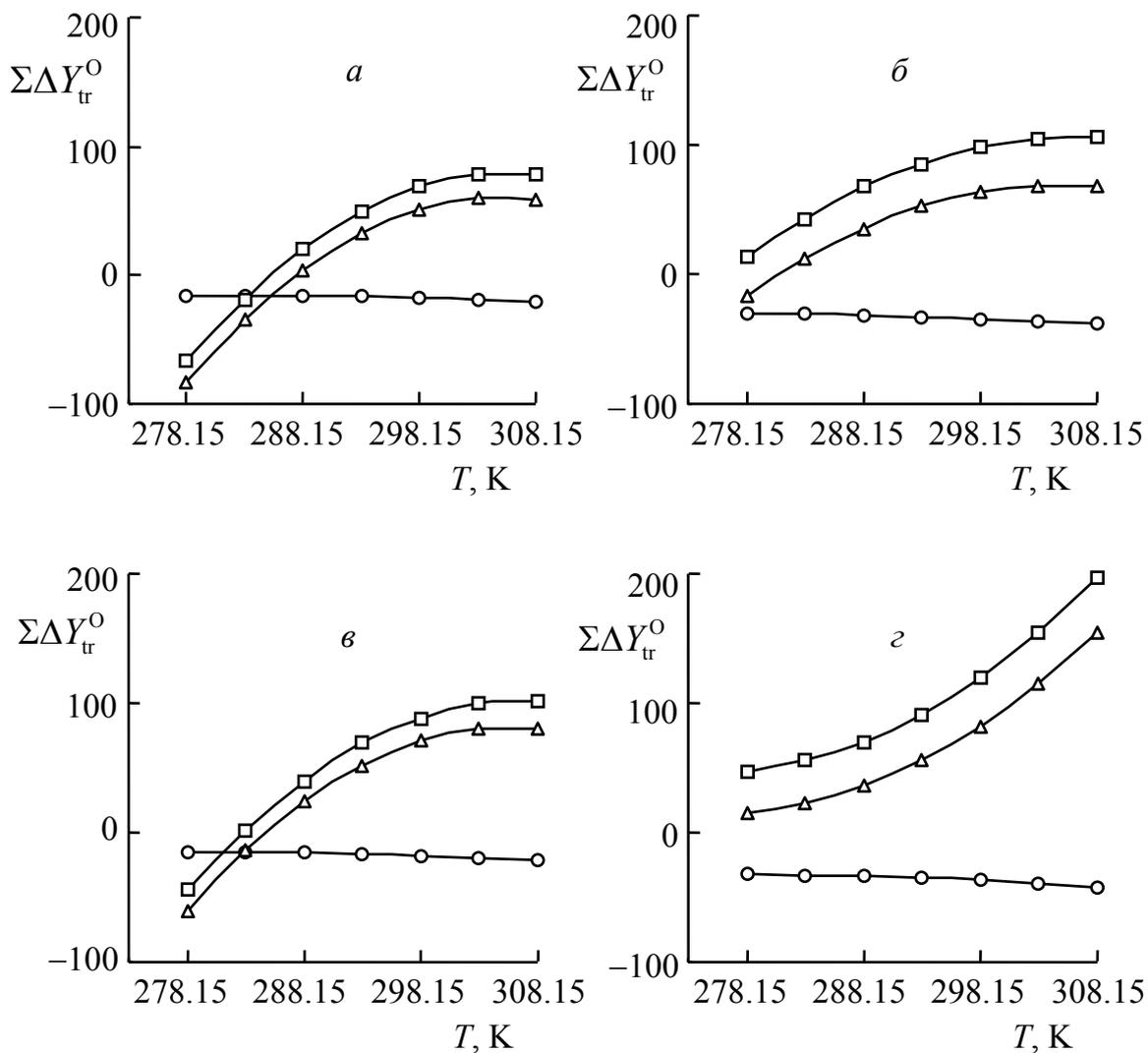


Рисунок 5.4. Температурные зависимости термодинамических характеристик переноса $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ (\circ), $\Sigma\Delta H_{tr}^0$ (Δ) и $T\Sigma\Delta S_{tr}^0$ (в кДж·моль⁻¹) (\square). *a* – ЦТАП ($x_2 = 0.1$), *б* – ЦТАП ($x_2 = 0.3$), *в* – ЦПП ($x_2 = 0.1$), *г* – ЦПП ($x_2 = 0.3$).

в растворителе с $x_2 = 0.1$ структура воды нарушена введением ацетона, поэтому появление в растворе больших гидрофобных катионов не сопровождается значительным эндотермическим эффектом, а изменения $\Sigma\Delta H_{tr}^0$ обусловлены экзотермической составляющей энтальпии переноса.

При $x_2 = 0.3$ ассоциация между ацетоном и водой проявляется в большей мере, поэтому при растворении ЦТАП и ЦПП эндотермический эффект преобладает над экзотермическим вкладом. При этом в случае ЦПП данный эффект является более значительным.

Повышение температуры приводит не только к разрушению структуры растворителя, но и к усилению теплового движения его молекул, что не способствует сольватации. Таким образом, увеличение $\Sigma\Delta H_{tr}^0$ с повышением температуры обусловлено ростом эндотермической составляющей. С другой стороны, при толковании экспериментальных фактов не учитывался еще один специфический эффект, который должен проявляться при сольватации гидрофобных частиц – так называемый гидрофобный эффект, который в большей мере является энтропийным. Анализ полученных данных свидетельствует о существенном воздействии этого эффекта на характер изменений термодинамических характеристик.

Под воздействием гидрофобных ионов, особенно таких, как $C_{16}H_{33}N^+(CH_3)_3$ и $C_{16}H_{33}NC_5H_5^+$, гидрофобные взаимодействия с водным компонентом растворителя должны привести к увеличению структурной упорядоченности растворителя, вследствие чего энтропия системы уменьшается ($\Delta S < 0$).

При переносе ионов из смешанного растворителя в воду изменение энтропии имеет отрицательное значение только при низких температурах и при $x_2 = 0.1$, т.е. в смесях с относительно малым содержанием ацетона. При повышении содержания ацетона закономерно $\Sigma\Delta S_{tr}^0 > 0$, как следствие гетеросольватации и ослабления гидрофобного эффекта.

Таким образом, характер изменения энтропийной составляющей при малых содержаниях ацетона в целом напоминает соответствующие данные для системы вода – пропанол-2 (раздел 4).

5.4. Проводимость и константы ионной ассоциации ряда тетраалкиламмониевых перхлоратов в ацетоне при 298.15 К

Для полноты картины было решено определить константы ассоциации ионов в растворах ЦТАП, ЦПП и ТПАП в ацетоне. Для исследованных электролитов концентрационные зависимости молярной электрической проводимости и фореограммы приведены в таблице 5.6 и на рисунке 5.5, соответственно.

Для расчета величин предельных молярных электрических проводимостей (Λ^∞) констант ассоциации (K_A) и параметров расстояния наибольшего сближения ионов (a) использовали совокупный метод обработки кондуктометрических данных [241]. В данном методе концентрационная зависимость Λ^c аппроксимируется уравнением Ли–Уитона [154]. Результаты расчетов приведены в таблице 5.7.

Значения величин $\lg K_A$ 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 [A7].

С другой стороны, становится понятным, что в концентрированных насыщенных растворах при высоком содержании ацетона (см. выше) точный расчет равновесного состава невозможен ввиду как неполной диссоциации, так и неопределенности ионных коэффициентов активности при столь высоких концентрациях солей.

Концентрационная зависимость величины молярной электропроводности Λ^c ($\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) от молярной концентрации c ($\text{моль}\cdot\text{дм}^{-3}$) для растворов тетраалкиламмониевых перхлоратов в ацетоне при 298.15 К

ЦТАП		ЦПП		ТПАП	
$c\cdot 10^3$	Λ^c	$c\cdot 10^3$	Λ^c	$c\cdot 10^3$	Λ^c
0.16336	177.22	0.16884	178.38	0.16884	178.38
0.21504	170.68	0.21899	176.56	0.21899	176.56
0.29479	166.32	0.28262	170.92	0.28262	170.92
0.40618	160.53	0.40540	164.64	0.40540	164.64
0.54966	155.92	0.54420	160.71	0.54420	160.71
0.74037	151.19	0.74107	155.87	0.74107	155.87
0.99368	145.79	0.99580	151.27	0.99580	151.27
1.3366	140.55	1.3365	146.91	1.3365	146.91
1.8059	134.71	1.7923	141.85	1.7923	141.85
2.4142	128.75	2.4156	136.73	2.4156	136.73
3.2377	122.48	3.2439	131.26	3.2439	131.26
4.3505	116.11	4.3431	125.67	4.3431	125.67
5.8029	110.75	5.7973	120.35	5.7973	120.35

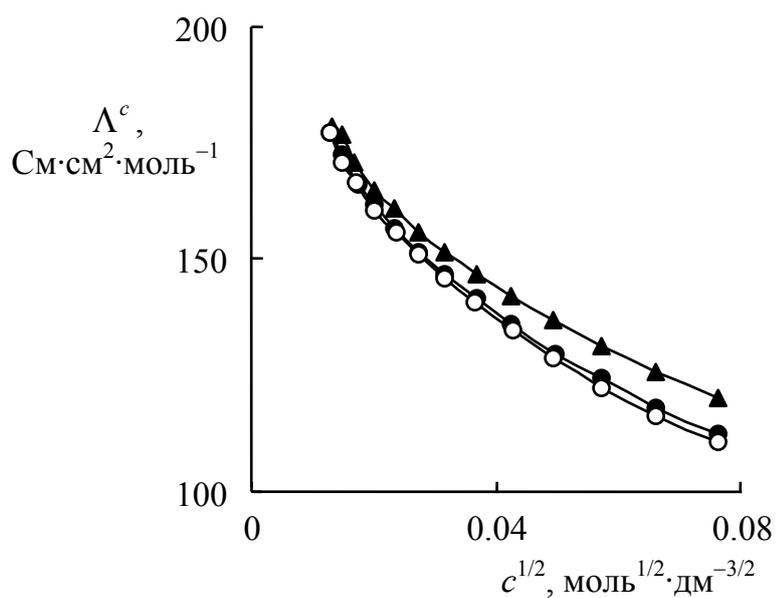


Рисунок 5.5. Фореограммы в ацетоне, 298.15 К. ▲ – ТПАП, ● – ЦПП, ○ – ЦТАП.

Таблица 5.7

Результаты расчета констант ассоциации K_A ($\lg K_A$), предельных молярных электропроводностей Λ^∞ и параметров наибольшего сближения ионов a для ЦТАП, ТПАП и ЦПП в ацетоне при 298.15 К

Соединение	$\lg K_A$	Λ^∞ , $\text{Cm}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mole}^{-1}$	a , 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

5.5. Сопоставление данных о растворимости перхлоратов цетилпиридиния и цетилтриметиламмония в индивидуальных растворителях при 298.15 К

В таблице 5.8 собраны значения растворимости двух солей, ЦТАП и ЦПП, в индивидуальных растворителях.

По уменьшению растворимости перхлоратов растворители можно расположить в ряд:

ацетон > метанол > этанол > уксусная кислота > пропанол-2 > вода

При этом значения в соседних членах ряда близки только в случае уксусной кислоты и пропанола-2, причем в первом из этих двух растворителей электролиты безусловно находятся главным образом в недиссоциированном виде, и корректное обсуждение в терминах энергий Гиббса переноса ионов из воды в неводный растворитель затруднено.

В известной нам литературе отсутствуют данные о стандартной энергии Гиббса переноса иона перхлората из воды в пропанол-2, но соответствующие значения для переноса из воды в ацетон, метанол и этанол собраны в обзоре Маркуса [234]. В молярной шкале активностей эти значения $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ}$ равны +5.8, +6.5 и +(9.3–9.8) кДж·моль⁻¹ соответственно (получены с использованием тетрафенилборатной гипотезы при разделении вкладов на ионные составляющие). Из данных для ЦПП в метаноле ($\Sigma \Delta G_{\text{tr}}^{\circ} = -27.6$ кДж·моль⁻¹) можно оценить значение для катиона ЦП⁺: -38.6 кДж·моль⁻¹. Это значение существенно более отрицательное, чем для тетра-*n*-бутиламмония (-23.1 кДж·моль⁻¹) [233]. Значение для последнего катиона в этаноле составляет -12.0 [233], а в ацетоне, очевидно, существенно отрицательнее, чем в метаноле, судя по данным для других тетраалкиламмониевых ионов [233]. Таким образом, расположение растворителей в ряд по растворимости перхлората тетра-*n*-бутиламмония (ацетон > метанол > этанол) совпадает с нашими данными для ЦПП и ЦТАП.

Значения растворимости s ЦТАП и ЦПП в индивидуальных растворителях при 298.15 К

Растворитель	s , моль·кг ⁻¹	
	ЦТАП	ЦПП
Вода	$(3.27 \pm 0.10) \cdot 10^{-5}$	$(3.46 \pm 0.15) \cdot 10^{-5}$
Метанол	$(3.263 \pm 0.005) \cdot 10^{-2}$	$(5.353 \pm 0.016) \cdot 10^{-2}$
Этанол	–	$(1.878 \pm 0.008) \cdot 10^{-2}$
Пропанол-2	$(3.06 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$	$(6.19 \pm 0.09) \cdot 10^{-3}$
Ацетон	$(1.80 \pm 0.03) \cdot 10^{-1}$	$(3.448 \pm 0.016) \cdot 10^{-1}$
Уксусная кислота	–	$(6.63 \pm 0.04) \cdot 10^{-3}$

Следовательно, сольватация асимметричных дифильных катионов ЦП⁺ и ЦТА⁺ в изученных растворителях носит качественно такой же характер, как и симметричных тетраалкиламмониевых катионов.

Что же касается резкого падения растворимости ЦПП и ЦТАП при переходе к воде, то здесь очевидна роль гидрофобности длинноцепочечного углеводородного радикала.

Результаты раздела 5 опубликованы в работах [А3, А8, А10, А12, А17, А20].

5.6. Выводы к разделу 5

1. Характер зависимости растворимости и суммарных стандартных энергий Гиббса переноса от состава бинарного растворителя для ЦТАП и ЦПП принципиально отличается от такового для перхлоратов калия, тетраметил- и тетраэтиламмония.

2. Судя по кондуктометрическим данным, мицеллообразования ЦПП и ЦТАП в бинарных смесях воды с ацетоном и метанолом не происходит, как и в изученных в разделе 4 смесях воды с пропанолом-2. Незначительна и катион-анионная

ассоциация с образованием ионных двойников. Исключение составляет чистая уксусная кислота, где доминируют ионные ассоциаты.

3. По уменьшению растворимости изученных нами перхлоратов растворители можно расположить в ряд: ацетон > метанол > этанол > уксусная кислота > пропанол-2 > вода.

РАЗДЕЛ 6

ДИССОЦИАЦИЯ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПЕРХЛОРАТОВ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ ИОНОВ В 4-МЕТИЛПЕНТАНОНЕ-2

В данном разделе приведены результаты систематического изучения проводимости и ассоциации набора ионофоров, состоящего из двенадцати четвертичных аммониевых перхлоратов, симметричных и асимметричных (включая две соли *N*-алкилпиридиния), и двух пикратов в 4-метилпентаноне-2- (метилизобутилкетоне, МИБК), растворителе с $\varepsilon_r = 12.92$ и $\eta = 0.542$ мПа·с при 25°C. В данном растворителе значения K_A и Λ^∞ достаточно высоки. Настоящий раздел посвящен определению и анализу этих величин в зависимости от размера и структуры катионов St^+ (все с линейными углеводородными цепями), также имея в виду ограниченный ряд данных для МИБК, как по сравнению с наиболее распространенными растворителями.

6.1. Кондуктометрические данные

Для получения значений предельных молярных проводимостей Λ^∞ и констант ассоциации K_A данные по проводимости растворов были обработаны с использованием нелинейного метода наименьших квадратов. Алгоритм и главные детали процедуры вычисления описаны ранее [163, 196]. Использовались уравнения Ли–Уитона [141, 152–154, 242] для молярной проводимости и Дебая–Хюккеля (второе приближение) для коэффициентов активности ионов.

Величины молярных концентраций c и соответствующих им молярных проводимостей Λ^c для растворов перхлоратов и пикратов четвертичных аммониевых ионов в 4-метилпентаноне-2 (метилизобутилкетоне, МИБК) при 298.15 К представлены в таблице 6.1. Типичные фореограммы приведены на рисунке 6.1.

Молярные концентрации c (моль·дм⁻³) и молярные проводимости Λ^c (См·моль⁻¹·см²) для растворов перхлоратов и пикратов четвертичных аммониевых ионов в МИБК при 298.15 К

Перхлорат тетраметиламмония		Перхлорат тетраэтиламмония		Перхлорат тетра- <i>n</i> -пропиламмония	
$c \cdot 10^3$	Λ^c	$c \cdot 10^3$	Λ^c	$c \cdot 10^3$	Λ^c
0.0093380	112.96	0.016220	91.71	0.063291	85.50
0.0111958	112.31	0.027054	89.78	0.088925	81.65
0.015300	110.65	0.034990	88.84	0.12145	77.78
0.019798	107.69	0.045257	87.37	0.15196	74.41
0.025819	104.77	0.058234	85.25	0.20897	69.85
0.032755	101.39	0.074686	82.97	0.27510	65.70
0.042922	97.55	0.097608	81.18	0.36995	61.20
0.055284	93.36	–	–	0.49125	56.94
0.070081	89.42	–	–	0.65910	52.59
0.092310	84.68	–	–	0.88385	48.38
–	–	–	–	1.1831	44.40
–	–	–	–	1.5815	40.64
–	–	–	–	2.1242	37.08
–	–	–	–	2.8434	33.79
–	–	–	–	3.7943	30.81

Перхлорат тетра- <i>n</i> -бутиламмония		Перхлорат тетра- <i>n</i> -пентиламмония		Перхлорат тетра- <i>n</i> -гексиламмония	
$c \cdot 10^3$	Λ^c	$c \cdot 10^3$	Λ^c	$c \cdot 10^3$	Λ^c
0.097470	77.25	0.096604	74.26	0.098760	72.68
0.13412	73.72	0.12071	71.86	0.12950	70.52
0.19022	69.30	0.16851	67.98	0.17623	67.22
0.23665	66.17	0.21462	64.69	0.22072	64.46
0.31860	62.16	0.29218	60.57	0.27977	61.33
0.43250	57.65	0.40035	56.23	0.36868	57.77
0.57811	53.48	0.52957	52.45	0.47880	54.33
0.76833	49.50	0.70167	48.74	0.62088	50.90
1.0163	45.74	0.90208	46.84	0.80882	47.50
1.3800	41.80	1.2617	41.33	1.0555	44.10
1.8394	38.33	1.6738	37.99	1.3803	40.90
2.4567	35.08	2.2572	34.72	1.7818	37.95
3.3088	31.98	3.0137	31.77	2.3212	35.08
4.4184	29.20	4.0356	29.01	3.0061	32.44
5.8932	26.71	5.4004	26.50	3.9170	29.95

Перхлорат тетра- <i>n</i> -гептиламмония		Перхлорат цетилтриметиламмония		Перхлорат <i>N</i> -цетилпиридиния	
$c \cdot 10^3$	Λ^c	$c \cdot 10^3$	Λ^c	$c \cdot 10^3$	Λ^c
0.071785	76.50	0.11718	63.69	0.092384	68.75
0.10356	72.94	0.15128	59.97	0.13292	64.02
0.13175	70.40	0.20964	55.29	0.16909	60.77
0.15937	68.29	0.26363	51.86	0.22611	56.48
0.22438	63.90	0.35837	47.59	0.29544	52.66
0.29737	60.32	0.50710	42.73	0.41379	48.00
0.40503	56.32	0.65885	39.36	0.53882	44.44
0.54379	52.50	0.87057	35.92	0.72135	40.59
0.72664	48.68	1.1681	32.56	0.96707	36.98
0.97751	44.98	1.5473	29.53	1.3033	33.55
1.3065	41.43	2.1055	26.51	1.7191	30.58
1.7510	38.05	2.7972	23.96	2.3176	27.65
2.3546	34.83	3.7599	21.56	3.1196	24.98
3.1488	31.89	5.0115	19.44	4.1698	22.59
4.2077	29.17	6.6834	17.50	5.5689	20.46

Перхлорат гексилтриэтиламмония		Перхлорат <i>n</i> -октадецил- триметиламмония		Перхлорат <i>N</i> -бутилпиридиния	
$c \cdot 10^3$	Λ^c	$c \cdot 10^3$	Λ^c	$c \cdot 10^3$	Λ^c
0.094374	80.83	0.10489	63.44	0.10141	75.31
0.13619	76.63	0.13712	60.11	0.13841	70.94
0.17394	73.21	0.17413	56.75	0.17908	66.90
0.21948	69.49	0.22633	53.11	0.23318	62.72
0.28624	65.53	0.28917	49.70	0.31264	57.95
0.37458	61.36	0.38093	45.85	0.42240	53.27
0.48564	57.43	0.48923	42.50	0.55852	48.97
0.63452	53.44	0.63110	39.24	0.75438	44.64
0.81696	49.79	0.81478	36.14	1.0035	40.76
1.0563	46.19	1.0619	33.03	1.3455	36.91
1.3854	42.60	1.3863	30.21	1.7981	33.53
1.8099	39.23	1.8022	27.55	2.4194	30.30
2.3340	36.24	2.3372	25.14	3.2404	27.41
3.0488	33.31	3.0321	22.90	4.3482	24.77
3.9749	30.66	—	—	5.7868	22.48

Пикрат тетраэтиламмония		Пикрат тетра- <i>n</i> -бутиламмония	
$c \cdot 10^3$	Λ^c	$c \cdot 10^3$	Λ^c
0.090841	85.00	0.10090	74.47
0.13139	82.41	0.13104	72.71
0.16800	79.93	0.17830	70.12
0.21378	77.42	0.22803	67.86
0.28982	74.05	0.30782	64.86
0.39559	70.44	0.41501	61.72
0.51759	67.01	0.56430	58.36
0.69569	63.20	0.75778	55.03
0.93050	59.59	0.99625	51.99
1.2491	55.80	1.3485	48.57
1.6735	52.19	1.8195	45.37
2.2461	48.72	2.4358	42.28
3.0046	45.36	3.2487	39.37
4.0207	42.26	4.3553	36.60
5.3688	39.39	5.8089	34.10

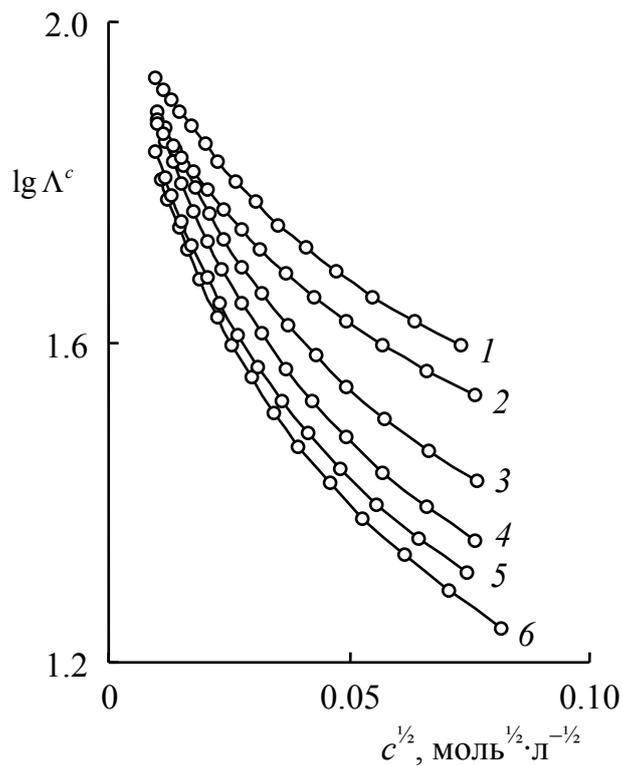


Рисунок 6.1. Фореограммы в МИБК: 1 – пикрат тетраэтиламмония, 2 – пикрат тетра-*n*-бутиламмония, 3 – перхлорат тетра-*n*-бутиламмония, 4 – перхлорат *N*-бутилпиридиния, 5 – перхлорат *N*-цетилпиридиния, 6 – перхлорат цетилтриметил-аммония.

6.2. Схема равновесия и расчет значений Λ^∞ и K_A

Наличие простого равновесия ассоциации ионов в ионные пары ($\text{Ct}^+ + \text{X}^- \rightleftharpoons \text{Ct}^+ \text{X}^-$) (смотри уравнение 4.1) очевидно, в то время как образование ионных тройников менее вероятно. Обычно принято считать, что последний процесс становится возможным в растворителях с низкой относительной диэлектрической проницаемостью, $\epsilon_r < (9-10)$. Для МИБК $\epsilon_r = 12.92$, и по Фуоссу [146] критическая концентрация образования тройников составляет $6.8 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹. Мы выполнили два пробных вычисления для системы перхлорат тетра-*n*-бутиламмония – МИБК с целью проверки возможности образования тройников. При этом приняли, что константы равновесия образования катионных и анионных тройников равны ($K_{\text{T}^+} = K_{\text{T}^-} = K_{\text{T}}$), и рассчитали четыре параметра: Λ^c , $\Lambda_{\text{T}}^\infty$, K_A и K_{T} ($\Lambda_{\text{T}}^\infty = \Lambda_{\text{T}^+}^\infty + \Lambda_{\text{T}^-}^\infty$). Кроме того, мы уменьшили число параметров до трех, используя известное соотношение $\Lambda_{\text{T}}^\infty = 0.693 \cdot \Lambda^\infty$ [243]. Результаты расчетов приведены в таблице 6.2. Значения Λ^∞ и K_A практически не зависят от выбора модели равновесия и могут быть надежно рассчитаны без учета образования тройников. Таким образом, все данные были обработаны с использованием простой схемы образования ионных пар.

Выбор параметра расстояния a . Параметр расстояния наибольшего сближения ионов a может быть либо рассчитан вместе с Λ^∞ и K_A как подгоночный параметр с использованием некоторого начального приближения, либо определен независимо. В соответствии с наиболее принятыми приближениями [139, 244], значение параметра a может быть равно:

$$(1) \text{ бьеррумовскому расстоянию } a = q = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_r\epsilon_0kT};$$

$$(2) \text{ сумме ионных радиусов } a = r_+ + r_-;$$

$$(3) \text{ сумме ионных радиусов и диаметра молекулы растворителя } a = r_+ + r_- + d_{\text{soln}}.$$

**Сравнительные результаты расчетов по кондуктометрическим данным для
перхлората тетра-*n*-бутиламмония в МИБК при 298.15 К**

Оптимизируемые параметры	Дополнительные соотношения	a , нм	Λ^∞ , См·моль ⁻¹ ·см ²	$\lg K_A$	Λ_T^∞ , См·моль ⁻¹ ·см ²	$\lg K_T$
Простая схема равновесия						
$\Lambda^\infty, K_A,$ a	—	0.95±0.10	96.1±2.1	3.44±0.02	—	—
Λ^∞, K_A	$a = q$	2.169	94.9±1.3	3.43±0.02	—	—
Λ^∞, K_A	$a = r_+ + r_-^a$	0.89	96.1±0.7	3.44±0.01	—	—
Λ^∞, K_A	$a = r_+ + r_- + d_{\text{solv.}}^b$	1.31	96.0±0.8	3.45±0.02	—	—
Схема равновесия с ионными тройниками						
$\Lambda^\infty, K_A,$ Λ_T^∞, K_T	$a = r_+ + r_-$	0.89	95.9±0.8	3.43±0.02	63.7±2.5	1.5±0.5
$\Lambda^\infty, K_A,$ K_T	$a = r_+ + r_-$ $\Lambda_T^\infty = 0.393\Lambda^\infty$	0.89	95.4±1.8	3.41±0.07	66.13	1.8±0.8

^a использованные ионные радиусы (смотри текст) для катиона тетра-*n*-бутиламмония составляют 0.56 нм, для перхлорат-аниона 0.33 нм. ^b использованный радиус для молекулы МИБК равен 0.42 нм.

Мы произвели различные пробные вычисления для перхлората тетра-*n*-бутиламмония в МИБК, используя вышеупомянутые приближения для a . Отметим, что определение ионных радиусов четвертичных аммониевых ионов является отдельной проблемой. Принимая во внимание, что в модели Ли–Уитона параметр a имеет смысл радиуса ко-сферы Герни [154], мы оценили эти значения путем расчета полуэмпирическим кванто-химическим методом AM1, как рекомендованным радиусом полости при расчете сольватации по SCRF модели Онзагера в программном пакете Gaussian 03 [245]. Результаты вычислений приведены в таблице 6.2.

Сравнение данных таблицы 6.2 показывает, что варьирование параметра a не влияет на рассчитанные значения Λ^∞ и K_A в пределах доверительного интервала. Вычисленное значение R является близким к рассчитанному по соотношению $a = r_+ + r_-$, но в этом случае неопределенность является большей. Поэтому все данные по проводимости были обработаны с фиксированными значениями параметра расстояния наибольшего сближения ионов $a = r_+ + r_-$.

Значения рассчитанных величин Λ^∞ и K_A представлены в таблице 6.3.

Растворимости первых двух перхлоратов в МИБК достаточно малы. Кроме того, в случае перхлората тетраэтиламмония измерения в чрезвычайно разбавленных растворах были недостаточно точными, вероятно, вследствие адсорбции на платиновой поверхности. Таким образом, в этом случае значение Λ^∞ было оценено с использованием закона Кольрауша и значений Λ^∞ для перхлората тетра-*n*-бутиламмония, пикрата тетраэтиламмония и пикрата тетра-*n*-бутиламмония, определенных нами в настоящей работе. Наши результаты для пикрата тетра-*n*-бутиламмония (см. таблицу 6.3) несколько отличаются от результатов Жилляра и Кольтофа, полученных кондуктометрически [246], но лучше согласуются с данными Наганавы и Секине, полученными из данных по жидкостной экстракции [247].

Предельные молярные электропроводности Λ^∞ , логарифмы констант ассоциации $\lg K_A$ для ряда тетраалкиламмониевых перхлоратов и пикратов в МИБК при 298.15 К и ван-дер-ваальсовские объемы катионов V_{Ct^+} ^а

Ионофор ^б	Λ^∞ , См·моль ⁻¹ ·см ²	$\lg K_A$	$a = r_+ + r_-$, нм	$V_{\text{Ct}^+} \cdot 10^3$, нм ³
N(CH ₃) ₄ ClO ₄	122.8 ± 0.9	3.87 ± 0.02	0.72	176.38
N(C ₂ H ₅) ₄ ClO ₄	107.4 ^б	3.75 ± 0.11 ^г	0.78	312.46
N(C ₃ H ₇) ₄ ClO ₄	102.2 ± 0.7	3.52 ± 0.01	0.85	448.55
N(C ₄ H ₉) ₄ ClO ₄	96.1 ± 0.8	3.45 ± 0.01	0.89	584.63
N(C ₅ H ₁₁) ₄ ClO ₄	92.0 ± 1.0	3.43 ± 0.02	0.93	720.72
N(C ₆ H ₁₃) ₄ ClO ₄	89.6 ± 0.6	3.38 ± 0.01	0.97	856.80
N(C ₇ H ₁₅) ₄ ClO ₄	90.3 ± 0.6	3.40 ± 0.01	1.00	992.89
N(C ₆ H ₁₃)(C ₂ H ₅) ₃ ClO ₄	101.9 ± 0.8	3.50 ± 0.01	0.85	448.55
N(C ₁₆ H ₃₃)(CH ₃) ₃ ClO ₄	92.0 ± 1.0	3.76 ± 0.02	0.91	686.70
N(C ₁₈ H ₃₇)(CH ₃) ₃ ClO ₄	90.0 ± 0.5	3.75 ± 0.01	0.93	754.74
C ₄ H ₉ NC ₅ H ₅ ClO ₄	102.7 ± 0.9	3.69 ± 0.01	0.78	294.18
C ₁₆ H ₃₃ NC ₅ H ₅ ClO ₄	91.8 ± 0.9	3.68 ± 0.02	0.91	702.43
N(C ₂ H ₅) ₄ Pic	96.3 ± 0.8	3.05 ± 0.02	0.91	312.46
N(C ₄ H ₉) ₄ Pic	85.0 ± 0.7 ^д	3.03 ± 0.02 ^е	1.01	584.63

^а Объемы катионов были рассчитаны как сумма ван-дер-ваальсовских атомных объемов; атомные радиусы для углерода, водорода и азота составляют 0.171 нм, 0.116 нм и 0.150 нм соответственно [247]. ^б Все углеводородные цепи линейны. ^в Величина получена с использованием закона Кольрауша и значений Λ^∞ для N(*n*-C₄H₉)₄ClO₄, N(C₂H₅)₄Pic, и N(*n*-C₄H₉)₄Pic, определенных нами в работе. ^г Величина рассчитана с использованием величины Λ^∞ полученной с использованием закона Кольрауша. ^д 93 См·моль⁻¹·см² [243]. ^е 3.27 ($K_A^{-1} = 5.4 \cdot 10^{-4}$) (значение определено кондуктометрическим методом) [246]; 2.98 ± 0.12 (значение определено методом жидкостной экстракции) [247].

6.3. Анализ значений констант ассоциации

Хотя значения K_A для ряда четвертичных аммониевых перхлоратов изменяются в относительно узком интервале, от $(7.4 \pm 0.3) \cdot 10^3$ моль⁻¹·дм³ для тетраметиламмония до $(2.4 \pm 0.06) \cdot 10^3$ моль⁻¹·дм³ для тетра-*n*-гексил- и тетра-*n*-гептиламмония, но четкая зависимость от размера катиона, особенно для симметричных ионов, очевидна. Действительно, хотя значения постепенно уменьшаются от тетраметил- к тетра-*n*-пентиламмонiu, для тетра-*n*-гексил- и тетра-*n*-гептиламмония, но лежат внутри доверительного интервала (3.38 и 3.40). В случае же катиона с длинным углеводородным радикалом и с тремя этильными или метильными группами значения K_A увеличиваются: значения $\lg K_A$ для цетилтриметиламмония и *n*-октадецилтриметиламмония равны 3.76 и 3.75, приближаясь к значению для тетраметиламмония (3.87). То же и в случае *N*-бутил- и *N*-цетилпиридиния: $\lg K_A$ равны 3.69 и 3.68; разница в $\lg K_A$ для последнего катиона и для цетилтриметиламмония слишком мала, чтобы быть предметом обсуждения.

Интересно, что значения K_A двух пикратов в МИБК совпадают (таблица 6.3), в то время, как закономерности, наблюдаемые для ряда тетраалкиламмониевых пикратов в 1,2-дихлорэтано [169, 189], похожи на закономерности для тетраалкиламмониевых перхлоратов в МИБК, описанные выше; для тетраэтиламмония значение на 0.15 единиц выше, чем для тетра-*n*-бутиламмония [169, 189]. Для четвертичных аммониевых пикратов в 1,2-дихлорбензоле [175] значения $\lg K_A$ снижаются от 4.94 до 4.74 в ряду от тетраэтил- к тетра-*n*-пентиламмонiu, а для *n*-октадецилтриметиламмония значение $\lg K_A$ равно 5.72 [175]. В нитробензоле [170] значение $\lg K_A$ для тетраэтиламмония равно 0.85, в то время, как для пикратов тетраметил-, этилтриметил- и фенилтриметиламмония около 1.4 [170]. В пиридине [173] для пикратов значения $\lg K_A$ от тетраэтил- до тетра-*n*-пентиламмония совпадают ($\lg K_A$ от 2.98 до 2.95), для пикратов в ацетонитриле [179] K_A даже возрастают от тетраэтил- к тетра-*n*-пентиламмонiu.

В ацетоне разница в значениях $\lg K_A$ между пикратами тетраэтил- и тетра-*n*-бутиламмония составляет 0.11 [179], но обработка этих экспериментальных данных по уравнению Ли–Уитона, проведенная в нашей группе, дала для пикрата тетра-*n*-бутиламмония величину $\lg K_A$, равную 1.94 ± 0.17 [196] вместо 1.65, сообщаемого самими авторами [172], хотя значение Λ^∞ было найдено такое же ($152.4 \text{ См}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^2$).

Хьюз и Прайс [184] наблюдали снижение в значениях K_A симметричных тетраалкиламмониевых иодидов и бромидов в метилэтилкетоне при удлинении углеводородной цепи (от C_1 к C_8), но для иодидов метилтри-*n*-пропил-, метилтри-*n*-бутил- и метилтри-*n*-гептиламмония значения K_A превышают таковые для йодидов тетраэтил- и тетра-*n*-пропиламмония и приближаются к значению для йодида тетраметиламмония.

Мы обработали экспериментальные данные Хьюза и Прайса [184] для йодидов тетра-*n*-гептиламмония и тетра-*n*-октиламмония с использованием нашего алгоритма, причем величина a была положена равной 1.2 нм. Значения Λ^∞ $130.78 \pm 0.06 \text{ См}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^2$ и $128.42 \pm 0.03 \text{ См}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^2$ совпадают со значениями Хьюза и Прайса (соответственно $130.5 \text{ См}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^2$ и $128.22 \text{ См}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^2$), в то время как значения $\lg K_A$ 2.601 ± 0.002 и 2.594 ± 0.001 , полученные нами, несколько выше, чем у Хьюза и Прайса (соответственно 2.490 и 2.488) [184].

6.4. Значения предельных молярных проводимостей

С учетом того, что все исследованные тетраалкиламмониевые соли содержат один и тот же анион (перхлорат), различие в значениях Λ^∞ определяется различием в значениях подвижностей катионов Λ_+^∞ . Для интерпретации последних необходимо оценить эффективные размеры катионов. Критериями оценки размеров катионов могут служить либо число атомов углерода, либо ван-дер-ваальсовский объем катиона.

Снижение Λ^∞ с укрупнением катиона (см. таблицу 6.3) находится в согласии с

общепринятыми представлениями и литературными данными для других растворителей [160, 168–190] (см. раздел 1.6).

В то же время, нами обнаружено, что симметрия на транспортные свойства тетраалкиламмониевого катиона практически не оказывает влияния, и величины Λ_+^∞ зависят только от его эффективного размера. В известной нам литературе о такой закономерности не сообщается.

Величины Λ_+^∞ уменьшаются с возрастанием мольного объема. Зависимость Λ^∞ от обратного кубического корня ван-дер-ваальсовского объема катиона $V_{\text{Ct}^+}^{-\frac{1}{3}}$ (или обратного ионного радиуса r_+^{-1}) близка к линейной до тетра-*n*-пентиламмония и цетилтриметиламмония. Для больших катионов (содержащих от 21 до 28 атомов углерода) значения остаются практически постоянными.

Различные шкалы радиусов тетраалкиламмониевых ионов представлены в таблице 6.4. Полученные нами оценки ближе всего к данным Е.М. Кузнецовой [248]. Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что симметричные и асимметричные тетраалкиламмониевые катионы с одними и теми же значениями объема катиона имеют одинаковую подвижность, по крайней мере в изученном нами растворителе. Дальнейшие исследования должны показать, насколько общим является такой вывод.

6.5. Транспортные свойства

Величины Λ^∞ уменьшаются с ростом мольного объема (таблица 6.3, рисунок 6.2). При этом анализ таблицы 6.2 позволяет выявить два важных обстоятельства. Сначала график зависимости Λ^∞ от обратного кубического корня ван-дер-ваальсовского объема катиона $V_{\text{Ct}^+}^{-\frac{1}{3}}$ (или обратного ионный радиуса r_+^{-1}) практически линейен до тетра-*n*-пентиламмония и *n*-гексадецилтриметиламмония, но для больших катионов (от 21 до 28 углеродных атомов) значения остаются практически постоянными (рисунок 6.2).

Радиусы катионов r (нм) по данным различных авторов

Катион	рассчитано по SCRF	ван-дер-ваальсовский ^а	Лепори [249] в воде из вкладов групп	Маркус ^б [143]	Кузнецова [248]	Савада [189] ван-дер-ваальсовский	Савада [189] стоксовский	Дас [168] стоксовский
$N(CH_3)_4^+$	0.390	0.348	0.363	0.280	0.333	0.286	0.243	–
$N(C_2H_5)_4^+$	0.450	0.421	0.396	0.337	0.392	0.341	0.272	0.218
$N(C_3H_7)_4^+$	0.521	0.475	0.426	0.379	0.460	0.382	0.321	0.260
$N(C_4H_9)_4^+$	0.557	0.519	0.453	0.413	0.500	0.412	0.373	0.291
$N(C_5H_{11})_4^+$	0.595	0.556	–	–	0.529	0.442	0.448	0.418
$N(C_6H_{13})_4^+$	0.647	0.589	–	–	0.560	0.469	0.479	0.434
$N(C_7H_{15})_4^+$	0.663	0.619	–	–	0.588	0.492	0.535	0.443
$N(C_6H_{13})(C_2H_5)_3^+$	–	0.475	–	–	–	–	–	–
$N(C_{16}H_{33})(CH_3)_3^+$	0.580	0.547	–	–	–	–	–	–
$N(C_{18}H_{37})(CH_3)_3^+$	0.592	0.565	–	–	–	–	–	–
$C_4H_9NC_5H_5^+$	0.448	0.412	–	–	–	–	–	–
$C_{16}H_{33}NC_5H_5^+$	0.579	0.551	–	–	–	–	–	–

^а $R = \left(\frac{3 \sum V_i}{4\pi} \right)^{1/3}$, где $\sum V_i$ – сумма ван-дер-ваальсовских объемов, рассчитанных с

помощью ван-дер-ваальсовских радиусов атомов по Зефинову и Зоркому [250] ($R_C = 0.171$ нм, $R_H = 0.116$ нм, $R_N = 0.150$ нм). ^б для $N(i-C_5H_{11})_3C_4H_9^+$, Ph_4P^+ и Ph_4As^+ радиусы равны 0.436, 0.424 и 0.425 нм соответственно.

Во-вторых, симметричный и несимметричный катионы с одним и тем же значениями объема катиона имеют равные подвижности, в отличие от их значений K_A , на которые влияют локализация положительного заряда также как и стерический фактор.

Существует много шкал ионных радиусов r_+ , но во всяком случае наши экспериментальные данные подтверждают вышеупомянутые выводы.

Использовались следующие наборы величин: (i) $r_+ = \left(\frac{3V_{\text{Ct}^+}}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$, где V_{Ct^+} - сумма ван-дер-ваальсовских объемов атомов, (ii) r_+ - рекомендованный радиус для вычислений SCRF solvation в Gaussian 03 package, смотри выше, (iii) r_+ , оцениваемый Лепори и Джианни от вклада групп, сообщенный Кацута и др. [249], (iv) r_+ значения, рекомендованные Кузнецовой [248], (v) ван-дер-ваальсовские объемы атомов r_+ , используемые Савадой и Чигирой [189]. Во всяком случае, наше первое заключение относительно Λ^∞ остается верным.

Интересно, что в 1,2-дихлорэтано [189] и метилэтилкетоне [184], подвижности по мере укрупнения симметричных тетраалкиламмониевых ионов продолжают уменьшаться до $n = 8$ (рисунок 6.2). Эти данные согласуются с нашими наблюдениями относительно подвижностей симметричных и несимметричных ионов TAA^+ с катионами равного размера.

Результаты раздела 6 опубликованы в работах [A7, A23].

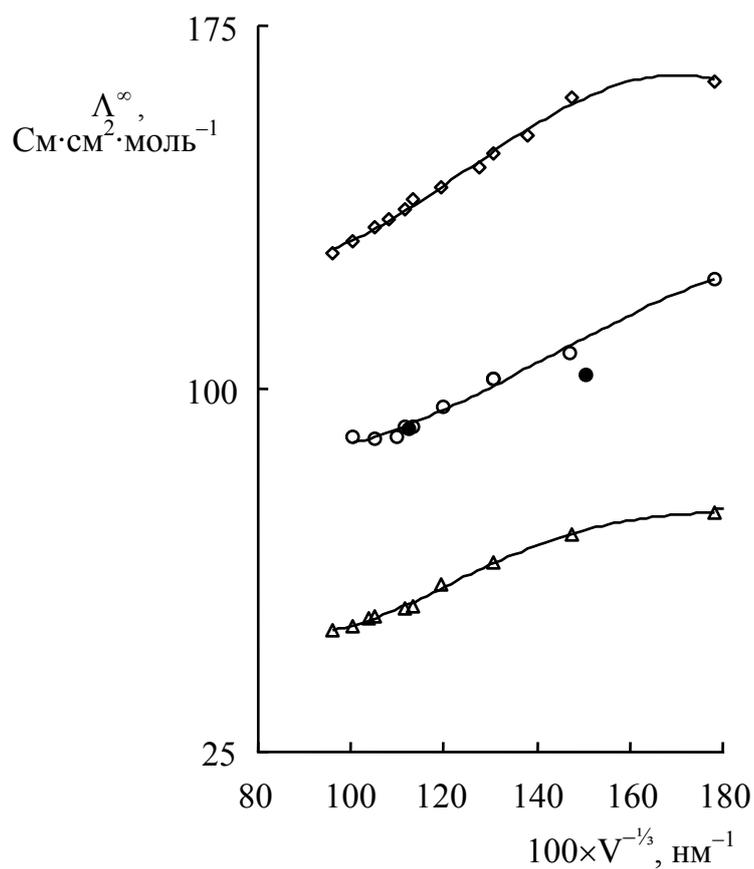


Рисунок 6.2. Зависимость предельной молярной электропроводности четвертичных аммониевых солей от корня кубического из ван-дер-ваальсовского объема катионов: \diamond – тетраалкиламмониевые йодиды в метилэтилкетоне [184], \circ – тетраалкиламмониевые перхлораты в МИБК, \bullet – *N*-пиридиниевые перхлораты в МИБК, Δ – тетраалкиламмониевые пикраты в 1,2-дихлорэтано (ионы симметричные с $n = 1-8$, триоктиламмоний и гексадецилтриметиламмоний) [189].

6.6. Выводы к разделу 6

1. Методом электропроводности исследована диссоциация четырнадцати ионофоров, а именно, семи симметричных (C_1-C_7) и пяти асимметричных четвертичных аммониевых перхлоратов, а также двух тетраалкиламмониевых пикратов (все с линейными углеводородными цепями) в МИБК при 298.15 К ($\epsilon_r = 12.92$).

2. Обработка данных по проводимости показывает, что хотя образование ионных тройников не может быть полностью исключено, это равновесие может вносить лишь незначительный вклад. Во всяком случае, такое осложнение модели практически не влияет на значения Λ^∞ и K_A .

3. Значения констант ассоциации четвертичного аммониевого катиона Ct^+ с перхлорат-ионом ClO_4^- изменяются от $(7.4 \pm 0.3) \cdot 10^3$ дм³·моль⁻¹ для тетраметиламмония к $(2.40 \pm 0.06) \cdot 10^3$ дм³·моль⁻¹ для тетра-*n*-гексил- и тетра-*n*-гептиламмония; очевидна зависимость величины K_A от размера симметричных катионов.

4. Симметричные и асимметричные тетраалкиламмониевые катионы с одними и теми же значениями объема катиона имеют одинаковую подвижность.

5. Значения предельных молярных проводимостей изменяются от 122.8 до 90.0 См·моль⁻¹·см². График зависимости предельной молярной проводимости от обратного корня кубического ван-дер-ваальсовского объема катиона $V_{Ct^+}^{-\frac{1}{3}}$, близок к линейному вплоть до тетра-*n*-пентиламмония и цетилтриметиламмония, для бóльших катионов (содержащих от 21 до 28 атомов углерода) значения остаются практически постоянными.

РАЗДЕЛ 7

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЬВАТОХРОМНЫХ ПИРИДИНИЙ
N-ФЕНОЛЯТОВ (КРАСИТЕЛЕЙ РАЙХАРДТА) С ПЕРХЛОРАТАМИ
N-АЛКИЛПИРИДИНИЯ И РОДСТВЕННЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ
В МАЛОПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

В трех предыдущих разделах были исследованы наиболее типичные равновесия перхлоратов цетилтриметиламмония, цетилпиридиния и других электролитов такого же типа в растворителях с последовательно снижающейся относительной диэлектрической проницаемостью. Теперь будет рассмотрено состояние этих соединений в малополярных растворителях: хлороформе, бензоле и хлорбензоле, в сравнении с их состоянием в ацетоне.

7.1. Строение исследованных индикаторов Райхардта и взаимодействия в ацетоне

Чрезвычайно высокая чувствительность полосы переноса заряда в спектрах поглощения пиридиний *N*-фенолятов (красителей Райхардта, см. подраздел 1.4) к природе микроокружения делает эти соединения незаменимыми сольватохромными молекулярными пробами при исследовании как истинных растворов, так и ультрамикрорегетерогенных систем, таких как микроэмульсии, мицеллярные растворы ПАВ и т.п. Поэтому, с учетом многообразия форм существования электролитов в зависимости от полярности среды, казалось целесообразным изучить характер изменения спектров поглощения этих сольватохромных индикаторов в растворах перхлоратов некоторых органических катионов в различных органических растворителях.

Использование целого набора производных 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1)-фенолята вместо одного стандартного соединения имело своей целью избежать влияния особенностей последнего на конечные выводы.

Нами были исследованы спектры поглощения шести красителей Райхардта (рисунок 7.1) в растворах перхлоратов *N*-бутилпиридиния, *N*-цетилпиридиния,

тетра-*n*-бутиламмония и цетилтриметиламмония, а также бромида цетилтриметиламмония в растворителях с различной относительной диэлектрической проницаемостью (ϵ_r при 298.15 К): ацетоне (20.56), хлорбензоле (5.62), хлороформе (4.72) и бензоле (2.25). Такой набор растворителей позволяет получить растворы, содержащие свободные ионы, ионные пары, агрегаты ионных пар и (возможно) обращенные мицеллы, а также другие наноразмерные частицы.

Рассмотрим вначале спектры поглощения красителей в ацетоновых растворах электролитов.

После серии предварительных спектральных исследований было измерено более 170 электронных спектров поглощения в оптимальных условиях, при концентрации красителей в области $(8.2-27) \cdot 10^{-5}$ моль·дм⁻³ в кварцевых кюветах длиной 1.0 см.

В ацетоне растворимость перхлоратов достаточно высока; например, для ЦТАП и ЦПП при 298.15 К она составляет в молярной шкале концентраций 0.180 моль·кг⁻¹ [A20] и 0.345 моль·кг⁻¹ [A3] соответственно. В этом растворителе исследованные электролиты в разбавленных растворах находятся главным образом в виде свободных ионов и лишь отчасти в виде ионных пар. Наиболее сильное взаимодействие наблюдается в случае пиридиновых солей (ЦПП и БПП) и красителя I, не содержащего *орто*-заместителей в фенолятном кольце (рисунки 7.2 и В.1 Приложения).

Максимум полосы поглощения в чистом ацетоне наблюдается при 570.1 нм и смещается к 559.9 нм уже при первой малой добавке ЦПП (рисунок 7.2). Далее при повышении концентрации соли гипсохромный сдвиг усиливается, и в конечном счете полоса переноса заряда исчезает. В присутствии ЦТАП и ЦТАБ спектры этого красителя также несколько изменяются (рисунки В.2 и В.3 Приложения).

Кондуктометрические измерения в ацетоне подтверждают взаимодействие соединения I с ЦПП. Судя по значению константы диссоциации ЦПП в ацетоне, равной $3.5 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³, найденному нами кондуктометрическим методом, электролит при концентрации $(0.842-1.16) \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³ диссоциирован практически полностью.

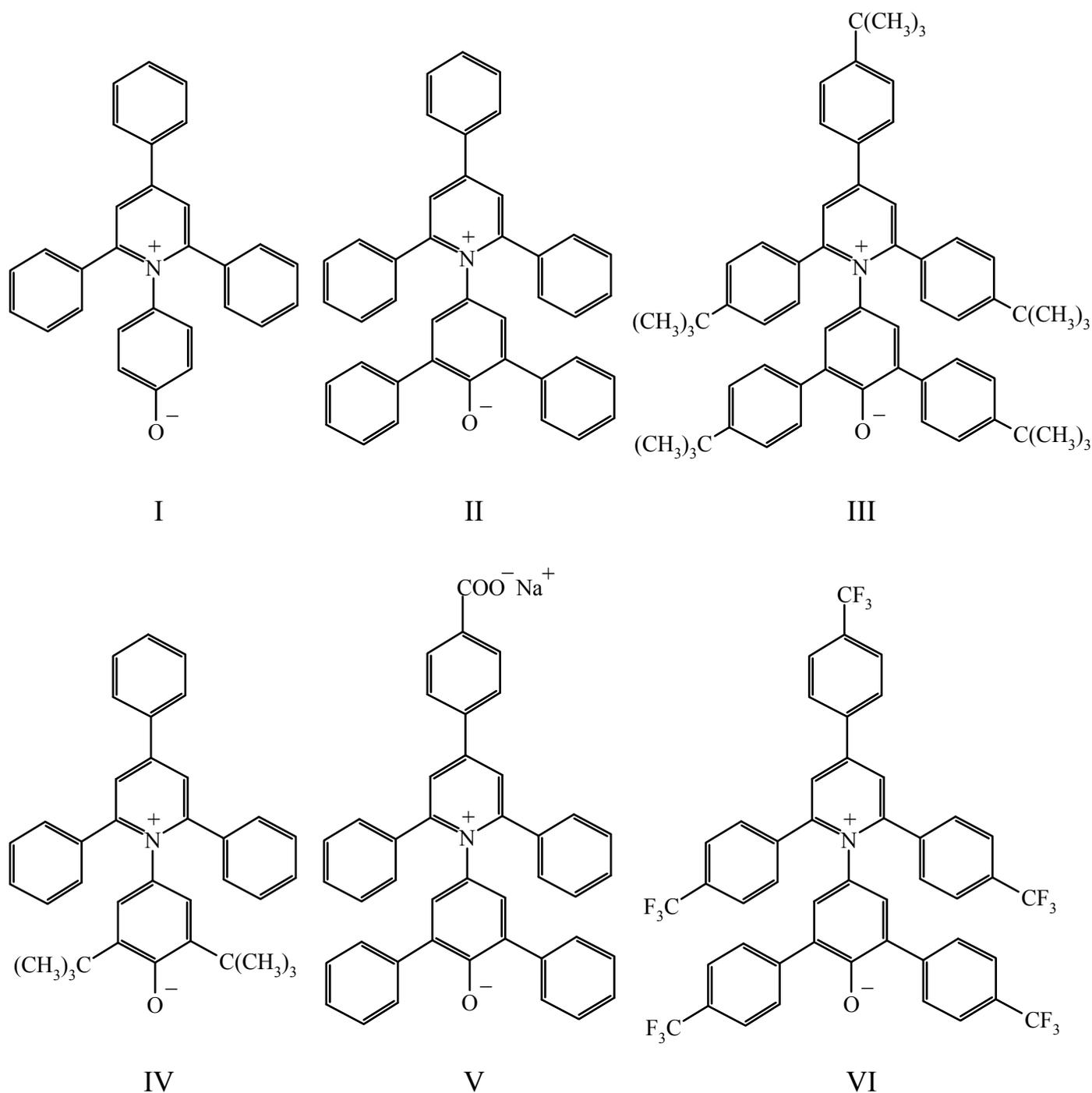


Рисунок 7.1. Структурные формулы сольватохромных пиридиний *N*-фенолятов (индикаторов Райхардта): I – 4-(2,4,6-трифенил-1-пиридиный) фенолят, II – 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиный-1-ил) фенолят, III – 4-[2,4,6-три (4-трет-бутилфенил) пиридиный-1-ил]-2,6-ди (4-трет-бутилфенил) фенолят, IV – 2,6-ди-трет-бутил-4-(2,4,6-трифенилпиридиный-1-ил) фенолят, V – 4-[4 – (4-карбоксилатофенил)-2,6-дифенилфенолята натрия], VI – 4-[2,4,6-три (4-трифторметилфенил)пиридиный-1-ил]-2,6-ди (4-трифторметилфенил) фенолят.

При 298.15 К значение предельной молярной электропроводимости Λ^∞ ЦПП в ацетоне составляет $192 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ (некоторое отклонение от значений $\Lambda^\infty=185\pm 7 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ и $\Lambda^\infty=178.0\pm 0.6 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, приведенных в разделе 5, а также различие $\lg K_A$ на 0.04–0.16 ед. обусловлено использованием неодинаковых диапазонов рабочих концентраций), а предельная подвижность иона перхлората – $115.5 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$ [193]. Таким образом, на долю иона *N*-цетилпиридиния приходится 40 % значения Λ^∞ . Добавление десятикратного избытка красителя I снижает молярную электрическую проводимость практически вдвое. Такой результат не может быть объяснен одним только укрупнением катиона ЦП⁺ за счет ассоциации его с красителем. Очевидно, что часть ионов ClO_4^- также ассоциирует с образующимся новым катионом, перестают вносить вклад в проводимость. Таким образом, результаты кондуктометрических измерений согласуются со спектральными данными. Существенно, что добавки соединения I практически не изменяют электропроводимости растворов ТБАП.

В ацетоне спектр красителя IV (рисунок В.4 Приложения) не претерпевает практически никаких изменений при добавлении от $2.8\cdot 10^{-5}$ до $2.5\cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ ЦПП. В том же растворителе спектр соединения II почти не изменяется при введении от $3.2\cdot 10^{-5}$ до $9.0\cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ЦПП и ЦТАП (рисунки В.5 и В.6 Приложения) (несколько заметнее изменения в случае БПП и ЦТАБ (рисунки В.7 и В.8 Приложения)). Но при переходе от ацетона к смесям с бензолом, содержащим 50% и 80% бензола, а затем к чистому бензолу, изменения спектров этого красителя, происходящие при введении ЦПП, усиливаются (рисунок В.9 Приложения).

Из вышеизложенного очевидно, что оптимальными условиями для катион-анионной ассоциации в сравнительно полярном растворителе ацетоне являются отсутствие в фенолятном кольце красителя *орто*-заместителей, пространственно затрудняющих взаимодействия, и наличие плоского пиридиниевого кольца в катионе ПАВ.

7.2. Взаимодействия в хлороформе

В хлороформе спектры были измерены в связи с тем, что в этом растворителе ЦТАБ образует обращенные мицеллы, солюбилизующие воду [59]. Кроме того, как отмечалось в подразделе 1.5, в этом растворителе зарегистрирована ассоциация разнообразных четвертичных аммониевых солей – производных алкилтриметиламмония [107], а в случае алкилпиридиниев такая ассоциация еще заметнее [108].

Полученные нами данные указывают на большую вероятность образования аналогичных агрегатов ЦПП и БПП. По нашим данным, спектры соединений II – IV в хлороформе при добавлении 0.001–0.005 моль·дм⁻³ ЦПП, ЦТАБ и БПП изменяются существенно (рисунки 7.3 и В.10–В.15 Приложения); снижается интенсивность полос переноса заряда, причем в случае ЦПП несколько заметнее, чем в случае ЦТАБ, а в случае БПП – еще сильнее. Так, в хлороформе $\lambda_{\max} = 704$ нм, а при содержании ЦПП $4.90 \cdot 10^{-3}$ моль дм⁻³ максимум смещается к 664 нм (рисунок 7.3). Трехкратное снижение интенсивности полосы поглощения указывает на сильные взаимодействия; наиболее вероятным является ассоциация красителя с агрегатами ПАВ. Малые добавки воды во всех случаях сравнительно мало изменяют спектры, лишь немного снижая интенсивность поглощения. В максимально обезвоженном хлороформе [72] $E_T^N = 0.259$, что соответствует $\lambda_{\max} = 731$ нм. Вероятно, в наших экспериментах такого глубокого обезвоживания не достигалось. Так как в хлороформе возможно присутствие кислых примесей генетического происхождения, контрольные опыты проводили с растворителем, обработанным щелочью.

Особый интерес представляют спектры в хлороформе при высоких содержаниях ЦТАБ и воды, когда наличие водных «луж» считается доказанным [59]. Спектры красителей, I, III и V (рисунок 7.4) претерпевают в такой обращенной микроэмульсии (0.2 моль·дм⁻³ ЦТАБ, 0.4 моль·дм⁻³ H₂O) заметный гипсохромный сдвиг по сравнению со спектрами в чистом хлороформе: от $\lambda_{\max} = 590$ до 520 нм. Причем смещение, выраженное в волновых числах, изменяется от $\Delta\nu = 2280$ см⁻¹

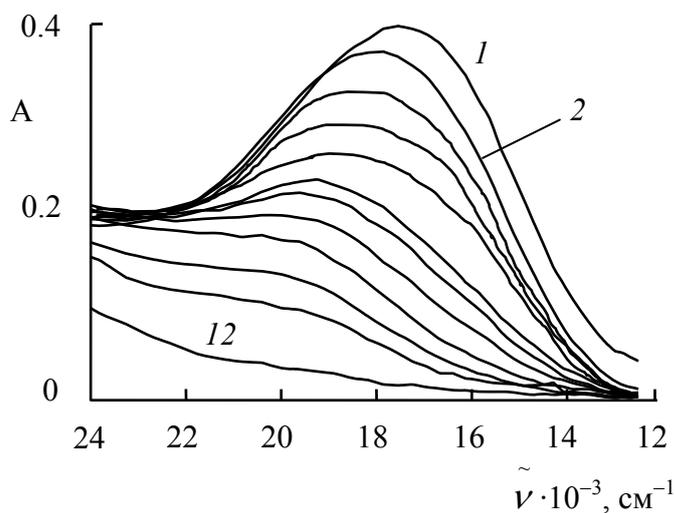


Рисунок 7.2. Спектры соединения I с концентрацией $2.64 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ в ацетоне: 1 – без добавки перхлората *N*-цетилпиридиния; 2 – 12 с добавками перхлората *N*-цетилпиридиния с концентрациями в интервале $1.025 \cdot 10^{-5} - 4.981 \cdot 10^{-2}$ моль·дм $^{-3}$.

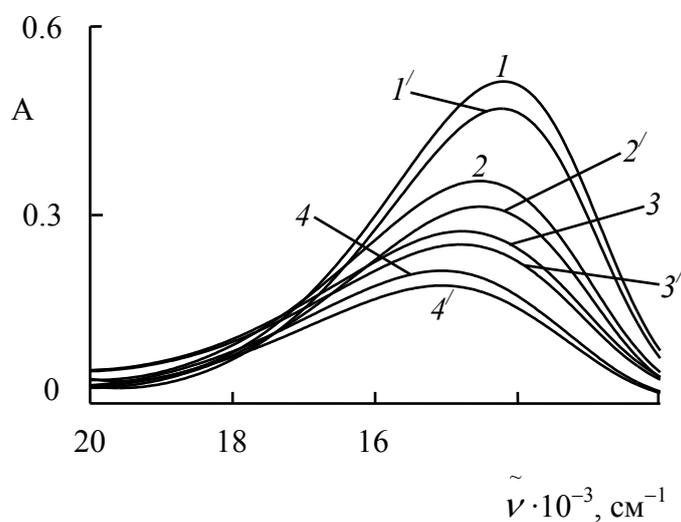


Рисунок 7.3. Спектры соединения II с концентрацией $8.20 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$ в хлороформе: 1 и 1' – без добавок перхлората *N*-цетилпиридиния; 1', 2', 3' и 4' – с добавками воды 0.01 моль·дм $^{-3}$; 2 и 2', 3 и 3', 4 и 4' – с добавками перхлората *N*-цетилпиридиния $9.78 \cdot 10^{-4}$, $1.95 \cdot 10^{-3}$ и $4.90 \cdot 10^{-3}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

для наиболее гидрофильного (соединение I) до $\Delta\nu = 1000 \text{ см}^{-1}$ для наиболее липофильного (соединение III) из красителей. Это свидетельствует о различной глубине погружения бетаинов в «лужи воды».

7.3. Взаимодействия в бензоле и хлорбензоле

В хлорбензоле спектры красителей при введении ЦПП (рисунки 7.5 и В.16, В.17 Приложения) изменяются так же, как и в хлороформе, в том числе и при малых добавках воды. Это позволяет предположить, что в хлорбензоле данный электролит также образует агрегаты наподобие обращенных мицелл. Так, максимум в спектре стандартного бетаина Райхардта смещается от 770 нм в чистом хлорбензоле до 700 нм при содержании ЦПП $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, при резком снижении интенсивности. В бензоле с ЦПП спектральные эффекты усиливаются для всех красителей (рисунки 7.5 и В.18–В.20 Приложения). Для соединений II–IV, VI интенсивность полосы переноса заряда снижается, причем для соединения II в бензоле, наряду со сдвигом максимума от 822 нм до 811 нм, нарастает поглощение в области 625 нм, а для соединения VI в этих условиях возникает интенсивная полоса поглощения, при почти полном исчезновении полосы в области 800 нм. Столь выраженный гипсохромный сдвиг (на 220 нм) очевидно связан с особенностями взаимодействия пяти терминальных групп CF_3 красителя VI с агрегатами ЦПП.

Все опыты проводились при низких концентрациях ЦПП; в бензоле растворимость ЦПП при 298.15 К, оцененная методом изотермического насыщения, оказалась равной $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; в хлорбензоле растворимость ЦПП несколько выше ($2.0 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$), что позволило работать при концентрациях соли до $10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Растворимость ЦТАП и ЦТАБ в бензоле оказалась недостаточной для получения надежной информации. Во всех случаях добавки воды к растворам ЦПП сравнительно мало изменяли спектры.

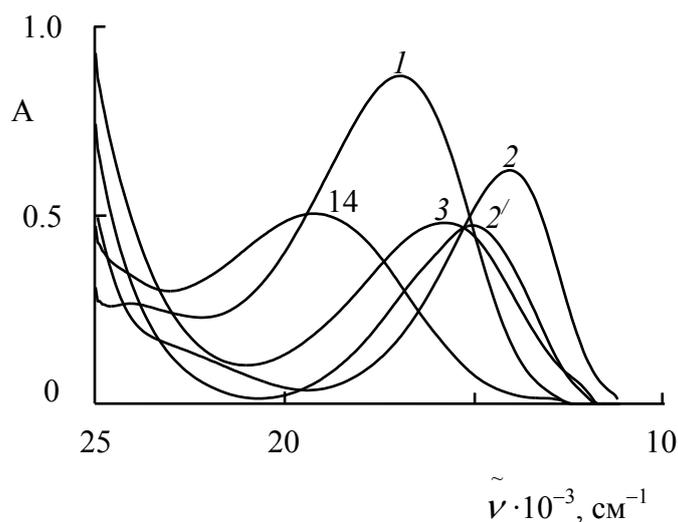


Рисунок 7.4. 1 – Спектр соединения I в хлороформе с концентрацией $1.04 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$; 1' – спектр микроэмульсии в хлороформе на основе ЦТАБ, концентрация ЦТАБ 0.2 моль·дм $^{-3}$, концентрация воды 0.4 моль·дм $^{-3}$. 2 – спектр соединения III в хлороформе с концентрацией $7.60 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$; 2' – спектр микроэмульсии в хлороформе на основе ЦТАБ, концентрация ЦТАБ 0.2 моль·дм $^{-3}$, концентрация воды 0.4 моль·дм $^{-3}$, 3 – спектр микроэмульсии в хлороформе на основе ЦТАБ с соединением V с концентрацией $1.02 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$. Концентрация ЦТАБ 0.2 моль·дм $^{-3}$, концентрация воды 0.4 моль·дм $^{-3}$.

Как известно, в бензоле для многих электролитов характерно образование не только ионных пар, но и более сложных агрегатов, таких, как димеры и тримеры ионных пар, и т.п. [104, 105], вплоть до обращенных мицелл [110]. В этой связи особый интерес представляют сильные изменения спектров бетаинов Райхардта в данном неполярном растворителе в присутствии ЦПП. В некоторых случаях имеет место снижение интенсивности полосы поглощения, а иногда – гипсохромные сдвиги (рисунки 7.6 и В.20 Приложения), свидетельствующие о достаточно полярном микроокружении данных индикаторов, которым свойственна отрицательная сольватохромия.

При добавках БПП к раствору соединения II в бензоле изменения спектров гораздо слабее (рисунок В.21 Приложения). Вероятно, для данного электролита с короткоцепочечным катионом агрегация не столь явно выражена, как в случае ЦПП. Для выяснения характера агрегации нами были исследованы растворы ЦПП в бензоле ($1.0 \cdot 10^{-4}$ и $5.0 \cdot 10^{-5}$ моль·дм⁻³) и хлорбензоле ($4.5 \cdot 10^{-4}$, $6.7 \cdot 10^{-4}$, $8.0 \cdot 10^{-4}$ и $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³) методом динамического рассеяния света. На рисунке 7.7 представлены типичные данные.

В более разбавленных растворах преобладают частицы со средним диаметром 16–18 нм, в то время как в более концентрированных появляются еще более крупные частицы с диаметром в среднем 38–44 нм. Все системы, безусловно, полидисперсны, что согласуется со значительными размерами частиц; последние, по-видимому, правильнее рассматривать как зародыши частиц твердой фазы соли [103], а не как обычные обращенные мицеллы коллоидных электролитов в неполярных средах. Указанные размеры коллоидных частиц были подтверждены при помощи просвечивающей электронной микроскопии, которая также показала отсутствие явно выраженной анизометричности агрегатов. На рисунке 7.8 представлены типичные микрографические данные.

Очевидно, коллоидные частицы, полученные в ходе настоящей работы, заметно крупнее описанных в литературе агрегатов катионов $(C_{18}H_{37})_2N(CH_3)_2^+$ с объемистыми анионами, такими, например, как $B(C_6H_5)_4^-$ [106]. Впрочем, в

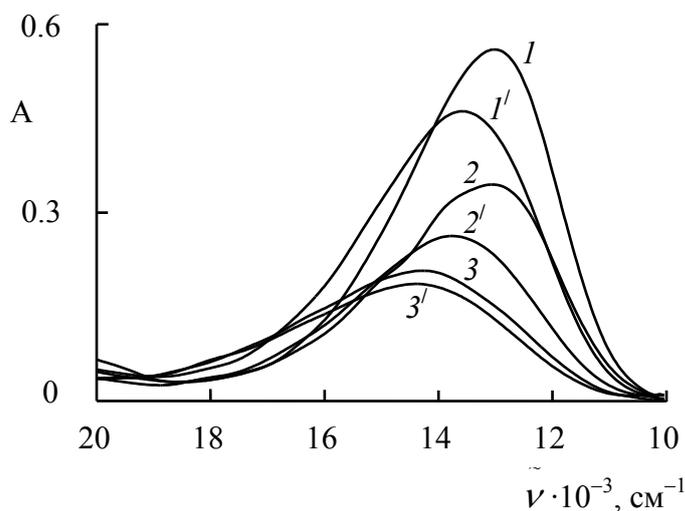


Рисунок 7.5. Спектры соединения II в хлорбензоле с концентрацией $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$: 1 и 1' – без добавок перхлората *N*-цетилпиридиния; 1', 2' и 3' – с добавками воды 0.01 моль·дм $^{-3}$; 2 и 2', 3 и 3' – с добавками перхлората *N*-цетилпиридиния $1.00 \cdot 10^{-4}$ и $2.00 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

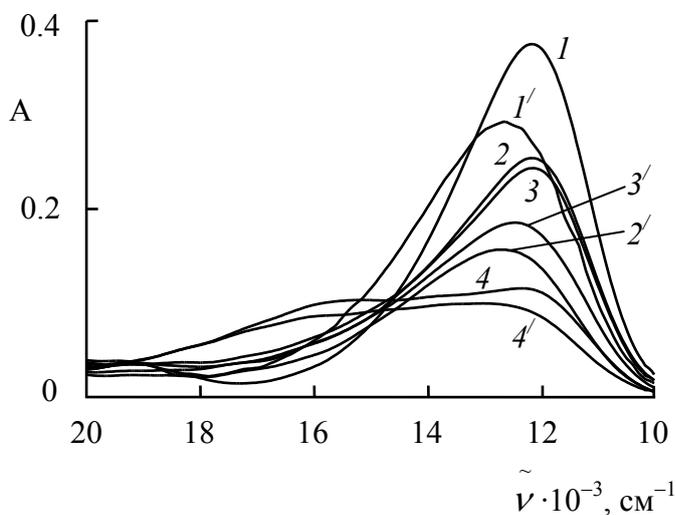


Рисунок 7.6. Спектры соединения II в бензоле с концентрацией $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$: 1 и 1' – без добавок перхлората *N*-цетилпиридиния; 1', 2', 3' и 4' – с добавками воды 0.01 моль·дм $^{-3}$; 2 и 2', 3 и 3', 4 и 4' – с добавками перхлората *N*-цетилпиридиния $2.50 \cdot 10^{-5}$, $5 \cdot 10^{-5}$ и $1.25 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

цитированной работе не использовался метод динамического рассеяния света, и не исключено, что он указал бы на существование в бензоле и более крупных частиц.

В заключение нужно отметить, что концентрации столь крупных агрегатов в растворе малы и заметно ниже концентрации самих бетаинов. Ранее нами было показано, что в самых разнообразных прямых микроэмульсиях на основе ПАВ не достигается значения E_T^N ниже 0.4, а для случая катионных ПАВ составляет 0.708 [A4]. В обращенных микроэмульсиях на основе катионных ПАВ при условии полного связывания стандартного бетаина II малыми (с линейными размерами порядка нескольких нанометров) каплями значения E_T^N даже выше [70, 79]. Так, значение $E_T^N = 0.642$ было получено в обращенной микроэмульсии «вода–бромид ди-*n*-тетрадецилдиметиламмония–*n*-октан» при $W = 20$ [70]. В системе «вода–бромид ди-*n*-тетрадецилдиметиламмония–*n*-тетрадекан» при $W = 54, 62$ и 70 [79] $E_T^N = 0.628–0.576$. В наших опытах не получено значение выше $E_T^N = 0.46$, и то если выбрать наиболее низкое значение $\lambda_{\max} = 625$ нм в бензоле (рисунок 7.5).

Очевидно, исследованные нами ассоциаты перхлоратов имеют иную природу, нежели частицы дисперсной фазы в традиционных обращенных микроэмульсиях. Это согласуется с гораздо более крупным размером частиц и недостаточным количеством молекул воды в системах.

Результаты раздела 7 опубликованы в работах [A4, A9, A19, A22].

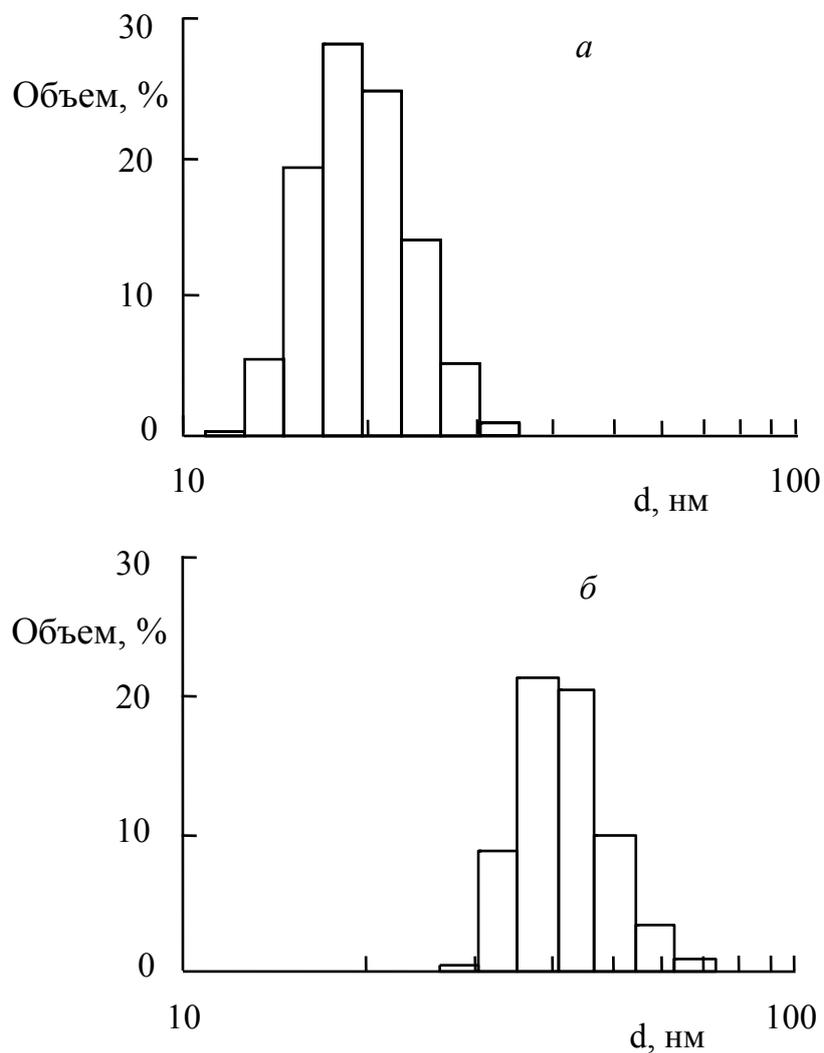


Рисунок 7.7. Распределение объема дисперсной фазы по размерам частиц по данным динамического рассеяния света. *a* – ЦПП в хлорбензоле ($6.7 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³), *б* – ЦПП в бензоле ($1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³).

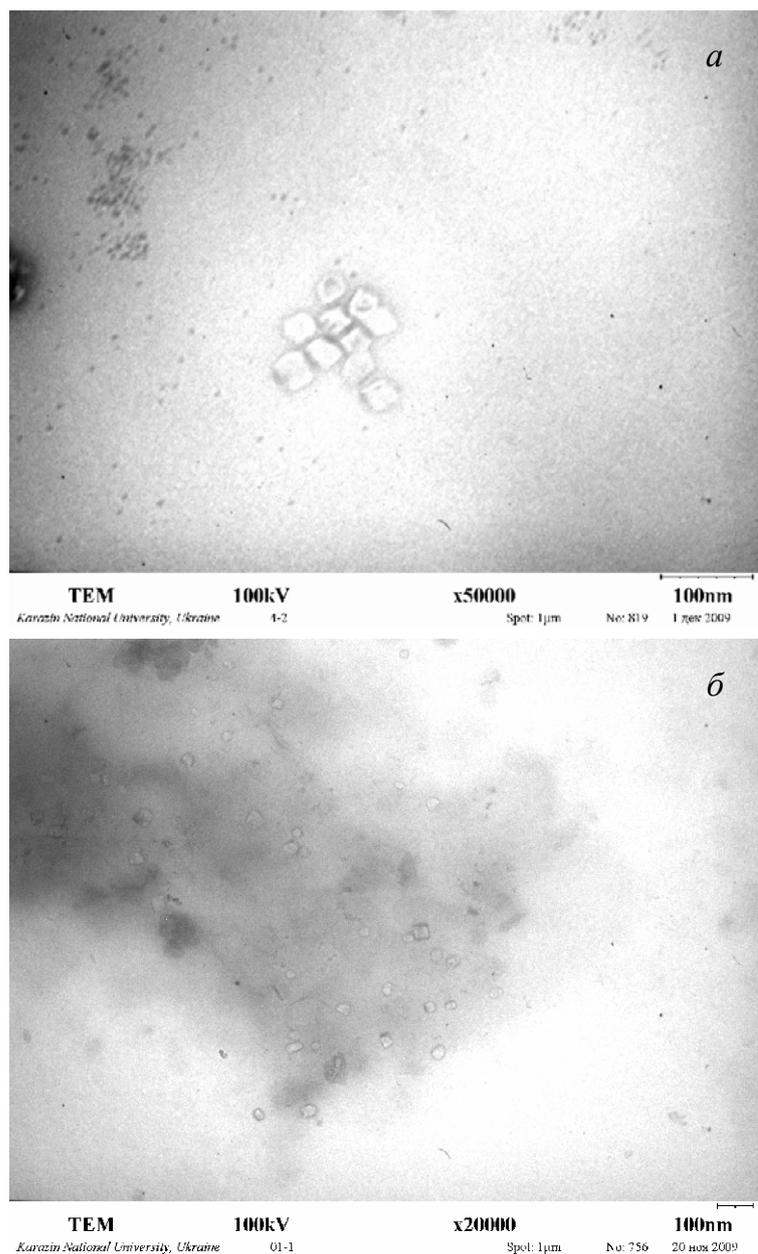


Рисунок 7.8. Электронная микрография. *а* – ЦПП в бензоле (10^{-4} моль·дм $^{-3}$),
б – ЦПП в хлорбензоле (10^{-3} моль·дм $^{-3}$).

7.4. Краткий обзор состояния электролитов с дифильными органическими катионами в растворителях различной природы

Таким образом, нами рассмотрено поведение солей с дифильными катионами цетилтриметиламмонием и *N*-цетилпиридинием в растворителях самой различной природы, от воды до бензола. Ниже в сжатой форме приводятся некоторые обобщения.

В воде ($\varepsilon_r = 78.4$ при 298 К) **в присутствии однозарядных органических анионов** *n*-гептаноата, салицилата, тозилата и *n*-нитробензоата наблюдается резкое увеличение вязкости, что, как известно, обусловлено анизометрией мицелл. Полученные в диссертации данные подтверждают и расширяют эти представления. Введение неполярного растворителя, солюбилизированного мицеллами ПАВ, отчасти снижает вязкость вследствие уменьшения мицелл.

Напротив, **более гидрофобные сферические (или псевдосферические) анионы**, такие, как тетрафенилборат и перхлорат, вызывают **в водных растворах** образование малорастворимых ассоциатов в форме гидрофобных суспензий, коагулирующих под действием электролитов.

Малая растворимость перхлоратов исследуемых дифильных поверхностно-активных катионов позволяет избежать мицеллообразования, так как осаждение солей преобладает над мицеллообразованием ПАВ с участием ионов ClO_4^- в качестве противоионов. В результате создается возможность исследования термодинамики растворения и сольватации ПАВ в водно-органических смешанных растворителях, в отсутствие мицеллообразования. Исследование было проведено прежде всего **в системе вода–пропанол-2** на всем интервале составов и при $278 \leq T \leq 308$ К (значения ε_r варьируют от 16.7 до 85.76). Исследованы также смеси **вода–метанол** (ε_r от 32.66 до 78.4), **вода–ацетон** (ε_r от 42.8 до 85.76) и **вода–уксусная кислота** (ε_r от 6.2 до 78.4).

В этих системах данные электролиты существуют главным образом в виде свободных ионов и (при высоком содержании органического компонента) отчасти в виде ионных пар (двойников) даже в насыщенных растворах, что подтверждено в

результате кондуктометрических исследований. Исключение составляет уксусная кислота, где свободные ионы присутствуют в крайне незначительных количествах.

4-Метилпентанон-2 (*метилизобутилкетон*; $\epsilon_r = 12.92$ при 298 К) представляет собой растворитель, в котором доля ионных пар уже заметно выше, но ионные тройники еще не наблюдаются в исследованном интервале концентраций. Эти заключения сделаны на основании данных о двенадцати перхлоратах и двух пикратах четвертичных аммониевых ионов, причем обнаружена интересная закономерность: подвижность катионов не только уменьшается с увеличением их размеров, что общеизвестно, но и совпадает для симметричных и асимметричных катионов при условии совпадения их ван-дер-ваальсовских объемов.

В *малополярных растворителях хлороформе* ($\epsilon_r = 4.72$ при 298 К), *хлорбензоле* ($\epsilon_r = 5.62$ при 298 К) и *бензоле* ($\epsilon_r = 2.25$ при 298 К) преобладают крупные, размером до десятков нанометров, агрегаты, образованные перхлоратами и (в хлороформе) бромидами дифильных органических катионов. В присутствии добавок воды вероятно образование микроэмульсий.

7.5. Выводы к разделу 7

1. Незначительность влияния ЦТАП на спектры поглощения бетаиновых красителей в ацетоне обусловлена тем, что электролиты в изученном диапазоне концентраций находятся главным образом в виде свободных ионов и в малой степени в виде ионных пар.

2. Исключение составляют пиридиновые соли, взаимодействие которых с красителем, не содержащим заместителей в *орто*-положении к фенолятной группе, приводит к заметным изменениям в спектрах.

3. В хлороформе, хлорбензоле и бензоле характер изменения спектров красителей в присутствии изученных электролитов согласуется с представлениями об образовании электролитами обращенных мицелл и более крупных агрегатов. Данные по динамическому рассеянию света и электронной микроскопии указывают на образование агрегатов размерами до нескольких десятков нанометров, без явных признаков анизометричности.

ВЫВОДЫ

Выявлены особенности и определены количественные характеристики электролитных систем на основе амфифильных поверхностно-активных катионов в растворителях различной полярности и химической природы.

1. В водных растворах катионных ПАВ принципиальное различие во влиянии симметричных гидрофобных и асимметричных дифильных анионов сводится к образованию легко коагулирующих суспензий в первом случае и структурированных высоковязких систем – во втором.

Растворимость перхлоратов *N*-цетилпиридиния и цетилтриметиламмония в индивидуальных растворителях возрастает в ряду: вода < пропанол-2 < уксусная кислота < этанол < метанол < ацетон.

2. Растворение перхлоратов *N*-цетилпиридиния и цетилтриметиламмония во всем диапазоне соотношений вода–пропанол-2 в интервале температур 278.15–308.15 К носит существенно эндотермический характер. Резкое возрастание растворимости наблюдается при первых добавках спирта к воде, и при всех температурах максимальная растворимость наблюдается вблизи $x_2 = 0.5$.

3. Зависимости значений суммарных стандартных энергий Гиббса переноса $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ перхлоратов двух указанных катионов и тетра-*n*-пентиламмония из воды в неводные растворители от x_2 , полученные с учетом данных о неполной диссоциации этих солей, найденных из кондуктометрических измерений, носят U-образный характер, что объясняется эффектом гетеросольватации ионов.

4. Сравнение $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ для трех солей с одним и тем же анионом позволяет выявить различия в сольватации асимметричного и симметричного катиона, практически равного ван-дер-ваальсовского объема. Лучшая сольватация ионов *N*-цетилпиридиния и цетилтриметиламмония в смешанных растворителях, особенно при $x_2 \leq 0.5$, по сравнению с симметричным катионом тетра-*n*-пентиламмония, обусловлена выраженной амфифильной природой асимметричного катиона.

5. Практически для всех составов системы вода–пропанол-2 при всех

изученных температурах значения $\Sigma\Delta S_{\text{г}}^{\circ} > 0$ и максимально при первых добавках спирта, что подтверждает гидрофобный характер гидратации исследованных солей.

6. Рассчитанные по данным электропроводности в 4-метилпентаноне-2 (298.15 К, $\varepsilon_r = 12.92$) значения предельных молярных проводимостей четырнадцати четвертичных аммониевых и пиридиниевых солей (перхлоратов и пикратов) позволяют сделать вывод о практическом совпадении подвижности симметричных и асимметричных катионов, имеющих одни и те же значения объема катиона.

Зависимость Λ^{∞} от обратного корня кубического ван-дер-ваальсовского объема катиона, близка к линейной вплоть до тетра-*n*-пентиламмония и цетилтриметиламмония, для бóльших катионов (содержащих от 21 до 28 атомов углерода) значения остаются практически постоянными.

7. В то время как в ацетоне перхлораты четвертичных аммониевых катионов, существующие главным образом в виде свободных ионов, незначительно влияют на спектры поглощения бетаиновых индикаторов Райхардта (за исключением пиридиниевых солей и красителя, не содержащего заместителей в *орто*-положении к фенолятной группе), в хлороформе, хлорбензоле и бензоле характер изменения спектров красителей в присутствии изученных электролитов согласуется с представлениями об образовании электролитами обращенных мицелл и более крупных, до нескольких десятков нанометров, агрегатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коллоидные поверхностно-активные вещества / К. Шинода, Т. Накагава, Б. Тамамуси, Т. Исемура. — М. : Мир, 1966. — 320 с.
2. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / А. И. Русанов. — С.-П. : Химия, 1992. — 279 с.
3. Holmberg K. Surfactants and polymers in aqueous solution / K. Holmberg. — Chichester : Wiley, 2003. — 545 p.
4. Surfactants science and technology, retrospects and prospects / ed. L. S. Romsted. — Boca Raton : CRC Press, 2014. — 580 p.
5. Мчедлов-Петросян М. О. Колоїдна хімія / М. О. Мчедлов-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова, О. В. Лебідь. — Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2012. — 500 с.
6. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах / Н. О. Мчедлов-Петросян. — Х. : Из-во ХНУ имени В.Н.Каразина, 2004. — 326 с.
7. Водолазкая Н. А. Кислотно - основные равновесия индикаторных красителей в организованных растворах / Н. А. Водолазкая, Н. О. Мчедлов-Петросян. — Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2014. — 460 с.
8. Mchedlov-Petrossyan N. O. Acid-base equilibrium in aqueous micellar solutions of surfactants / N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. A. Vodolazkaya, N. N. Kamneva // *Micelles. Structural Biochemistry, Formation and Functions and Usage.* — New York: Nova Science Publishers, 2014. — P. 1–72.
9. Reychler A. Beiträge zur kenntnis der Seifen / A. Reychler // *Zeitschrift für Chemie und Industrie Kolloide.* — 1913. — Vol. 12, No. 5. — P. 277–283.
10. McBain J. W. Colloids and their viscosity: Discussion / J. W. McBain // *Trans. Faraday Soc.* — 1913. — Vol. 9. — P. 99–107.
11. Саввин С. Б. Поверхностно-активные вещества / С. Б. Саввин, Р. К. Чернова, С. Н. Штыков. — М. : Наука, 1991. — 186 с.
12. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена / Н. Шенфельд. — М. : Химия, 1982. — 738 с.

13. Кесслер Ю. М. Сольватобные эффекты. Теория, практика, эксперимент / Ю. М. Кесслер, А. Л. Зайцев. — Л. : Химия, 1989. — 312 с.
14. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд. — Л. : Химия, 1988. — 200 с.
15. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества / А. А. Абрамзон, Л. Е. Боброва, Л. П. Зайченко [и др.]. — Л. : Химия, 1984. — 392 с.
16. The chameleon-like nature of zwitterionic micelles: the intrinsic relationship of anion and cation binding in sulfobetaine micelles / J. P. Priebe, M. L. Satnami, D. W. Tondo [et al.] // *J. Phys. Chem. B*. — 2008. — Vol. 112, No. 46. — P. 14373–14378.
17. Robinson B. H. On the concept of driving force applied to micelle and vesicle self-assembly / B. H. Robinson, S. Bucak, A. Fontana // *Langmuir*. — 2000. — Vol. 16, No. 22. — P. 8231–8237.
18. Zana R. Dimeric and oligomeric surfactants. behavior at interfaces and in aqueous solution: A review / R. Zana // *Adv. Colloid Interface Sci.* — 2002. — Vol. 97, No. 1–3. — P. 205–253.
19. Fendler J. H. Potential of membrane-mimetic polymers in membrane technology / J. H. Fendler // *J. Memb.Sci.* — 1987. — Vol. 30, No. 3. — P. 323–346.
20. Шмидт В. С. Эмпирическая зависимость ККМ от параметра гидрофильности анионов катионных ПАВ / В. С. Шмидт, Э. А. Межов, Н. Л. Хананашвили // *Колл. журн.* — 1987. — Т. 49, №. 6. — С. 1202–1203.
21. Kulic J. Stanoveni kriticke micelarni koncentrace kationickych tenzidu a jejího ovlivneni teplotou, iontovon silou a pH / J. Kulic, T. Vitacek // *Vys. Sk. Chemick. Pardubice Sci. Pap.* — 1986. — Vol. 49. — P. 369 — 379.
22. Larsen J. W. Calorimetric and counterion binding studies of the interactions between micelles and ions. Observation of lyotropic series / J. W. Larsen, L. J. Magid // *J. Am. Chem. Soc.* — 1974. — Vol. 96, No. 18. — P. 5774–5782.
23. Сердюк А. И. Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ / А. И. Сердюк, Р. В. Кучер. — М. : Наука, 1981. — 354 с.
24. Rheological properties of semidilute and concentrated aqueous solutions of cetyltrimethylammonium bromide in the presence of potassium bromide / F. Kern, P.

- Lemarchal, S. J. Candau, M. E. Cates // *Langmuir*. — 1992. — Vol. 8, No. 2. — P. 437–440.
25. Rheological behaviour of wormlike micelles: effect of salt content / S. J. Candau, A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern // *J. Phys. IV Coll.* — 1993. — Vol. 3. — P. 197–209.
26. Magid L. J. The surfactant - polyelectrolyte analogy / L. J. Magid // *J. Phys. Chem. B.* — 1998. — Vol. 102, No. 21. — P. 4064–4074.
27. Effect of variations in counterion to surfactant ratio on rheology and microstructures of drag reducing cationic surfactant systems / B. Lu, Y. Zheng, H. T. Davis [et al.] // *Rheol. Acta.* — 1998. — Vol. 37, No. 6. — P. 528–548.
28. Berr S. Effect of counterion on the size and charge of alkyltrimethylammonium halide micelles as a function of chain length and concentration as determined by small-angle neutron scattering / S. Berr, R. R. M. Jones, J. S. Johnson // *J. Phys. Chem.* — 1992. — Vol. 96, No. 13. — P. 5611–5614.
29. Enormously elongated cationic surfactant micelle formed in CTAB-aromatic additive systems / T. Shikata, Y. Sakaiguchi, H. Uragami [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* — 1987. — Vol. 119, No. 1. — P. 291–293.
30. Heindl A. Effect of aromatic solubilisates on the shape of CTABr micelles / A. Heindl, J. Stnad, H.-H. Kohler // *J. Phys. Chem.* — 1993. — Vol. 97, No. 3. — P. 742–746.
31. Ness J. N. Direct electron microscopical observation of rod-like micelles of cetyltrimethylammonium bromide in aqueous sodium bromide solution / J. N. Ness, D. K. Moth // *J. Colloid Interface Sci.* — 1988. — Vol. 123, No. 2. — P. 546–547.
32. Shikata T. Micelle formation of detergent in aqueous media. 4. Electrostatic features and phase behavior of cetyltrimethylammonium bromide: Salicylic acid micellar solutions / T. Shikata, H. Hirata, T. Kotaka // *J. Phys. Chem.* — 1990. — Vol. 94, No. 9. — P. 3702–3706.
33. Effects of some anions of the Hofmeister series on the rheology of cetyltrimethylammonium-salicylate wormlike micelles / M. I. Alkschbirs, A. M. Percebom, W. Loh [et al.] // *Colloids Surf. A.* — 2015. — Vol. 470. — P. 1–7.
34. Gamboa C. High viscosities of cationic and anionic micellar solutions in the presence of added salts / C. Gamboa, L. Sepúlveda // *J. Colloid Interface Sci.* — 1986. — Vol.

113, No. 2. — P. 566–576.

35. Взаимосвязь между реологическими свойствами мицеллярных растворов и поведением кислотно-основных и сольватохромных индикаторов. система $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3^+ - C_7H_7SO_3^-$ / А. В. Тимий, Н. О. Мchedlov-Петросян, Е. Н. Глазкова [и др.] // Вестн. Харьк. ун-та. — 1998. — Т. 420, № 2. — С. 235–243.
36. Entangled versus multiconnected network of wormlike micelles / A. Khatory, F. Kern, F. Lequeux [et al.] // Langmuir. — 1993. — Vol. 9, No. 4. — P. 933–939.
37. Mchedlov-Petrossyan N. O. Unusual findings on studying surfactant solutions: displacing solvatochromic pyridinium N-phenolate towards outlying areas of rod-like micelles? / N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. A. Vodolazkaya, C. Reichardt // Colloids Surf. A. — 2002. — Vol. 205, No. 3. — P. 215–229.
38. Counterion-induced transformations of cationic surfactant micelles studied by using the displacing effect of solvatochromic pyridinium N -phenolate betaine dyes / N. O. Mchedlov-Petrossyan, N. A. Vodolazkaya, A. A. Kornienko [et al.] // Langmuir. — 2005. — Vol. 21, No. 16. — P. 7090–7096.
39. Barnes H. A. A comparison of the rheology of two polymeric and two micellar systems. Part I : Characterization and model-fitting / H. A. Barnes, A. R. Eastwood, B. Yates // Rheol. Acta. — 1975. — Vol. 14, No. 1. — P. 53–60.
40. Балакина Т. Д. Влияние природы противоиона на мицеллообразующую способность катионных ПАВ / Т. Д. Балакина // Колл. журн. — 1985. — Т. 67, № 2. — С. 388–391.
41. Cross J. T. The identification and determination of cationic surface-active agents with sodium tetraphenylboron / J. T. Cross // Analyst. — 1965. — Vol. 90, No. 1071. — P. 315–324.
42. Gamboa C. Behavior of low-solubility detergents / C. Gamboa, H. Rios, R. Barraza, P. Sanhueza // J. Colloid Interface Sci. — 1992. — Vol. 152, No. 1. — P. 230–236.
43. Куличенко С. А. Агрегация ионных ассоциатов анионных и катионных ПАВ в водных растворах / С. А. Куличенко, Е. Г. Максимюк, В. В. Сухан // Изв. вузов. Сер. хим. и хим. технол. — 1994. — Т. 37, № 3. — С. 55–60.
44. Vavrouch Z. Stanoveni aniontovych tenzidu ve vodach metodu dvoufaznove titrace /

- Z. Vavrouch, V. Kuban // *Chemické Listy*. — 1984. — Vol. 78, No. 6. — P. 561–586.
45. A new and rapid method for preparing long-chain alkyltrimethylammonium salts with a variety of counterions / L. Sepúlveda, W. Cabrera, C. Gamboa, M. Meyer // *J. Colloid Interface Sci.* — 1987. — Vol. 117, No. 2. — P. 460–463.
46. Микроэмульсии: структура и динамика / под ред. С.Е. Фриберга, П. Ботореля — М. : Мир, 1990. — 320 с.
47. Ahmad S. I. Microemulsions and phase equilibria. Mechanism of the formation of so-called microemulsions studied in connection with phase diagram / S. I. Ahmad, K. Shinoda, S. Friberg // *J. Colloid Interface Sci.* — 1974. — Vol. 47, No. 1. — P. 32–37.
48. Mackay R. A. Chemical reaction in microemulsions / R. A. Mackay // *Adv. Colloid Interface Sci.* — 1981. — Vol. 15, No. 2. — P. 131–156.
49. Letts K. Reactions in microemulsions. I. Metal ion incorporation by tetraphenylporphine / K. Letts, R. A. Mackay // *Inorg. Chem.* — 1975. — Vol. 14, No. 12. — P. 2990–2993.
50. Hermansky C. Light scattering measurements in nonionic microemulsions / C. Hermansky, R. A. Mackay // *J. Colloid Interface Sci.* — 1980. — Vol. 73, No. 2. — P. 324–331.
51. Berthod A. Measures de pH dans un systeme de microemulsions / A. Berthod, G. Saliba // *Analisis*. — 1986. — Vol. 14, No. 8. — P. 414–420.
52. Lekkerkerker H. N. W. Phase behavior of ionic microemulsions / H. N. W. Lekkerkerker, W. K. Kegel, J. T. G. Overbeek // *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* — 1996. — Vol. 100, No. 3. — P. 206–217.
53. Лебедев В. В. Динамика мицелл и везикул / В. В. Лебедев, А. Р. Муратов // *Журн. теор. и эксп. физики*. — 1989. — Т. 95, №. 5. — С. 1751–1772.
54. Silber J. J. Interactions of small molecules with reverse micelles / J. J. Silber, A. Biasutti, E. Abuin, E. Lissi // *Adv. Colloid Interface Sci.* — 1999. — Vol. 82, No. 1. — P. 189–252.
55. Melo E. P. Reverse micelles and protein biotechnology / E. P. Melo, M. R. Aires-Barros, J. M. S. Cabral // *Biotechnol. Annu. Rev.* — 2001. — Vol. 7. — P. 87–129.

56. Turco Liveri V. Reversed micelles as nanometer-size solvent media / V. Turco Liveri // *Nano-Surface Chemistry*. — New York – Basel : Marcel Dekker, Inc., 2001. — P. 473–504.
57. Nonaqueous polar solvents in reverse micelle systems / N. M. Correa, J. J. Silber, R. E. Riter, N. E. Levinger // *Chem. Rev.* — 2012. — Vol. 112, No. 8. — P. 4569–4602.
58. El Seoud O. A. Effects of organized surfactant assemblies on acid-base equilibria / O. A. El Seoud // *Adv. Colloid Interface Sci.* — 1989. — Vol. 30. — P. 1–30.
59. El Seoud O. A. Acid-base indicator equilibria in the presence of cationic reversed micelles in chloroform / O. A. El Seoud, R. C. Vieira, A. M. Chinelatto // *J. Chem. Res. Syn.* — 1984. — Vol. 3. — P. 80–81.
60. Halliday N. A. Detection of pH in microemulsions, without a probe molecule, using magnetic resonance / N. A. Halliday, A. C. Peet, M. M. Britton // *J. Phys. Chem. B.* — 2010. — Vol. 114, No. 43. — P. 13745–13751.
61. Hasanin T. H. A. Acid-base behavior of Rhodamine B in a reversed micellar medium of cetyltrimethylammonium chloride in 1-hexanol-cyclohexane/water. / T. H. A. Hasanin, S. Tsukahara, T. Fujiwara // *Anal. Sci.* — 2010. — Vol. 26, No. 12. — P. 1247–1254.
62. Great enhancement in the oxidation ability of dilute nitric acid in nanoscale water-droplets of reverse micelle systems / M. Hojo, T. Ueda, C. Daike [et al.] // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* — 2006. — Vol. 79, No. 8. — P. 1215–1222.
63. Effect of the interface on the photophysics of Eosin-Y in reverse micelles / E. M. Arbeloa, G. V. Porcal, S. G. Bertolotti, C. M. Previtali // *J. Photochem. Photobiol. A.* — 2013. — Vol. 252. — P. 31–36.
64. Eastoe J. Small-angle neutron scattering from dilute didodecyldimethylammonium bromide water-in-oil microemulsions. Evidence for polymer-like aggregates / J. Eastoe // *Langmuir*. — 2002. — Vol. 8, No. 6. — P. 1503–1506.
65. Eastoe J. Water-induced structural-changes within the L(2) phase of didodecyldimethylammonium bromide-cyclohexane-water systems / J. Eastoe, R. K. Heenan // *J. Chem. Soc.-Faraday Trans.* — 1994. — Vol. 90, No. 3. — P. 487–492.
66. Conjugation of biomolecules with luminophore-doped silica nanoparticles for

photostable biomarkers / S. Santra, P. Zhang, K. Wang [et al.] // *Anal. Chem.* — 2001. — Vol. 73, No. 20. — P. 4988–4993.

67. Исаенко Ю. В. Кислотность, сольватация и сольватохромия в микроэмульсиях : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Ю. В. Исаенко. — Х., 2004. — 277 с.
68. Саламанова Н. В. Дифференцирование кислотных свойств и солевые эффекты в прямых и обращенных микроэмульсиях : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Н. В. Саламанова. — Х., 2006. — 161 с.
69. Клещевникова Ю. А. Протолитические равновесия ксантеновых красителей в прямой и обращенной микроэмульсиях : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Ю. А. Клещевникова. — Х., 2010. — 180 с.
70. Камнева Н. Н. Особенности протолитических равновесий на поверхности катионных наночастиц в гидрофильных и гидрофобных дисперсиях : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Н. Н. Камнева. — Х., 2016. — 299 с.
71. Reichardt C. Solvents and solvent effects in organic chemistry / C. Reichardt, T. Welton. — Weinheim : Wiley-VCH, 2011. — 692 p.
72. Muller P. Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC recommendations 1994) / P. Muller // *Pure Appl. Chem.* — 1994. — Vol. 66, No. 5. — P. 1077–1184.
73. Über Pyridinium-N-phenol-betaine und ihre Verwendung zur Charakterisierung der Polarität von Lösungsmitteln / K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann // *Justus Liebigs Ann. Chem.* — 1963. — Vol. 661, No. 1. — P. 1–37.
74. Machado V. G. Pyridinium N-phenolate betaine dyes. / V. G. Machado, R. I. Stock, C. Reichardt // *Chem. Rev.* — 2014. — Vol. 114, No. 20. — P. 10429–10475.
75. Mchedlov-Petrossyan N. O. Protolytic equilibrium in lyophilic nanosized dispersions: Differentiating influence of the pseudophase and salt effects / N. O. Mchedlov-Petrossyan // *Pure Appl. Chem.* — 2008. — Vol. 80, No. 7. — P. 1459–1510.
76. Tada E. B. Solvatochromism in cationic micellar solutions: Effects of the molecular structures of the solvatochromic probe and the surfactant headgroup / E. B. Tada, L. P. Novaki, O. A. El Seoud // *Langmuir.* — 2001. — Vol. 17, No. 3. — P. 652–658.
77. Plieninger P. Eine ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung zur Einlagerung von

- Pyridinium-N-phenoxidbetainen in micellen / P. Plieninger, H. Baumgärtel // *Liebigs Ann. Chem.* — 1983. — No. 5. — P. 860–875.
78. Mente S. R. Computer simulations of the solvatochromism of betaine-30 / S. R. Mente, M. Maroncelli // *J. Phys. Chem. B.* — 1999. — Vol. 103, No. 36. — P. 7704–7719.
79. E_T(30) as a probe for the interfacial microenvironment of water-in-oil microemulsions / M. B. Lay, C. J. Drummond, P. J. Thistlethwaite, F. Grieser // *J. Colloid Interface Sci.* — 1989. — Vol. 128, No. 2. — P. 602–604.
80. Skrzecz A. Solubility data in physicochemical data collections and data banks / A. Skrzecz // *Pure Appl. Chem.* — 1997. — Vol. 69, No. 5. — P. 943–950.
81. Yalkowsky S. H. Handbook of aqueous solubility data / S. H. Yalkowsky, Y. He, P. Jain. — [2-nd ed.]. — Boca Raton : CRC Press, 2010. — 1620 p.
82. Кумок В. Н. Произведения растворимости / В. Н. Кумок, О. М. Кулешова, Л. А. Карабин. — Новосибирск : Наука, 1983. — 267 с.
83. Lange's handbook of chemistry / ed. J. A. Dean. — McGraw-Hill, 1998. — 1424 p.
84. Mosseri S. The measurement of the solubility of electrolytes in water—miscible organic solvent mixture by using the “solventing out” process / S. Mosseri, Z. B. Alfassi // *Chem. Eng. Sci.* — 1985. — Vol. 40, No. 9. — P. 1695–1701.
85. Fernandez-Prini R. Evaluation of the solubility of electrolytes from conductivity measurements / R. Fernandez-Prini, J.-C. Justice // *Pure Appl. Chem.* — 1984. — Vol. 56, No. 4. — P. 541–547.
86. Янсон Э. Применение тетрафенилборнатрия в количественном анализе / Э. Янсон, А. Иевиньш, Э. Гудриниеце // *Latv. valsts universitates zinatniskie raksti. Kimijas fakultate IV.* — 1957. — Т. XIV. — С. 9–16.
87. Vaczuk R. J. Conductometric titration of perchlorate with tetraphenylarsonium chloride / R. J. Vaczuk, W. T. Bolleter // *Anal. Chem.* — 1967. — Vol. 39, No. 1. — P. 93–95.
88. Vytr̃as K. Determination of some ampholytic and cationic surfactants by potentiometric titrations based on ion-pair formation / K. Vytr̃as, J. Kalous, J. Symerský // *Anal. Chim. Acta.* — 1985. — Vol. 177. — P. 219–223.
89. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов / Н. А. Измайлов. — Х. : Изд-во ХГУ,

1959. — 957 с.

90. Мищенко К. П. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов / К. П. Мищенко, Г. М. Полторацкий. — Л.: Химия, 1976. — 328 с.
91. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах / Г. А. Крестов. — Л.: Химия, 1973. — 304 с.
92. Фиалков Ю. Я. Физическая химия неводных растворов / Ю. Я. Фиалков, А. Н. Житомирский, Ю. А. Тарасенко. — Л.: Химия, 1973. — 376 с.
93. Solubilities and dissolution states of a series of symmetrical tetraalkylammonium salts in water / H. Nakayama, H. Kuwata, N. Yamamoto [et al.] // Bull. Soc. Jpn. — 1989. — Vol. 62, No. 4. — P. 985–992.
94. Standard Gibbs energies of transfer of potassium tetraphenylborate from water to (water+*t*-butyl alcohol) mixtures and the primary medium effect / W. Xiaoling, Z. Lizhuang, Z. Pijian [et al.] // J. Chem. Thermodyn. — 1999. — Vol. 31, No. 12. — P. 1609–1616.
95. Popovych O. Estimation of medium effects for single ions and their role in the interpretation of nonaqueous pH / O. Popovych // Anal. Chem. — 1966. — Vol. 38, No. 4. — P. 558–563.
96. Popovych O. Medium effects for single ions in acetonitrile and ethanol-water solvents based on reference-electrolyte assumption / O. Popovych, A. Gibofsky, D. H. Berne // Anal. Chem. — 1972. — Vol. 44, No. 4. — P. 811–817.
97. Goldberg S. Estimation of transfer activity coefficients for single ions between dipolar aprotic solvents from the e.m.f. of cells with liquid junction / S. Goldberg, O. Popovych // Austr. J. Chem. — 1983. — Vol. 36, No. 9. — P. 1767–1778.
98. Popovych O. Transfer activity coefficients of ions in methanol-water solvents based on the tetraphenylborate assumption / O. Popovych // J. Phys. Chem. — 1984. — Vol. 88, No. 18. — P. 4167–4170.
99. Marcus Y. Ion pairing / Y. Marcus, G. Hefter // Chem. Rev. — 2006. — Vol. 106, No. 11. — P. 4585–4621.
100. Измайлов Н. А. Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. (сообщ. VII). Исследование растворимости AgCl и CsCl в спиртах,

кетонах и смешанных растворителях методом радиоактивных индикаторов / Н. А. Измайлов, В. С. Черный // Журн. физ. хим. — 1960. — Т. 34, № 1. — С. 127–134.

101. Измайлов Н. А. Термодинамические свойства электролитов в неводных растворах. (сообщ. VIII). растворимость и свободная энергия переноса ионов в неводных растворителях / Н. А. Измайлов, В. С. Черный // Журн. физ. хим. — 1960. — Т. 34, № 2. — С. 319–326.
102. Popovych O. Transfer activity coefficients (medium effects) / O. Popovych // Treatise on Analytical Chemistry: Theory and practice / I. M. Kolthoff, P. J. Elving. — Wiley, 1978. — P. 711–771.
103. Фиалков Ю. Я. Растворитель, как средство управления химическим процессом / Ю. Я. Фиалков. — Л. : Химия, 1990. — 240 с.
104. Copenhafer D. T. Properties of electrolytic solutions. LIII. molecular weight of salts in benzene by the cryoscopic method / D. T. Copenhafer, C. A. Kraus // J. Am. Chem. Soc. — 1951. — Vol. 73, No. 10. — P. 4557–4561.
105. Danesi P. R. Vapor-pressure lowering and light scattering in benzene solutions of alkylammonium salts / P. R. Danesi, M. Magini, G. Scibona // J. Phys. Chem. — 1968. — Vol. 72, No. 10. — P. 3437–3439.
106. Anion-dependent tendency of di-long-chain quaternary ammonium salts to form ion quadruples and higher aggregates in benzene / L. Rocchigiani, G. Bellachioma, G. Ciancaleoni [et al.] // ChemPhysChem. — 2010. — Vol. 11, No. 15. — P. 3243–3254.
107. Czapkiewicz J. Aggregation of homologous alkyltrimethylammonium thiocyanates and chlorides in chloroform / J. Czapkiewicz, I. Maciejowska // Colloids Surf. — 1992. — Vol. 63, No. 3–4. — P. 323–328.
108. Czapkiewicz J. Aggregation of homologous N-alkylpyridinium halides and of methylcollidinium bromide in chloroform / J. Czapkiewicz // Colloids Surf. — 1992. — Vol. 64, No. 2. — P. 161–165.
109. Czapkiewicz J. Cation structure effect on aggregation of long-chain quaternary ammonium bromides in chloroform / J. Czapkiewicz // J. Colloid Interface Sci. — 1985. — Vol. 104, No. 2. — P. 370–374.

110. Иванов И. М. Ассоциация и мицеллообразование солей четвертичных аммониевых оснований в экстракционных системах / И. М. Иванов, В. П. Зайцев, Е. К. Батищева // Изв. Сиб. отд. АН СССР. — 1986. — №. 1–2. — С. 16–24.
111. Muller N. Attempt at a unified interpretation of the self-association of 1-1 ionic surfactants in solvents of low dielectric constant / N. Muller // J. Colloid Interface Sci. — 1978. — Vol. 63, No. 2. — P. 383–393.
112. Deno N. C. Solubilities of organic salts in hydrocarbons / N. C. Deno, H. E. Berkheimer // J. Org. Chem. — 1963. — Vol. 28, No. 8. — P. 2143–2144.
113. Киреев А. А. Растворимость и сольватация перхлората калия в водно – спиртовых растворителях / А. А. Киреев, Э. П. Халанская, О. Е. Гончаренко, В. Д. Безуглый // Журн. общ. хим. — 1990. — Т. 60, №. 7. — С. 1475–1480.
114. Безуглый В. Д. Растворимость и сольватация перхлоратов щелочных металлов, тетраметил- и тетраэтиламмония в смесях вода – диполярный апротонный растворитель / В. Д. Безуглый, А. А. Киреев, Т. Г. Пак // Вестн. науки техн. — 1997. — Т. 1. — С. 56—61.
115. Киреев А. А. Растворимость и сольватация перхлоратов щелочных металлов, тетраметил- и тетраэтиламмония в водно – кетоновых растворителях / А. А. Киреев, Т. Г. Пак, В. Д. Безуглый // Журн. неорг. хим. — 1998. — Т. 43, №. 10. — С. 1618–1622.
116. Киреев А. А. Растворимость и стандартные энергии Гиббса переноса перхлоратов щелочных металлов, тетраметил- и тетраэтиламмония из воды в водно – ацетоновые растворители / А. А. Киреев, Т. Г. Пак, В. Д. Безуглый // Журн. общ. хим. — 1997. — Т. 67, №. 4. — С. 575–578.
117. Пак Т. Г. Растворимость и стандартные энергии Гиббса переноса перхлоратов щелочных металлов, тетраметил- и тетраэтиламмония из воды в водно – ацетонитрильные растворители / Т. Г. Пак, А. А. Киреев, П. В. Ефимов, В. Д. Безуглый // Журн. общ. хим. — 2000. — Т. 70, №. 4. — С. 543–547.
118. Пак Т. Г. Растворимость и сольватация перхлоратов щелочных металлов и тетраалкиламмония в смешанных растворителях вода–диполярный апротонный

растворитель : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04/ Т. Г. Пак. — Х., 1999 — 146 с.

119. De Ligny C. L. Solubilities of some alkali and tetraalkylammonium perchlorates in mixtures of water with methanol, ethanol, dioxane, acetone and acetic acid, and differences between the standard chemical potentials of these salts in their solutions in water and in the mixed or nonaqueous solvents, at 25°C / C. L. De Ligny, D. Bax, M. Alfenaar, M. G. L. Elferink // *Rec.Trav.Chim.Pays Bas.* — 1969. — Vol. 88. — P. 1183–1200.
120. Mukhayer G. I. Interactions between large organic ions of opposite charge: III. The effect of molecular structure on the interaction between sodium alkyl sulfates and phosphonium salts. The alkyl chain / G. I. Mukhayer, S. S. Davis // *J. Colloid Interface Sci.* — 1977. — Vol. 59, No. 2. — P. 350–359.
121. Миргород Ю. А. Разделение энергии Гиббса на электростатическую и гидрофобную составляющие по температурной зависимости термодинамической константы образования соединения / Ю. А. Миргород, А. И. Чепенко // *Докл. АН УССР.* — 1981. — № 2. — С. 62–65.
122. Миргород Ю. А. Кооперативный эффект при взаимодействии двух органических ионов с противоположными зарядами / Ю. А. Миргород, А. И. Чепенко // *Колл. журн.* — 1980. — Т. 42, №. 6. — С. 1186–1188.
123. Миргород Ю. А. Термодинамика взаимодействия тетрабутиламмонийбромида с додецилсульфатом натрия в воде / Ю. А. Миргород, Н. В. Ярош // *Укр. хим. журн.* — 1994. — Т. 60, № 5–6. — С. 394–398.
124. Фиалков Ю. Я. Расчет термодинамических характеристик процесса растворения в бинарных растворителях / Ю. Я. Фиалков // *Укр. хим. журн.* — 2002. — Т. 68, №. 1. — С. 17–19.
125. Abu-Hamdiyyah M. Strengthening of hydrophobic bonding and the increase in the degree of ionization of sodium lauryl sulfate micelles by amphiphiles and the micelle-water distribution coefficient / M. Abu-Hamdiyyah, C. M. El-Danab // *J. Phys. Chem.* — 1983. — Vol. 87, No. 26. — P. 5443–5448.
126. Abu-Hamdiyyah M. Strengthening of hydrophobic bonding and the increase in the degree of micellar ionization by amphiphiles and the micelle-water distribution

- coefficient as a function of the surfactant chain length in sodium alkyl sulfates / M. Abu-Hamdiyyah, I. A. Rahman // *J. Phys. Chem.* — 1985. — Vol. 89, No. 11. — P. 2377–2384.
127. Abu-Hamdiyyah M. Amphiphilic coaggregation with cetyltrimethylammonium bromide / M. Abu-Hamdiyyah // *J. Phys. Chem.* — 1986. — Vol. 90, No. 7. — P. 1345–1349.
128. Spectrophotometric and conductimetric determination of the critical micellar concentration of sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micellar systems modified by alcohols and salts / I. Benito, M. A. García, C. Monge [et al.] // *Colloids Surf. A.* — 1997. — Vol. 125, No. 2–3. — P. 221–224.
129. Aguiar J. Thermodynamics and micellar properties of tetradecyltrimethylammonium bromide in formamide–water mixtures / J. Aguiar // *J. Colloid Int. Sci.* — 2002. — Vol. 255, No. 2. — P. 382–390.
130. Oremusová J. Thermodynamics of micellization of hexadecylpyridinium bromide in aqueous and alcoholic (C₁–C₄) solutions / J. Oremusová, O. Greksáková, K. Peterek // *Coll. of Czechoslov. Chem. Commun.* — 2000. — Vol. 65, No. 9. — P. 1419–1437.
131. Jalali F. Conductance study of the thermodynamics of micellization of 1-hexadecylpyridinium bromide in (water + cosolvent) / F. Jalali, M. Shamsipur, N. Alizadeh // *J. Chem. Thermodyn.* — 2000. — Vol. 32, No. 6. — P. 755–765.
132. Gharibi H. Electrochemical studies associated with the micellization of dodecyltrimethyl ammonium bromide (DOTAB) in aqueous solutions of ethanol and 1-propanol / H. Gharibi, B. M. Razavizadeh, A. A. Rafati // *Colloids Surf. A.* — 1998. — Vol. 136, No. 1–2. — P. 123–132.
133. Role of the counterion in the effects of added ethylene glycol to aqueous alkyltrimethylammonium micellar solutions. / A. Rodríguez, M. Muñoz, M. D. M. Graciani, M. L. Moyá // *J. Colloid Interface Sci.* — 2006. — Vol. 298, No. 2. — P. 942–951.
134. Effects of head group size on micellization of cetyltrialkylammonium bromide surfactants in water–ethylene glycol mixtures / M. A. Rodríguez, M. Muñoz, M. del M. Graciani [et al.] // *Colloids Surf. A.* — 2007. — Vol. 298, No. 3. — P. 177–185.

135. Misra P. K. Micellization of ionic surfactants in tetrahydrofuran-water and acetonitrile-water mixed-solvent systems / P. K. Misra, B. K. Mishra, G. B. Behera // *Colloids Surf.* — 1991. — Vol. 57, No. 1. — P. 1–10.
136. Simončič B. Thermodynamics of micellization of N-alkylpyridinium chlorides : A potentiometric study / B. Simončič, J. Špan // *Acta Chim. Slovenica.* — 1998. — Vol. 45, No. 2. — P. 143–152.
137. Micellization of monomeric and dimeric (gemini) surfactants in polar nonaqueous-water-mixed solvents / Kabir-ud-Din, U. S. Siddiqui, S. Kumar, A. Ahmad Dar // *Colloid. Polym. Sci.* — 2006. — Vol. 284, No. 7. — P. 807–812.
138. Barthel J. M. G. Electrolytes in non-aqueous solvents / J. M. G. Barthel // *Pure Appl. Chem.* — 1979. — Vol. 51, No. 10. — P. 2093–2124.
139. Nonaqueous electrolyte solutions in chemistry and modern technology / J. Barthel, H.-J. Gores, G. Schmeer, R. Wachter // *Phys. Inorg. Chem.* — 1983. — Vol. 3. — P. 33–144.
140. Barthel J. M. G. Physical chemistry of electrolyte solutions. Modern aspects. Topics in physical chemistry 5 / J. M. G. Barthel, H. Krienke, W. Kunz. — Berlin, Steinkopff Darmstadt : Springer, 1998. — 401 p.
141. Сафонова Л. П. Кондуктометрия растворов электролитов / Л. П. Сафонова, А. М. Колкер // *Усп. хим.* — 1992. — Т. 61, № 9. — С. 1748–1775.
142. Сафонова Л. П. Кондуктометрия / Л. П. Сафонова // *Теоретические и экспериментальные методы химии растворов.* — М. : Проспект, 2011. — С. 464–524.
143. Marcus Y. Electrostriction, ion solvation, and solvent release on ion pairing. / Y. Marcus // *J. Phys. Chem. B.* — 2005. — Vol. 109, No. 39. — P. 18541–18549.
144. Dittmar H. R. Lower critical solution temperature in the metastable region of an ionic solution in a non-polar solvent / H. R. Dittmar, W. H. Schroöer // *J. Phys. Chem. B.* — 2009. — Vol. 113, No. 5. — P. 1249–1252.
145. Kraus C. A. The ion-pair concept, its evolution and some applications. / C. A. Kraus // *J. Phys. Chem.* — 1956. — Vol. 60, No. 2. — P. 129–141.
146. Fuoss R. M. Electrolytic conductance / R. M. Fuoss, F. Accascina. — New York :

Interscience Publishers, 1959. — 279 p.

147. Fuoss R. M. Conductance-concentration function for the paired ion model / R. M. Fuoss // *J. Phys. Chem.* — 1978. — Vol. 82, No. 22. — P. 2427–2440.
148. Сафонова Л. П. Электропроводность индивидуальных ионов и их ассоциация в ацетонитриле при 233-318 К / Л. П. Сафонова, Б. К. Пацация, А. М. Колкер // *Журн. физ. хим.* — 1992. — Т. 66, № 8. — С. 2201–2208.
149. Chen Z. Relationship between triple ion formation constants and the salt concentration of the minimum in the conductometric curves in low-permittivity solvents / Z. Chen, M. Hojo // *J. Phys. Chem. B.* — 1997. — Vol. 101, No. 50. — P. 10896–10902.
150. Калугин О. Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных. 2. Сложно-ассоциированные и несимметричные электролиты / О. Н. Калугин, И. Н. Вьюнник // *Журн. общ. хим.* — 1989. — Т. 59, № 7. — С. 1633–1638.
151. Гаммет Л. Основы физической органической химии / Л. Гаммет. — М. : Мир, 1972. — 536 с.
152. Lee W. H. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 2. - Hydrodynamic terms and complete conductance equation / W. H. Lee, R. J. Wheaton // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* — 1978. — Vol. 74. — P. 1456–1482.
153. Lee W. H. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 3. - Examination of new model and analysis of data for symmetrical electrolytes / W. H. Lee, R. J. Wheaton // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* — 1979. — Vol. 75. — P. 1128–1145.
154. Lee W. H. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 1. - Relaxation terms / W. H. Lee, R. J. Wheaton // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2.* — 1978. — Vol. 74. — P. 743–766.
155. Izutsu K. *Electrochemistry in nonaqueous solutions* / K. Izutsu. — Weinheim : Wiley-VCH, 2002. — 330 p.
156. Coetzee J. F. Synthesis of tetraisoamylammonium tetraisoamylboride. a reference electrolyte for the evaluation of single ion conductivities / J. F. Coetzee, G. P. Cunningham // *J. Am. Chem. Soc.* — 1964. — Vol. 86, No. 16. — P. 3403–3404.

157. Coetzee J. F. Evaluation of single ion conductivities in acetonitrile, nitromethane, and nitrobenzene using tetraisoamylammonium tetraisoamylboride as reference electrolyte / J. F. Coetzee, G. P. Cunningham // *J. Am. Chem. Soc.* — 1965. — Vol. 87, No. 12. — P. 2529–2534.
158. James C. J. Conductance in isodielectric mixtures. II. *i*-butyronitrile with benzene, carbon tetrachloride, dioxane, and tetrahydrofuran / C. J. James, R. M. Fuoss // *J. Solution Chem.* — 1975. — Vol. 4, No. 1. — P. 91–104.
159. Krumgalz B. S. Separation of limiting equivalent conductances into ionic contributions in non-aqueous solutions by indirect methods / B. S. Krumgalz // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1.* — 1983. — Vol. 79, No. 3. — P. 571.
160. McDonagh P. M. Ionic association and mobility. III. Ionophores in propylene carbonate at 25°C / P. M. McDonagh, J. F. Reardon // *J. Solution Chem.* — 1996. — Vol. 25, No. 6. — P. 607–614.
161. Harkness A. C. The electrical conductivities of some tetra-*N*-alkylammonium salts in acetonitrile / A. C. Harkness, H. M. Daggett Jr. // *Can. J. Chem.* — 1965. — Vol. 43, No. 5. — P. 1215–1221.
162. Kalugin O. N. Properties of 1-1 electrolytes solutions in ethylene glycol at temperatures from 5 to 175 °C / O. N. Kalugin, A. V. Lebed, I. N. Vyunnik // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* — 1998. — Vol. 94, No. 15. — P. 2103–2107.
163. Lebed A. V. Properties of 1-1 electrolytes solutions in ethylene glycol at temperatures from 5 to 175°C. Part 1. Conductance measurements and experimental data treatment / A. V. Lebed, O. N. Kalugin, I. N. Vyunnik // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* — 1998. — Vol. 94, No. 15. — P. 2097–2101.
164. Tyunina E. Y. Electroconductivity of tetraethylammonium tetrafluoroborate in propylene carbonate at various temperatures / E. Y. Tyunina, V. N. Afanasiev, M. D. Chekunova // *J. Chem. Eng. Data.* — 2011. — Vol. 56, No. 7. — P. 3222–3226.
165. Термодинамические характеристики неводных растворов электролитов: справочник / под ред. Г. М. Полторацкого. — Л. : Химия, 1984. — 590 с.
166. Мишустин А. И. Ассоциация тетраалкиламмониевых солей в полярных апротонных растворителях / А. И. Мишустин // *Журн. физ. хим.* — 1997. — Т.

71, № 6. — C. 1023–1029.

167. Das B. Electrical conductances of some symmetrical tetraalkylammonium salts in methanol, acetonitrile, and methanol (1) + acetonitrile (2) mixtures at 298.15 K / B. Das, N. Saha // *J. Chem. Eng. Data.* — 2000. — Vol. 45, No. 1. — P. 2–5.
168. Das D. Electrical conductance of some symmetrical tetraalkylammonium and alkali salts in N,N-dimethylacetamide at 25°C / D. Das, B. Das, D. K. Hazra // *J. Solution Chem.* — 2003. — Vol. 32, No. 1. — P. 77–83.
169. Tucker L. M. Properties of electrolytic solutions. XXIV. Conductance of some substituted ammonium salts in ethylene chloride / L. M. Tucker, C. A. Kraus // *J. Am. Chem. Soc.* — 1947. — Vol. 69, No. 2. — P. 454–456.
170. Taylor E. G. Properties of electrolytic solutions. XXVIII. Conductance of some salts in nitrobenzene at 25° / E. G. Taylor, C. A. Kraus // *J. Am. Chem. Soc.* — 1947. — Vol. 69, No. 7. — P. 1731–1735.
171. Thompson W. E. Properties of electrolytic solutions. XXVII. The conductance of several quaternary ammonium salts in ethylene chloride at 25° / W. E. Thompson, C. A. Kraus // *J. Am. Chem. Soc.* — 1947. — Vol. 69, No. 5. — P. 1016–1020.
172. Reynolds M. B. Properties of electrolytic solutions. XXXIII. The conductance of some salts in acetone at 25° / M. B. Reynolds, C. A. Kraus // *J. Am. Chem. Soc.* — 1948. — Vol. 70, No. 5. — P. 1709–1713.
173. Pickering H. L. Properties of electrolytic solutions. XLIV. Conductance of some long chain salts in ethylene chloride, pyridine and nitrobenzene at 25° / H. L. Pickering, C. A. Kraus // *J. Am. Chem. Soc.* — 1949. — Vol. 71, No. 10. — P. 3288–3293.
174. McDowell M. J. Properties of electrolytic solutions. LII. Conductance of some salts of acetone / M. J. McDowell, C. A. Kraus // *J. Am. Chem. Soc.* — 1951. — Vol. 73, No. 7. — P. 3293–3296.
175. The conductance of solutions of salts in orthodichlorobenzene / F. Accascina, E. L. Swarts, P. L. Mercier, C. A. Kraus // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* — 1953. — Vol. 39, No. 9. — P. 917–924.
176. Evers E. C. Conductivity studies in methanol / E. C. Evers, A. G. Knox // *J. Am. Chem. Soc.* — 1951. — Vol. 73, No. 4. — P. 1739–1744.

177. Healey F. H. Ionic conductances in ethylidene chloride / F. H. Healey, A. E. Martell // *J. Am. Chem. Soc.* — 1951. — Vol. 73, No. 7. — P. 3296–3299.
178. Stern K. H. Contact distances of ion pairs in the isomeric dichloroethanes / K. H. Stern, F. H. Healey, A. E. Martell // *J. Chem. Phys.* — 1951. — Vol. 19, No. 9. — P. 1114–1116.
179. French C. M. The conductivity of some quaternary ammonium and amine picrates in acetonitrile at 25° / C. M. French, D. F. Muggleton // *J. Chem. Soc.* — 1957. — P. 2131–2135.
180. Kay R. L. The conductance of the symmetrical tetraalkylammonium halides and picrates in methanol at 25 and 10° / R. L. Kay, C. Zawoyski, D. F. Evans // *J. Phys. Chem.* — 1965. — Vol. 69, No. 12. — P. 4208–4215.
181. Evans D. F. Transport processes in hydrogen-bonding solvents. II. Conductance of tetraalkylammonium salts in 1-butanol and 1-pentanol at 25° / D. F. Evans, P. Gardam // *J. Phys. Chem.* — 1969. — Vol. 73, No. 1. — P. 158–163.
182. Matesich M. A. Transport processes in hydrogen-bonding solvents. V. Conductance of tetraalkylammonium salts in 2-propanol / M. A. Matesich, D. F. Evans, J. A. Nadas // *J. Phys. Chem.* — 1970. — Vol. 74, No. 26. — P. 4568–4573.
183. Conductance of electrolytes in acetone and in 1-propanol-acetone mixtures at 25° / D. F. Evans, J. Thomas, J. A. Nadas, M. A. Matesich // *J. Phys. Chem.* — 1971. — Vol. 75, No. 11. — P. 1714–1722.
184. Hughes S. R. C. Conductimetric studies in ketonic solvents. Part V. Quaternary ammonium salts in ethyl methyl ketone / S. R. C. Hughes, D. H. Price // *J. Chem. Soc. A.* — 1967. — P. 1093–1096.
185. Della Monica M. Solvation numbers of some ions in sulfolane by conductance measurements / M. Della Monica, U. Lamanna // *J. Phys. Chem.* — 1968. — Vol. 72, No. 12. — P. 4329–4331.
186. DeSieno R. P. Conductance of tetraalkylammonium halides in ethylene glycol / R. P. DeSieno, P. W. Greco, R. C. Mamajek // *J. Phys. Chem.* — 1971. — Vol. 75, No. 11. — P. 1722–1726.
187. Pawlak Z. Conductance of substituted amine perchlorates and picrates in N-methyl-2-

- pyrrolidinone at 25°C / Z. Pawlak, R. G. Bates // *J. Solution Chem.* — 1982. — Vol. 11, No. 2. — P. 69–77.
188. Al-Najar A. A. Conductance of lithium and sodium perchlorates and of some quaternary ammonium halides and perchlorates in a propylene carbonate + tetrahydrofuran mixture at 25°C / A. A. Al-Najar, K. M. H. Alami, A. M. Ebraheem // *J. Chem. Eng. Data.* — 1992. — Vol. 37, No. 4. — P. 443–445.
189. Sawada K. Ion pair of tetraalkylammonium picrates / K. Sawada, F. Chigira // *J. Mole. Liquids.* — 1995. — Vol. 65–66. — P. 265–268.
190. Das B. Ionic association and conductances of some symmetrical tetraalkylammonium perchlorates in 2-methoxyethanol + water at 298.15 K / B. Das, D. K. Hazra // *J. Chem. Eng. Data.* — 1996. — Vol. 41, No. 6. — P. 1470–1472.
191. Abbott A. P. Conductivity of tetra-alkylammonium salts in polyaromatic solvents / A. P. Abbott, D. J. Schiffrin // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* — 1990. — Vol. 86, No. 9. — P. 1453–1459.
192. Evans D. F. The conductance of the symmetrical tetraalkylammonium halides and picrates in acetonitrile at 25° / D. F. Evans, C. Zawoyski, R. L. Kay // *J. Phys. Chem.* — 1965. — Vol. 69, No. 11. — P. 3878–3885.
193. Карапетян Ю. А. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов / Ю. А. Карапетян, В. Н. Эйчис. — М. : Химия, 1989. — 256 с.
194. Salomon M. Treatment of triple ion formation / M. Salomon, M. C. Uchiyama // *J. Solution Chem.* — 1987. — Vol. 16, No. 1. — P. 21–30.
195. Hojo M. Elucidation of specific ion association in nonaqueous solution environments / M. Hojo // *Pure Appl. Chem.* — 2008. — Vol. 80, No. 7. — P. 1539–1560.
196. Association of the picrate ion with cations of various nature in solvents of medium and low relative permittivity. An UV/Vis spectroscopic and conductometric study / N. O. Mchedlov-Petrossyan, I. N. Palval, A. V Lebed, E. M. Nikiforova // *J. Mol. Liq.* — 2009. — Vol. 145. — P. 158–166.
197. Калугин О. Н. Кондуктометрическое исследование ионной ассоциации и межчастичных взаимодействий в растворах 1-1-электролитов в этилацетате при 5-45 °С / О. Н. Калугин, В. Г. Панченко, И. Н. Вьюнник // *Журн. физ. хим.* —

2005. — Т. 79, № 4. — С. 734–739.
198. Palval I. N. Association and transport properties in solvents of medium and low relative permittivity: quaternary ammonium picrates in acetone - *n*-hexane mixed solvents / I. N. Palval, A. V Lebed, N. O. Mchedlov-Petrosyan // *J. Mol. Liq.* — 2011. — Vol. 158. — P. 33–37.
199. Fuoss R. M. Properties of electrolytic solutions. IV. The conductance minimum and the formation of triple ions due to the action of coulomb forces / R. M. Fuoss, C. A. Kraus // *J. Am. Chem. Soc.* — 1933. — Vol. 55, No. 6. — P. 2387–2399.
200. Sachanov A. Die anomalen Veränderungen der Leitfähigkeit / A. Sachanov // *Z. Phys. Chem.* — 1913. — Vol. 83. — P. 129–150.
201. Сухотин А. М. Об ассоциации ионов в растворах. II. Причины «аномальной электропроводности» / А. М. Сухотин, З. Н. Тимофеева // *Журн. физ. хим.* — 1959. — Т. 33, № 7. — С. 1602–1609.
202. Сухотин А. М. Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью / А. М. Сухотин. — Л. : Госхимиздат, 1959. — 96 с.
203. Fuoss R. M. Dependence of the walden product on dielectric constant / R. M. Fuoss // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* — 1959. — Vol. 45, No. 6. — P. 807–813.
204. Меженный Я. Ф. О постоянстве $\lambda_0\eta$ / Я. Ф. Меженный // *Журн. физ. хим.* — 1961. — Т. 35, No. 11. — P. 2649–2651.
205. Шкодин А. М. О влиянии растворителей на предельную подвижность ионов / А. М. Шкодин // *Изв. вузов СССР. Сер. хим. и хим. технол.* — 1961. — Т. 4, № 6. — С. 941–942.
206. Zwanzig R. Dielectric friction on a moving ion / R. Zwanzig // *J. Chem. Phys.* — 1963. — Vol. 38, No. 7. — P. 1603–1605.
207. Hubbard J. Dielectric dispersion and dielectric friction in electrolyte solutions. I. / J. Hubbard, L. Onsager // *J. Chem. Phys.* — 1977. — Vol. 67, No. 11. — P. 4850–4857.
208. Hubbard J. B. Dielectric dispersion and dielectric friction in electrolyte solutions. II / J. B. Hubbard // *J. Chem. Phys.* — 1978. — Vol. 68, No. 4. — P. 1649–1664.
209. Evans D. F. Ionic mobility. theory meets experiment / D. F. Evans, T. Tominaga, J.

- B. Hubbard, P. G. Wolynes // *J. Phys. Chem.* — 1979. — Vol. 83, No. 20. — P. 2669–2677.
210. Chandra A. Beyond the classical transport laws of electrochemistry: New microscopic approach to ionic conductance and viscosity / A. Chandra, B. Bagchi // *J. Phys. Chem. B.* — 2000. — Vol. 104, No. 39. — P. 9067–9080.
211. Калугин О. Н. Динамика сольватированного иона в бесконечно разбавленном растворе от феноменологии до микроскопического описания / О. Н. Калугин // *Вестник ХНУ. Сер. Химия.* — 2002. — Т. 573, № 9(32). — С. 13–45.
212. Grieger P. F. Properties of electrolytic solutions. XXXV. Conductance of some long chain salts in methanol–water mixtures / P. F. Grieger, C. A. Kraus // *J. Am. Chem. Soc.* — 1948. — Vol. 70, No. 11. — P. 3803–3811.
213. Сурков К. Н. Транспортные свойства алкилпиридиниевых катионов в растворах / К. Н. Сурков, Н. Н. Кочурова // *Журн. физ. хим.* — 1994. — Т. 68, № 4. — С. 642–644.
214. Miyagishi S. The micelle formation of alkylammonium chloride in 1-propanol–water and acetone–water mixtures / S. Miyagishi // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* — 1975. — Vol. 48, No. 8. — P. 2349–2352.
215. Оценка устойчивости комплексов иона калия с краун-эфирами в неводных растворителях по кондуктометрическим данным / Ю. Я. Фиалков, В. В. Крюков, Ю. А. Тарасенко, В. Л. Чумак // *Укр. хим. журн.* — 1988. — Т. 54, № 1. — С. 17–22.
216. Józwiak M. Complex formation of crown ethers with cations in water–organic solvent mixtures. III. Thermodynamics of interaction between Na^+ ion with 15-crown-5 ether in water–acetonitrile mixtures at 25°C / M. Józwiak // *J. Sol. Chem.* — 2002. — Vol. 31, No. 7. — P. 589–599.
217. Афанасьев В. Н. Химическая модификация электролитов для литиевых источников тока / В. Н. Афанасьев, А. Г. Гречин // *Усп. хим.* — 2002. — Т. 71, № 9. — С. 878–892.
218. Ивашкевич А. Н. Максимум удельной электропроводности растворов электролитов. Количественный подход / А. Н. Ивашкевич // *Электрохимия.* —

1993. — Т. 29, № 7. — С. 831–835.
219. Вайсбергер А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Д. Риддик, Э. Тупс. — М. : Издательство иностранной литературы, 1958. — 518 с.
220. Рачинский Ф. Ю. Техника лабораторных работ / Ф. Ю. Рачинский, М. Ф. Рачинская. — Л. : Химия, 1982. — 432 с.
221. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ / П. И. Воскресенский. — М. : Химия, 1973. — 631 с.
222. Крестов Г. А. Физикохимические свойства бинарных растворителей: справочник / Г. А. Крестов, В. Н. Афанасьев, Л. С. Ефремова. — Л. : Химия, 1988. — 688 с.
223. Белкин И. М. Ротационные приборы: измерение вязкости и физико-механических характеристик материалов / И. М. Белкин, Г. В. Виноградов, А. И. Леонов. — М. : Машиностроение, 1968. — 272 с.
224. Афанасьев В. Н. Физико-химические свойства бинарных растворителей. Водосодержащие системы. Часть II / В. Н. Афанасьев, Л. С. Ефремова, Т. В. Волкова. — Иваново : Ин-т химии невр. р-ров АН СССР, 1988. — 412 с.
225. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К. П. Мищенко, А. А. Равделя. — М. : Химия, 1965. — 160 с.
226. Hoffmann H. Surfactants in solution / H. Hoffmann, H. Rehage, W. Schorr, H. Thurn. — New York : Plenum Press, 1984. — 425–454 p.
227. Rheology of surfactant solutions / H. Hoffmann, H. Löbl, H. Rehage, I. Wunderlich // Tenside Det. — 1985. — Vol. 22, No. 6. — P. 290–298.
228. Photorheological effects in micellar solutions containing anthracene derivatives: a rheological and static low angle light scattering study / T. Wolff, C. S. Emming, T. A. Suck, G. Von Buenau // J. Phys. Chem. — 1989. — Vol. 93, No. 12. — P. 4894–4898.
229. Wolff T. On the shape of giant micelles in aqueous solutions of cetyltrimethylammoniumbromide (CTAB) / T. Wolff, C.-S. Emming, G. von Bünau, K. Zierold // Colloid. Polym. Sci. — 1992. — Vol. 270, No. 8. — P. 822–824.

230. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии / Ю. Г. Фролов. — М. : Химия, 1988. — 488 с.
231. Ребиндер П. А. Избранные труды / П. А. Ребиндер. — М. : Наука, 1978. — 157–181 с.
232. Funasaki N. Partition coefficients of aliphatic ethers - molecular surface area approach / N. Funasaki, S. Hada, S. Neya // *J. Phys. Chem.* — 1985. — Vol. 89, No. 14. — P. 3046–3049.
233. Kalidas C. Gibbs energies of transfer of cations from water to mixed aqueous organic solvents / C. Kalidas, G. Hefter, Y. Marcus // *Chem. Rev.* — 2000. — Vol. 100, No. 3. — P. 819–852.
234. Marcus Y. Gibbs energies of transfer of anions from water to mixed aqueous organic solvents / Y. Marcus // *Chem. Rev.* — 2007. — Vol. 107, No. 9. — P. 3880–3897.
235. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов / Н. А. Измайлов. — М. : Химия, 1976. — 488 р.
236. Александров В. В. Кислотность неводных растворов / В. В. Александров. — Х. : Вища школа, 1981. — 152 с.
237. Thermodynamic study on the adsorption and micelle formation of long chain alkyltrimethylammonium chlorides / Y. Hayami, H. Ichikawa, A. Someya [et al.] // *Colloid. Polym. Sci.* — 1998. — Vol. 276, No. 7. — P. 595–600.
238. Bijma K. Effect of counterion structure on micellar growth of alkylpyridinium surfactants in aqueous solution / K. Bijma, E. Rank, J. B. F. N. Engberts // *J. Colloid Interface Sci.* — 1998. — Vol. 205, No. 2. — P. 245–256.
239. Strehlow H. On selective solvation of ions in mixed solvents / H. Strehlow, H. Schneider // *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* — 1966. — Vol. 66. — P. 118–123.
240. Zaraszewska J. Solwatacia jonow w rozpuszczalnikiach mieszanym / J. Zaraszewska // *Wiadomości chemiczne.* — 1988. — Vol. 42. — P. 481–500.
241. Калугин О. Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных. I. Алгоритм оптимизации для симметричных электролитов / О. Н. Калугин, И. Н. Вьюнник // *Журн. общ. хим.* — 1989. — Т. 59, № 7. — С. 1628–1633.
242. Pethybridge A. D. Interpretation of conductance studies on nonaqueous solutions of

- unsymmetrical electrolytes / A. D. Pethybridge // *Pure Appl. Chem.* — 1986. — Vol. 58, No. 8. — P. 1163–1170.
243. Miyauchi Y. Triple-ion formation and acid-base strength of ions in protophobic aprotic solvents / Y. Miyauchi, M. Hojo, N. Ide, Y. Imai // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* — 1992. — Vol. 88, No. 10. — P. 1425–1431.
244. Justice J.-C. Conductance of electrolyte solutions. / J.-C. Justice // *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, 5. — New York – London : Plenum Press, 1983. — P. 233–237.
245. Gaussian 03 / M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel [et al.]. — Pittsburgh PA : Gaussian, Inc., 2003.
246. Juillard J. Dissociation and homoconjugation constants of some acids in methyl isobutyl ketone / J. Juillard, I. M. Kolthoff // *J. Phys. Chem.* — 1971. — Vol. 75, No. 16. — P. 2496–2504.
247. Naganawa H. Spectrophotometric determination of dissociation constant of picrates in 4-methyl-2-pentanone / H. Naganawa, T. Sekine // *Anal. Sci.* — 1987. — Vol. 3, No. 8. — P. 427–431.
248. Кузнецова Е. М. Модельный расчет предельных значений эквивалентной электропроводности тетраалкиламмониевых ионов в различных растворителях 298.15 К / Е. М. Кузнецова // *Журн. физ. хим.* — 2004. — Т. 78, № 5. — С. 868–874.
249. Equilibrium study on ion-pair formation in water and distribution between water and m-xylene of tetraalkylammonium picrates / S. Katsuta, T. Ishitani, M. Suzuki [et al.] // *J. Sol. Chem.* — 2004. — Vol. 33, No. 5. — P. 437–451.
250. Zefirov Y. V Mean statistical values of Van der Waals radii of the elements-organogenes / Y. V Zefirov, P. M. Zorkiy // *Zhurn. Strukt. Khim.* — 1974. — Vol. 15, No. 1. — P. 118–122.

СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ

(в тексте отмечены буквой «А», например, [А1] и т. д.)

- А1. Исследование реологических свойств систем на основе катионных ПАВ / С.Т. Гога, Е.Н. Глазкова, Н.О. Мчедлов-Петросян, О.Г. Жихор // Межвузовский сборник статей “Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства и применение”. –Тверь. – 2001. – С. 73-78.
- А2. Гога С.Т. Влияние природы противоиона на структуру мицеллярных растворов на основе цетилпиридиния / С.Т. Гога, Н.О. Мчедлов-Петросян, Е.Н. Глазкова // Вісник Харківського національного університету. Серія “Хімія”. – 2002. – Вип. 8(31), №549. – С. 158-163.
- А3. Растворимость и сольватация перхлората N-цетилпиридиния в метаноле, ацетоне, уксусной кислоте и их смесях с водой / С.Т. Гога, Н.О. Мчедлов-Петросян, А.А. Киреев, П.В. Ефимов, Е.Н. Глазкова // Вісник Харківського національного університету. Серія “Хімія”. –2003. – Вип. 10(33), №596. – С. 125-130.
- А4. Мчедлов-Петросян Н.О. Бетаины Райхардта как комбинированные сольватохромные и кислотно-основные индикаторы в микроэмульсиях / Н.О. Мчедлов-Петросян, Ю.В. Исаенко, С.Т. Гога // Журн. общей химии. - 2004. – Т.74, № 11. - С 1871-1877.
- А5. Электрическая проводимость растворов перхлората цетилтриметиламмония в смесях пропан-2-ол – вода. Ассоциация и транспортные свойства ионов / С.Т. Гога, В.Г. Панченко, Е.Н. Глазкова, Н.О. Мчедлов-Петросян // Вісник Харківського національного університету. Серія “Хімія”. – 2007. – Вип. 15(38), №770. – С. 281-284.
- А6. Гога С.Т. Термодинамические характеристики растворения и сольватации перхлората цетилтриметиламмония в системе вода-пропан-2-ол / С.Т. Гога, Е.Н. Глазкова, Н.О. Мчедлов-Петросян // Журн. физ. химии. - 2008. – Т.82, № 9. - С 1633-1637.
- А7. Goga S.T. Conductivity and Dissociation Constants of Quaternary Ammonium

Perchlorates and Picrates in 4-Methyl-pentan-2-one / S.T. Goga, A.V. Lebed, N.O. Mchedlov-Petrosyan // J. Chem. Eng. Data. – 2010. – Vol. 55, N 5. – P. 1887-1892.

- A8. Гога С.Т. Проводимость и константы ионной ассоциации перхлоратов цетилтриметиламмония, тетра-*n*-пентиламмония и *N*-цетилпиридиния в ацетоне при 298.15 К / С.Т. Гога // Вісник Харківського національного університету. Серія “Хімія”. – 2010. – Вип. 19(42), №932. – С. 93-95.
- A9. Гога С.Т. Взаимодействие сольватохромных пиридинов *N*-фенолятов с перхлоратами *N*-алкилпиридиния и родственными электролитами в органических растворителях / С.Т. Гога, Д.Ю. Филатов, Л.В. Кутузова, Н.О. Мчедлов-Петросян // Укр. хім. журн. - 2010. - Т.76, №11, - С. 38-42.
- A10. Гога С.Т. Термодинамические характеристики растворения и переноса перхлоратов цетилтриметиламмония и *N*-цетилпиридиния в смесях вода - ацетон в интервале температур 278.15 - 308.15 К / С.Т. Гога // Вісник Харківського національного університету. Серія “Хімія”. – 2011. – Вип. 20(43), №976. – С. 200-207.
- A11. Thermodynamics of solubility and solvation of *N*-cetylpyridinium perchlorate and related compounds in water–propanol-2 system / S.T. Goga, N.O. Mchedlov-Petrosyan, E.N. Glazkova, A.V. Lebed // J. Mol. Liq. –2013. – Vol. 177. – P. 237-242.
- A12. Гога С.Т. Растворимость перхлората цетилтриметиламмония в метаноле, ацетоне и их смесях с водой при 298.15 К / С.Т. Гога, Ю.В. Исаенко // Вісник Харківського національного університету. Серія “Хімія”. – 2016. – Вип. 27(50), №976. – С. 84-86.
- A13. Водолазкая Н.А. Ультрамикрогетерогенные системы, их влияние на кислотно-основные равновесия и сольватохромные свойства индикаторов: учебно-методическое пособие / Н.А. Водолазкая, Ю.В. Исаенко, С.Т. Гога.– Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2006. – 64 с.
- A14. Водолазкая Н.А. Физико-химия поверхностно-активных веществ и моющих средств: лабораторный практикум / Н.А. Водолазкая, С.Т. Гога.– Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2012. – 40 с.

- A15. Влияние гидрофобности противоиона на физико-химические свойства мицеллярных растворов ПАВ / С.Т. Гога, Н.О. Мchedlov-Петросян, Е.Н. Глазкова, Т.В. Воропаева // Сучасні проблеми хімії: II Всеукр. конф. студентів та аспірантів, 17–18 травня 2001 р. : тези доп. – Київ, 2001. – С. 90.
- A16. Гога С.Т. Исследование реологических свойств систем на основе катионных ПАВ / С.Т. Гога, Е.Н. Глазкова, Н.О. Мchedlov-Петросян // Сучасні проблеми хімії: III Всеукр. конф. студентів та аспірантів, 16–17 травня 2002 р. : тези доп. – Київ, 2002. – С. 149.
- A17. Изучение растворимости и сольватации перхлората *N*-цетилпиридиния в системе метанол-вода и ацетон-вода / С.Т. Гога, Е.Н. Глазкова, А.А. Киреев, Е.Н. Слюнина // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: IV Всерос. конф. молодых ученых, 23–25 июня 2003 г. : тез. докл. – Саратов, 2003. – С. 147.
- A18. Гога С.Т. Политермическое изучение растворимости перхлората цетилтриметиламмония в системе вода – пропан-2-ол / С.Т. Гога, Ю.В. Ермолаева, Е.Н. Глазкова // Сучасні проблеми хімії: VII Всеукр. конф. студентів та аспірантів, 18–19 травня 2006 р. : тези доп. – Київ, 2006. – С. 157.
- A19. Гога С.Т. Исследование обращенных мицелл на основе перхлората *N*-цетилпиридиния при помощи сольватохромных индикаторов Райхардта / С.Т. Гога, Д.Ю. Филатов // Сучасні проблеми хімії: VII Всеукр. конф. студентів та аспірантів, 18–19 травня 2006 р. : тези доп. – Київ, 2006. – С. 214.
- A20. Thermodynamics of cetyltrimethylammonium and *N*-cetylpyridinium perchlorates solubility in water–organic mixtures / S.T. Goga, E.N. Glazkova, V.G. Panchenko, N.O. Mchedlov-Petrossyan // Modern Physical Chemistry for Advanced Materials (MPC'07): Internat. conf., 26-30 June 2007. : abstr. – Kharkiv, 2007. – P. 212-214.
- A21. Гога С.Т. Взаимодействие сольватохромных пиридинов *N*-фенолятов (красителей Райхардта) с ассоциатами четвертичных аммониевых солей в органических растворителях различной природы / С.Т. Гога, Д.Ю. Филатов, Н.О. Мchedlov-Петросян // Оптические методы в современной физике: материалы республиканской конференции, 7–8 мая 2008 г. : тез. докл. –

Ташкент, 2008. – С. 43–44.

- A22. Thermodynamics of dissolution and solvation of tetra-*n*-pentylammonium perchlorate in aqueous propan-2-ol / S.T. Goga, E.N. Glazkova, A.V. Lebed, N.O. Mchedlov-Petrosyan // XVII International conference on chemical thermodynamics in Russia, 29 June–3 July 2009. : abstr. – Kazan, 2009. – P. 411.
- A23. Гога С.Т. Диссоциация и транспортные свойства перхлоратов четвертичных аммониевых ионов в 4-метилпентаноне-2 / С.Т. Гога, А.В. Лебедь, Н.О. Мчедлов-Петросян // Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов: Междунар. конф., 1–4 декабря 2009 г. : тезисы докл. – Харьков, 2009. – С.87.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А1

Величины скорости сдвига, γ (с^{-1}), напряжения сдвига τ (Па) и динамической вязкости η (Па·с) для системы *N*-цетилпиридиния бромид–салицилат натрия–вода при 298.15 К

$c(\text{ЦПБ})$	0.25 моль·дм ⁻³		0.2 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³	
$c(\text{СН})$	0.05 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η	τ	η
0.5	2.01	4.039	–	–	0.98	1.958
0.9	3.30	3.672	–	–	2.08	2.312
1.0	6.05	6.058	–	–	3.18	3.182
1.5	7.52	5.018	–	–	3.98	2.652
1.8	11.07	6.154	0.92	0.510	6.18	3.434
2.7	12.85	4.760	1.10	0.408	7.04	2.606
3.0	22.27	7.425	1.71	0.571	13.04	4.345
4.5	31.82	7.072	2.69	0.598	19.34	4.297
5.4	35.00	6.482	3.06	0.566	21.79	4.034
8.1	50.85	6.278	6.00	0.740	40.02	4.941
9.0	60.71	6.745	9.36	1.040	57.77	6.419
13.5	–	–	10.47	0.775	–	–
16.2	–	–	16.10	0.993	–	–
24.3	–	–	19.40	0.798	–	–
27.0	–	–	29.44	1.090	–	–
40.5	–	–	33.11	0.817	–	–
48.6	–	–	49.39	1.016	–	–
72.9	–	–	59.06	0.810	–	–

Величины скорости сдвига, γ (с^{-1}), напряжения сдвига τ (Па) и динамической вязкости η (Па·с) для системы *N*-цетилпиридиния бромид–салицилат натрия–вода при 298.15 К

$c(\text{ЦПБ})$	0.20 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³	
$c(\text{СН})$	0.20 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η	τ	η
0.5	–	–	–	–	0.67	1.346
0.9	–	–	–	–	1.90	2.108
1.0	–	–	–	–	3.12	3.121
1.5	–	–	–	–	3.92	2.611
1.8	–	–	0.92	0.510	6.00	3.332
2.7	0.80	0.294	1.10	0.408	6.67	2.470
3.0	1.35	0.448	1.71	0.571	12.42	4.141
4.5	1.71	0.380	2.69	0.598	18.97	4.216
5.4	1.96	0.362	3.06	0.566	21.42	3.966
8.1	4.16	0.513	6.00	0.740	38.25	4.722
9.0	7.34	0.816	9.36	1.040	58.32	6.480
13.5	7.71	0.571	10.47	0.775	–	–
16.2	12.36	0.763	16.10	0.993	–	–
24.3	14.57	0.599	19.40	0.798	–	–
27.0	22.46	0.831	29.44	1.090	–	–
40.5	24.66	0.609	33.11	0.817	–	–
48.6	37.76	0.777	49.39	1.016	–	–
72.9	44.98	0.617	59.06	0.810	–	–

Величины скорости сдвига, γ (с^{-1}), напряжения сдвига τ (Па) и динамической вязкости η (Па·с) для системы *N*-цетилпиридиния бромид–салицилат натрия– вода при 298.15 К

$c(\text{ЦПБ})$	0.20 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³		0.30 моль·дм ⁻³	
$c(\text{СН})$	0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η	τ	η
0.5	–	–	0.98	1.958	1.53	3.060
0.9	–	–	2.08	2.312	2.94	3.264
1.0	–	–	3.18	3.182	5.08	5.079
1.5	–	–	3.98	2.652	6.73	4.488
1.8	–	–	6.18	3.434	9.36	5.202
2.7	–	–	7.04	2.606	11.14	4.125
3.0	1.29	0.428	13.04	4.345	20.13	6.711
4.5	1.53	0.340	19.34	4.297	30.29	6.732
5.4	1.96	0.362	21.79	4.034	33.84	6.267
8.1	3.43	0.423	40.02	4.941	60.16	7.427
9.0	5.63	0.625	57.77	6.419	–	–
13.5	6.36	0.471	–	–	–	–
16.2	9.61	0.593	–	–	–	–
24.3	11.57	0.476	–	–	–	–
27.0	16.77	0.621	–	–	–	–
40.5	18.48	0.456	–	–	–	–
48.6	25.89	0.532	–	–	–	–
72.9	29.80	0.408	–	–	–	–
81.0	38.98	0.481	–	–	–	–
121.5	41.13	0.338	–	–	–	–
145.8	52.82	0.362	–	–	–	–

$c(\text{ЦПБ})$	0.35 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³	
$c(\text{CH})$	0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η
0.5	1.84	3.672	0.67	1.346
0.9	4.28	4.760	1.90	2.108
1.0	6.73	6.732	3.12	3.121
1.5	8.94	5.956	3.92	2.611
1.8	13.04	7.242	6.00	3.332
2.7	14.44	5.349	6.67	2.470
3.0	26.99	8.996	12.42	4.141
4.5	41.13	9.139	18.97	4.216
5.4	45.53	8.432	21.42	3.966
8.1	—	—	38.25	4.722
9.0	—	—	58.32	6.480
13.5	—	—	—	—
16.2	—	—	—	—
24.3	—	—	—	—
27.0	—	—	—	—
40.5	—	—	—	—
48.6	—	—	—	—
72.9	—	—	—	—
81.0	—	—	—	—
121.5	—	—	—	—
145.8	—	—	—	—

Величины скорости сдвига, γ (с^{-1}), напряжения сдвига τ (Па) и динамической вязкости η (Па·с) для системы *N*-цетилпиридиния бромид–салицилат натрия–бензол–вода при 298.15 К

$c(\text{ЦПБ})$	0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³	
$c(\text{СН})$	0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³	
$c(\text{бензол})$	0 моль·дм ⁻³		0.005 моль·дм ⁻³		0.05 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η	τ	η	τ	η
0.5	0.67	1.346	0.86	1.713	–	–	2.33	4.651
0.9	1.90	2.108	1.22	1.360	0.86	0.952	3.37	3.740
1.0	3.12	3.121	2.57	2.570	1.65	1.652	5.02	5.018
1.5	3.92	2.611	3.12	2.080	2.02	1.346	5.63	3.753
1.8	6.00	3.332	5.02	2.788	2.57	1.428	6.61	3.672
2.7	6.67	2.470	5.75	2.130	3.12	1.156	7.41	2.742
3.0	12.42	4.141	10.53	3.508	5.51	1.836	11.63	3.876
4.5	18.97	4.216	15.97	3.549	8.63	1.917	16.52	3.672
5.4	21.42	3.966	18.18	3.366	9.61	1.779	17.63	3.264
8.1	38.25	4.722	32.68	4.034	18.18	2.244	23.93	2.954
9.0	58.32	6.480	49.63	5.514	27.36	3.039	28.83	3.202
13.5	–	–	–	–	30.48	2.257	31.58	2.339
16.2	–	–	–	–	46.88	2.893	45.78	2.825
24.3	–	–	–	–	55.63	2.289	47.67	1.961
27.0	–	–	–	–	–	–	51.96	1.924
40.5	–	–	–	–	–	–	53.18	1.313
48.6	–	–	–	–	–	–	60.34	1.241

Величины скорости сдвига, γ (с^{-1}), напряжения сдвига τ (Па) и динамической вязкости η (Па·с) для системы *N*-цетилпиридиния бромид–салицилат натрия–бензол – вода при 298.15 К

$c(\text{ЦПБ})$	0.25 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³	
$c(\text{СН})$	0.25 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³	
$c(\text{бензол})$	0 моль·дм ⁻³		0.0025 моль·дм ⁻³		0.025 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η	τ	η
1.5	–	–	0.67	0.448	–	–
1.8	0.92	0.510	0.92	0.510	–	–
2.7	1.10	0.408	1.41	0.521	0.86	0.317
3.0	1.71	0.571	2.20	0.734	1.22	0.408
4.5	2.69	0.598	3.12	0.693	2.57	0.571
5.4	3.06	0.566	3.43	0.634	2.75	0.510
8.1	6.00	0.740	6.98	0.861	5.08	0.627
9.0	9.36	1.040	10.53	1.169	8.08	0.897
13.5	10.47	0.775	11.63	0.861	9.18	0.680
16.2	16.10	0.993	18.18	1.122	13.95	0.861
24.3	19.40	0.798	21.85	0.899	16.83	0.692
27.0	29.44	1.090	33.23	1.230	25.70	0.952
40.5	33.11	0.817	37.21	0.918	28.52	0.704
48.6	49.39	1.016	55.32	1.138	43.33	0.891
72.9	59.06	0.810	–	–	52.02	0.713

Величины скорости сдвига, γ (с^{-1}), напряжения сдвига τ (Па) и динамической вязкости η (Па·с) для системы *N*-цетилпиридиния бромид–салицилат натрия–гексан–вода при 298.15 К

$c(\text{ЦПБ})$	0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³	
$c(\text{СН})$	0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³	
$c(\text{гексан})$	0 моль·дм ⁻³		0.005 моль·дм ⁻³		0.05 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η	τ	η	τ	η
0.5	0.67	1.346	0.86	1.713	0.86	1.713	–	–
0.9	1.90	2.108	1.16	1.292	1.10	1.224	0.92	1.020
1.0	3.12	3.121	2.45	2.448	2.45	2.448	1.35	1.346
1.5	3.92	2.611	3.55	2.366	2.82	1.876	2.02	1.346
1.8	6.00	3.332	5.20	2.890	4.22	2.346	2.57	1.428
2.7	6.67	2.470	6.00	2.221	4.77	1.768	3.06	1.133
3.0	12.42	4.141	10.53	3.508	8.87	2.958	5.57	1.856
4.5	18.97	4.216	16.52	3.672	13.71	3.046	9.00	1.999
5.4	21.42	3.966	18.12	3.354	15.18	2.810	9.91	1.836
8.1	38.25	4.722	33.97	4.193	27.97	3.452	18.12	2.236
9.0	58.32	6.480	50.67	5.630	42.66	4.739	27.78	3.087
13.5	–	–	56.12	4.157	47.12	3.490	31.21	2.312
16.2	–	–	–	–	–	–	46.82	2.890
24.3	–	–	–	–	–	–	56.12	2.309

Величины скорости сдвига, γ (с^{-1}), напряжения сдвига τ (Па) и динамической вязкости η (Па·с) для системы *N*-цетилпиридиния бромид –салицилат натрия–гексан–вода при 298.15 К

$c(\text{ЦПБ})$	0.25 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³	
$c(\text{СН})$	0.25 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³	
$c(\text{гексан})$	0 моль·дм ⁻³		0.0025 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η	τ	η	τ	η
0.9	0.92	0.510	–	–	–	–	0.61	0.680
1.0	1.10	0.408	–	–	–	–	1.35	1.346
1.5	1.71	0.571	–	–	–	–	1.65	1.101
1.8	2.69	0.598	0.92	0.510	0.86	0.476	2.33	1.292
2.7	3.06	0.566	1.10	0.408	1.47	0.544	2.57	0.952
3.0	6.00	0.740	2.14	0.714	2.26	0.754	5.26	1.754
4.5	9.36	1.040	3.24	0.720	3.61	0.802	7.77	1.727
5.4	10.47	0.775	3.61	0.668	4.10	0.759	8.75	1.620
8.1	16.10	0.993	6.92	0.853	8.02	0.989	15.67	1.934
9.0	19.40	0.798	10.89	1.210	12.00	1.332	22.77	2.529
13.5	29.44	1.090	12.12	0.897	13.10	0.970	24.97	1.849
16.2	33.11	0.817	18.67	1.152	18.91	1.167	34.15	2.108
24.3	49.39	1.016	22.46	0.924	21.91	0.901	38.31	1.576
27.0	59.06	0.810	34.21	1.267	29.80	1.103	47.92	1.774
40.5	–	–	37.76	0.932	31.76	0.784	50.00	1.234
48.6	–	–	56.79	1.168	40.39	0.831	57.16	1.176
72.9	–	–	–	–	44.80	0.614	60.47	0.829
81.0	–	–	–	–	55.14	0.680	–	–
121.5	–	–	–	–	57.53	0.473	–	–

Величины скорости сдвига, γ (с^{-1}), напряжения сдвига τ (Па) и динамической вязкости η (Па·с) для системы *N*-цетилпиридиния бромид–салицилат натрия–бромид натрия–вода при 298.15 К

$c(\text{ЦПБ})$	0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³	
$c(\text{СН})$	0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³	
$c(\text{NaBr})$	0 моль·дм ⁻³		0.001 моль·дм ⁻³		0.005 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η	τ	η
0.5	0.67	1.346	0.98	1.958	0.80	1.591
0.9	1.90	2.108	1.47	1.632	0.92	1.020
1.0	3.12	3.121	2.57	2.570	2.45	2.448
1.5	3.92	2.611	3.92	2.611	3.55	2.366
1.8	6.00	3.332	5.45	3.026	4.77	2.652
2.7	6.67	2.470	6.12	2.266	5.32	1.972
3.0	12.42	4.141	11.20	3.733	9.85	3.284
4.5	18.97	4.216	17.07	3.794	15.06	3.345
5.4	21.42	3.966	19.40	3.592	17.07	3.162
8.1	38.25	4.722	35.80	4.420	31.27	3.860
9.0	58.32	6.480	53.55	5.950	47.00	5.222
13.5	–	–	59.36	4.397	51.96	3.848

$c(\text{ЦПБ})$	0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³	
$c(\text{CH})$	0.50 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³	
$c(\text{NaBr})$	0.05 моль·дм ⁻³		0.50 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η
0.5	–	–	0.61	1.224
0.9	0.92	1.020	1.96	2.176
1.0	2.02	2.019	3.06	3.060
1.5	2.82	1.876	3.92	2.611
1.8	3.92	2.176	6.06	3.366
2.7	4.77	1.768	7.22	2.674
3.0	8.57	2.856	12.91	4.304
4.5	13.22	2.937	19.71	4.379
5.4	15.06	2.788	22.22	4.114
8.1	27.48	3.392	40.45	4.994
9.0	41.00	4.556	60.96	6.772
13.5	45.78	3.390	–	–

Величины скорости сдвига, γ (с^{-1}), напряжения сдвига τ (Па) и динамической вязкости η (Па·с) для системы *N*-цетилпиридиния бромид–салицилат натрия–бромид натрия–вода при 298.15 К

$c(\text{ЦПБ})$	0.25 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³	
$c(\text{СН})$	0.25 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³		0.25 моль·дм ⁻³	
$c(\text{NaBr})$	0 моль·дм ⁻³		0.0005 моль·дм ⁻³		0.0025 моль·дм ⁻³		0.025 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η	τ	η	τ	η
0.9	0.92	0.510	–	–	–	–	–	–
1.0	1.10	0.408	–	–	–	–	–	–
1.5	1.71	0.571	–	–	–	–	–	–
1.8	2.69	0.598	–	–	–	–	–	–
2.7	3.06	0.566	0.92	0.340	–	–	–	–
3.0	6.00	0.740	1.65	0.550	1.47	0.489	1.35	0.448
4.5	9.36	1.040	2.20	0.489	2.02	0.448	2.02	0.448
5.4	10.47	0.775	2.57	0.476	2.57	0.476	2.45	0.453
8.1	16.10	0.993	5.26	0.649	4.77	0.589	4.71	0.581
9.0	19.40	0.798	7.89	0.877	7.47	0.829	7.47	0.829
13.5	29.44	1.090	9.12	0.675	8.20	0.607	8.26	0.612
16.2	33.11	0.817	13.95	0.861	13.22	0.816	12.91	0.797
24.3	49.39	1.016	17.01	0.700	15.30	0.629	15.67	0.644
27.0	59.06	0.810	25.40	0.940	23.56	0.872	23.75	0.879
40.5	–	–	28.52	0.704	25.52	0.630	26.32	0.649
48.6	–	–	42.90	0.882	39.41	0.811	39.41	0.811
72.9	–	–	51.47	0.706	46.70	0.640	47.12	0.646

Величины скорости сдвига, γ (с^{-1}), напряжения сдвига τ (Па) и динамической вязкости η (Па·с) для системы цетилтриметиламмония бромид– пара-толуолсульфонат натрия –бензол–вода при 298.15 К

$c(\text{ЦТАБ})$	0.05 моль·дм ⁻³		0.05 моль·дм ⁻³		0.05 моль·дм ⁻³	
$c(n\text{-ТСН})$	0.05 моль·дм ⁻³		0.05 моль·дм ⁻³		0.05 моль·дм ⁻³	
$c(\text{бензол})$	0 моль·дм ⁻³		0.005 моль·дм ⁻³		0.05 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η	τ	η
0.5	8.75	17.503	5.20	10.404	–	–
0.9	11.75	13.056	6.85	7.616	–	–
1.0	13.83	13.831	8.75	8.751	–	–
1.5	14.32	9.547	9.30	6.201	–	–
1.8	15.48	8.602	10.83	6.018	–	–
2.7	15.91	5.893	11.20	4.148	–	–
3.0	17.75	5.916	13.40	4.467	–	–
4.5	19.40	4.311	14.14	3.141	–	–
5.4	20.20	3.740	14.38	2.663	–	–
8.1	22.89	2.825	15.61	1.926	0.73	0.090
9.0	27.30	3.032	16.16	1.795	1.41	0.156
13.5	29.50	2.185	16.52	1.224	1.84	0.136
16.2	40.39	2.493	17.63	1.088	2.51	0.154
24.3	44.55	1.833	18.05	0.743	3.55	0.146
27.0	50.92	1.885	21.05	0.779	4.41	0.163
40.5	55.08	1.360	21.54	0.531	4.96	0.122
48.6	–	–	22.40	0.460	7.41	0.152
72.9	–	–	24.85	0.340	7.96	0.109
81.0	–	–	25.95	0.320	10.40	0.128
121.5	–	–	26.74	0.220	11.93	0.098
145.8	–	–	32.50	0.222	13.95	0.095

Величины скорости сдвига, γ (с^{-1}), напряжения сдвига τ (Па) и динамической вязкости η (Па·с) для системы *N*-цетилпиридиния бромид–*пара*-нитробензоат натрия–вода при 298.15 К

c (ЦПБ)	0.127 моль·дм ⁻³		0.168 моль·дм ⁻³		0.221 моль·дм ⁻³	
c (<i>n</i> -НБН)	0.127 моль·дм ⁻³		0.168 моль·дм ⁻³		0.221 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η	τ	η
5.4	–	–	0.49	0.092	0.50	0.093
8.1	–	–	0.50	0.061	0.67	0.082
9.0	–	–	0.80	0.088	0.80	0.089
13.5	0.47	0.035	1.06	0.078	1.30	0.096
16.2	0.53	0.033	1.66	0.102	1.67	0.103
24.3	0.83	0.034	1.73	0.071	2.56	0.106
27.0	0.97	0.036	2.73	0.101	3.03	0.112
40.5	1.67	0.041	3.59	0.088	4.40	0.109
48.6	2.00	0.041	5.52	0.113	5.53	0.114
72.9	3.33	0.046	6.29	0.086	8.26	0.113
81.0	3.43	0.042	9.29	0.114	9.42	0.116
121.5	5.56	0.046	11.22	0.092	13.85	0.114
145.8	6.66	0.046	–	–	17.15	0.118

$c(\text{ЦПБ})$	0.291 моль·дм ⁻³		0.382 моль·дм ⁻³	
$c(n\text{-НБН})$	0.291 моль·дм ⁻³		0.382 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η
5.4	0.67	0.123	1.00	0.185
8.1	0.97	0.119	1.33	0.164
9.0	1.23	0.137	1.67	0.185
13.5	1.96	0.146	2.43	0.180
16.2	2.43	0.150	3.00	0.185
24.3	3.66	0.151	4.66	0.192
27.0	4.00	0.148	5.13	0.190
40.5	6.33	0.156	8.06	0.199
48.6	7.49	0.154	9.52	0.196
72.9	11.49	0.158	14.65	0.201
81.0	12.85	0.159	16.15	0.199
121.5	19.38	0.160	24.64	0.203
145.8	23.51	0.161	29.30	0.201

Величины скорости сдвига, γ (с^{-1}), напряжения сдвига τ (Па) и динамической вязкости η (Па·с) для системы *N*-цетилпиридиния бромид–*пара*-нитробензоат натрия–вода при 298.15 К

c (ЦПБ)	0.168 моль·дм ⁻³		0.168 моль·дм ⁻³		0.168 моль·дм ⁻³	
c (<i>n</i> -НБН)	0.1 моль·дм ⁻³		0.15 моль·дм ⁻³		0.168 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η	τ	η
5.4	–	–	–	–	0.49	0.092
8.1	1.60	0.197	0.67	0.082	0.50	0.061
9.0	1.86	0.207	0.83	0.093	0.80	0.088
13.5	2.76	0.205	1.37	0.101	1.06	0.078
16.2	3.56	0.220	1.50	0.093	1.66	0.102
24.3	5.26	0.217	2.60	0.107	1.73	0.071
27.0	6.03	0.223	2.86	0.106	2.73	0.101
40.5	9.19	0.227	4.56	0.113	3.59	0.088
48.6	11.09	0.228	5.39	0.111	5.52	0.113
72.9	16.68	0.229	8.39	0.115	6.29	0.086
81.0	18.51	0.229	9.26	0.114	9.29	0.114
121.5	27.14	0.223	14.05	0.116	11.22	0.092
145.8	31.80	0.218	16.88	0.116	–	–

$c(\text{ЦПБ})$	0.168 моль·дм ⁻³		0.168 моль·дм ⁻³	
$c(n\text{-НБН})$	0.2 моль·дм ⁻³		0.3 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η
5.4	—	—	—	—
8.1	—	—	—	—
9.0	—	—	—	—
13.5	0.50	0.037	—	—
16.2	0.63	0.039	—	—
24.3	1.07	0.044	—	—
27.0	1.27	0.047	—	—
40.5	2.00	0.049	—	—
48.6	2.43	0.050	0.20	0.004
72.9	3.83	0.053	0.53	0.007
81.0	4.23	0.052	0.67	0.008
121.5	6.59	0.054	1.10	0.009
145.8	7.83	0.054	1.30	0.009

Величины скорости сдвига, γ (с^{-1}), напряжения сдвига τ (Па) и динамической вязкости η (Па·с) для системы *N*-цетилпиридиния бромид–*пара*-нитробензоат натрия–бензол–вода при 298.15 К

$c(\text{ЦПБ})$	0.168 моль·дм ⁻³		0.168 моль·дм ⁻³		0.168 моль·дм ⁻³	
$c(n\text{-НБН})$	0.168 моль·дм ⁻³		0.168 моль·дм ⁻³		0.168 моль·дм ⁻³	
$c(\text{бензол})$	0 моль·дм ⁻³		0.01 моль·дм ⁻³		0.05 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η	τ	η
5.4	0.49	0.092	0.53	0.099	1.67	0.308
8.1	0.50	0.061	0.93	0.115	2.33	0.288
9.0	0.80	0.088	1.03	0.115	2.73	0.303
13.5	1.06	0.078	1.73	0.128	4.23	0.313
16.2	1.66	0.102	2.06	0.127	5.19	0.321
24.3	1.73	0.071	3.40	0.140	7.73	0.318
27.0	2.73	0.101	3.86	0.143	8.89	0.329
40.5	3.59	0.088	5.79	0.143	13.15	0.325
48.6	5.52	0.113	6.93	0.143	16.18	0.333
72.9	6.29	0.086	10.42	0.143	23.81	0.327
81.0	9.29	0.114	11.69	0.144	26.91	0.332
121.5	11.22	0.092	17.42	0.143	–	–
145.8	–	–	21.31	0.146	–	–

Величины скорости сдвига, γ (с^{-1}), напряжения сдвига τ (Па) и динамической вязкости η (Па·с) для системы *N*-цетилпиридиния бромид–*пара*-нитробензоат натрия–бензол–вода при 298.15 К

$c(\text{ЦПБ})$	0.291 моль·дм ⁻³		0.3 моль·дм ⁻³		0.3 моль·дм ⁻³	
$c(n\text{-НБН})$	0.291 моль·дм ⁻³		0.3 моль·дм ⁻³		0.3 моль·дм ⁻³	
$c(\text{бензол})$	0 моль·дм ⁻³		0.01 моль·дм ⁻³		0.05 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η	τ	η
5.4	0.67	0.123	1.67	0.308	2.13	0.395
8.1	0.97	0.119	2.13	0.263	3.33	0.411
9.0	1.23	0.137	2.66	0.296	3.73	0.414
13.5	1.96	0.146	3.40	0.252	5.66	0.419
16.2	2.43	0.150	4.36	0.269	6.73	0.415
24.3	3.66	0.151	5.43	0.223	10.32	0.425
27.0	4.00	0.148	6.46	0.239	11.29	0.418
40.5	6.33	0.156	7.96	0.197	17.38	0.429
48.6	7.49	0.154	10.06	0.207	20.85	0.429
72.9	11.49	0.158	12.39	0.170	31.50	0.432
81.0	12.85	0.159	14.32	0.177	–	–
121.5	19.38	0.160	17.65	0.145	–	–
145.8	23.51	0.161	20.41	0.140	–	–

Величины скорости сдвига, γ (с⁻¹), напряжения сдвига τ (Па) и динамической вязкости η (Па·с) для системы *N*-цетилпиридиния бромид–*пара*-нитробензоат натрия–бромид натрия–вода при 298.15 К

$c(\text{ЦПБ})$	0.291 моль·дм ⁻³		0.291 моль·дм ⁻³		0.291 моль·дм ⁻³	
$c(n\text{-НБН})$	0.291 моль·дм ⁻³		0.291 моль·дм ⁻³		0.291 моль·дм ⁻³	
$c(\text{NaBr})$	0 моль·дм ⁻³		0.005 моль·дм ⁻³		0.291 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η	τ	η
5.4	0.67	0.123	0.53	0.099	–	–
8.1	0.97	0.119	1.03	0.127	0.60	0.074
9.0	1.23	0.137	1.30	0.144	0.73	0.081
13.5	1.96	0.146	2.06	0.153	1.20	0.089
16.2	2.43	0.150	2.53	0.156	1.43	0.088
24.3	3.66	0.151	3.96	0.163	2.23	0.092
27.0	4.00	0.148	4.36	0.162	2.53	0.094
40.5	6.33	0.156	6.93	0.171	3.86	0.095
48.6	7.49	0.154	8.42	0.173	4.86	0.100
72.9	11.49	0.158	12.62	0.173	7.33	0.100
81.0	12.85	0.159	14.12	0.174	8.19	0.101
121.5	19.38	0.160	21.45	0.177	12.32	0.101
145.8	23.51	0.161	25.91	0.178	14.99	0.103

Величины скорости сдвига, γ (с^{-1}), напряжения сдвига τ (Па) и динамической вязкости η (Па·с) для системы *N*-цетилпиридиния бромид–гептаноат натрия–вода при 298.15 К

c (ЦПБ)	0.05 моль·дм ⁻³		0.1 моль·дм ⁻³		0.2 моль·дм ⁻³		0.5 моль·дм ⁻³	
c (ГН)	0.05 моль·дм ⁻³		0.1 моль·дм ⁻³		0.2 моль·дм ⁻³		0.5 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η	τ	η	τ	η
8.1	–	–	–	–	0.17	0.021	0.20	0.025
9.0	–	–	–	–	0.20	0.022	0.20	0.022
13.5	–	–	–	–	0.47	0.035	0.33	0.025
16.2	–	–	–	–	0.53	0.033	0.50	0.031
24.3	–	–	0.33	0.014	0.93	0.038	0.73	0.030
27.0	–	–	0.43	0.016	0.97	0.036	0.90	0.033
40.5	0.60	0.015	0.67	0.016	1.67	0.041	1.50	0.037
48.6	0.77	0.016	0.90	0.019	2.00	0.041	2.10	0.043
72.9	1.33	0.018	1.57	0.021	3.40	0.047	2.96	0.041
81.0	1.53	0.019	1.70	0.021	3.73	0.046	3.43	0.042
121.5	2.30	0.019	2.73	0.022	5.66	0.047	5.19	0.043
145.8	2.86	0.020	3.40	0.023	6.66	0.046	6.33	0.043

Величины скорости сдвига, γ (с^{-1}), напряжения сдвига τ (Па) и динамической вязкости η (Па·с) для системы *N*-цетилпиридиния бромид–гептаноат натрия–вода при 298.15 К

c (ЦПБ)	0.2 моль·дм ⁻³		0.2 моль·дм ⁻³		0.2 моль·дм ⁻³	
c (ГН)	0.1 моль·дм ⁻³		0.2 моль·дм ⁻³		0.3 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η	τ	η
8.1	–	–	0.17	0.021	–	–
9.0	–	–	0.20	0.022	–	–
13.5	0.43	0.032	0.47	0.035	–	–
16.2	0.67	0.041	0.53	0.033	–	–
24.3	1.10	0.045	0.93	0.038	–	–
27.0	1.27	0.047	0.97	0.036	–	–
40.5	2.00	0.049	1.67	0.041	–	–
48.6	2.53	0.052	2.00	0.041	–	–
72.9	3.96	0.054	3.40	0.047	0.27	0.004
81.0	4.43	0.055	3.73	0.046	0.33	0.004
121.5	6.79	0.056	5.66	0.047	0.50	0.004
145.8	8.23	0.056	6.66	0.046	0.83	0.006

Величины скорости сдвига, γ (с^{-1}), напряжения сдвига τ (Па) и динамической вязкости η (Па·с) для системы *N*-цетилпиридиния бромид–гептаноат натрия–бензол–вода при 298.15 К

$c(\text{ЦПБ})$	0.2 моль·дм ⁻³		0.2 моль·дм ⁻³	
$c(\text{ГН})$	0.2 моль·дм ⁻³		0.2 моль·дм ⁻³	
$c(\text{бензол})$	0 моль·дм ⁻³		0.05 моль·дм ⁻³	
γ	τ	η	τ	η
8.1	0.17	0.021	–	–
9.0	0.20	0.022	0.47	0.052
13.5	0.47	0.035	0.70	0.052
16.2	0.53	0.033	0.87	0.053
24.3	0.93	0.038	1.47	0.060
27.0	0.97	0.036	1.70	0.063
40.5	1.67	0.041	2.66	0.066
48.6	2.00	0.041	3.20	0.066
72.9	3.40	0.047	5.00	0.069
81.0	3.73	0.046	5.59	0.069
121.5	5.66	0.047	8.62	0.071
145.8	6.66	0.046	10.323	0.071

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б1

Концентрационная зависимость величины молярной электропроводности Λ^c (См·см²·моль⁻¹) от молярной концентрации c (моль·дм⁻³) для растворов *N*-цетилпиридиния перхлората в системе вода–пропанол-2 ($x_2=0.3$)

278.15 К		288.15 К		298.15 К		308.15 К	
$c \cdot 10^3$	Λ^c						
0.10542	12.679	0.10463	22.046	0.40920	28.798	0.10310	35.923
0.13307	11.221	0.13208	19.409	0.54171	25.554	0.13014	34.921
0.18058	11.052	0.23566	18.194	0.71434	25.126	0.17661	34.607
0.23743	10.971	0.30486	17.772	0.94536	24.657	0.23221	33.742
0.30714	11.099	0.41225	17.353	1.2596	24.184	0.40620	33.527
0.41533	10.793	0.54573	16.722	1.6599	24.412	0.53774	33.864
0.54982	10.768	0.71965	16.485	2.2068	23.041	0.70910	32.828
0.72503	10.387	0.95239	16.070	2.8289	22.172	0.93843	33.324
0.95951	10.226	1.2690	15.943	3.9068	21.903	1.2504	31.717
1.2785	10.072	1.6722	15.389	–	–	1.6477	30.986
1.6847	9.900	2.2232	15.027	–	–	2.1907	30.569
2.2399	9.701	2.8499	14.792	–	–	2.8082	29.975
2.8713	9.502	3.9359	14.352	–	–	3.8782	28.839
3.9653	9.244	–	–	–	–	–	–

Концентрационная зависимость величины молярной электропроводности Λ^c ($\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) от молярной концентрации c ($\text{моль}\cdot\text{дм}^{-3}$) для растворов *N*-цетилпиридиния перхлората в системе вода–пропанол-2 ($x_2=0.5$)

278.15 К		288.15 К		298.15 К		308.15 К	
$c\cdot 10^3$	Λ^c						
0.13950	12.407	0.13768	19.724	0.10239	29.189	0.10139	32.461
0.17899	12.076	0.17723	18.771	0.17549	28.338	0.13501	32.164
0.23329	13.206	0.23099	17.713	0.22872	28.039	0.17378	32.162
0.29561	11.588	0.29270	17.167	0.28982	26.565	0.22650	31.216
0.38807	11.313	0.38425	17.296	0.38047	25.673	0.28701	30.631
0.50571	11.105	0.50074	16.687	0.49581	25.254	0.37677	30.384
0.64634	10.846	0.63998	16.352	0.63368	25.038	0.49100	29.977
0.85195	10.873	0.84357	15.808	0.83527	23.634	0.62753	29.346
1.0948	10.380	1.0841	15.534	1.0734	23.282	0.82716	29.116
1.4306	10.107	1.4166	15.091	1.4027	22.788	1.0630	28.352
1.8575	9.8383	1.8392	14.588	1.8212	21.761	1.3890	27.679
2.4128	9.5710	2.3891	14.075	2.3656	20.862	1.8035	27.847
3.13630	9.2319	3.1054	13.704	3.0749	20.039	2.3427	26.263
4.0906	8.9062	4.0504	13.082	4.0106	18.857	3.0451	25.211
–	–	–	–	–	–	3.9717	24.392

Концентрационная зависимость величины молярной электропроводности Λ^c ($\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) от молярной концентрации c ($\text{моль}\cdot\text{дм}^{-3}$) для растворов *N*-цетилпиридиния перхлората в системе вода–пропанол-2 ($x_2=0.7$)

278.15 К		288.15 К		298.15 К		308.15 К	
$c\cdot 10^3$	Λ^c						
0.10490	14.061	0.10368	19.922	0.10247	27.824	0.10126	34.084
0.17173	13.107	0.13647	19.345	0.13487	27.750	0.13327	33.213
0.23038	12.735	0.16975	18.701	0.16776	27.685	0.16578	31.782
0.29544	12.225	0.22772	18.062	0.22506	26.016	0.22239	30.566
0.38673	11.518	0.29203	17.542	0.28861	25.128	0.28519	30.889
0.48468	11.502	0.38226	16.853	0.37779	23.185	0.37332	30.453
0.63169	11.235	0.47907	16.667	0.47347	22.998	0.46787	29.888
0.83226	10.550	0.62438	16.055	0.61708	22.050	0.60978	28.782
1.0784	10.199	0.82264	15.632	0.81302	21.370	0.80340	27.786
1.4002	9.810	1.0660	14.838	1.0535	20.626	1.0410	26.730
1.8216	9.318	1.3840	14.060	1.3678	19.176	1.3517	25.286
2.3539	8.916	1.8006	13.425	1.7795	18.264	1.7585	24.072
3.0699	8.388	2.3267	12.469	2.2995	17.581	2.2723	22.845
4.0164	7.912	3.0344	11.876	2.9989	16.532	2.9635	21.488
–	–	3.9700	11.201	3.9236	15.480	3.8772	20.163

Концентрационная зависимость величины молярной электропроводности Λ^c (См·см²·моль⁻¹) от молярной концентрации c (моль·дм⁻³) для растворов *N*-цетилпиридиния перхлората в пропаноле-2

278.15 К		288.15 К		298.15 К		308.15 К	
$c \cdot 10^4$	Λ^c						
0.68172	11.793	0.67438	16.027	0.66695	21.687	0.65944	27.764
0.79467	11.659	0.78611	15.808	0.77746	21.478	0.76870	27.474
0.91543	11.568	0.90548	15.684	0.89551	20.727	0.88542	27.050
1.0483	11.493	1.0370	15.616	1.0256	20.622	1.0140	26.835
1.2266	11.279	1.2134	15.311	1.2000	20.383	1.1865	26.501
1.4099	11.138	1.3947	15.054	1.3794	20.120	1.3638	25.807
1.6439	11.028	1.6262	14.921	1.6083	19.795	1.5902	25.519
1.9042	10.713	1.8837	14.498	1.8630	19.194	1.8420	24.660
2.2296	10.482	2.2056	14.146	2.1813	18.662	2.1567	24.044
2.5666	10.267	2.5390	13.848	2.5110	18.240	2.4827	23.469
2.9675	10.022	2.9355	13.521	2.9032	17.800	2.8705	22.851
3.4386	9.778	3.4016	13.166	3.3642	17.324	3.3263	22.198
3.9637	9.495	3.9210	12.801	3.8778	16.823	3.8341	21.530
4.6328	9.199	4.5829	12.087	4.5325	16.263	4.4814	20.786
5.3572	8.922	5.2995	12.004	5.2412	15.751	5.1822	20.109

Таблица Б5

Концентрационная зависимость величины молярной электропроводности Λ^c (См·см²·моль⁻¹) от молярной концентрации c (моль·дм⁻³) для растворов цетилтриметиламмония перхлората в системе вода–пропанол-2 ($x_2=0.3$)

278.15 К		288.15 К		298.15 К		308.15 К		318.15 К	
$c \cdot 10^3$	Λ^c	$c \cdot 10^3$	Λ^c	$c \cdot 10^4$	Λ^c	$c \cdot 10^4$	Λ^c	$c \cdot 10^4$	Λ^c
0.0501517	12.41	0.304489	19.13	2.25453	28.13	2.23800	40.96	1.38686	55.50
0.0661978	11.98	0.657061	17.72	3.84311	26.55	3.00026	37.32	1.71698	52.52
1.10113	11.28	0.843252	16.89	6.52212	24.37	3.81494	35.62	2.97842	46.56
1.42429	10.90	1.09295	16.43	8.37030	23.80	4.90496	34.04	3.78717	44.70
1.83284	10.37	1.41372	16.19	–	–	6.47432	33.36	–	–

Таблица Б6

Концентрационная зависимость величины молярной электропроводности Λ^c (См·см²·моль⁻¹) от молярной концентрации c (моль·дм⁻³) для растворов цетилтриметиламмония перхлората в системе вода–пропанол-2 ($x_2=0.5$)

278.15 К		288.15 К		298.15 К		308.15 К		318.15 К	
$c \cdot 10^3$	Λ^c								
0.46192	11.47	0.457381	16.72	0.452884	23.40	0.44848	31.85	0.44408	40.74
0.59567	11.21	0.589808	16.38	0.584009	22.89	0.98822	29.74	0.57266	40.02
0.77975	10.97	0.772077	16.09	0.764487	22.47	1.28644	29.11	0.74964	39.62
1.01784	10.82	1.00782	15.81	0.997916	22.13	1.64899	28.21	0.97853	38.75
1.32499	10.57	1.31195	15.45	1.29906	21.55	2.14979	27.32	1.27383	37.78
1.69840	10.33	1.68169	15.07	1.66516	21.03	2.78022	26.32	1.63283	36.61
2.21418	9.94	2.19240	14.57	2.17085	20.30	–	–	2.12872	35.25
2.86347	9.65	2.83531	14.16	2.80746	19.69	–	–	2.75297	34.31
4.10910	9.16	4.06871	13.39	4.02875	18.88	–	–	3.95060	32.55

Концентрационная зависимость величины молярной электропроводности Λ^c (См·см²·моль⁻¹) от молярной концентрации c (моль·дм⁻³) для растворов цетилтриметиламмония перхлората в системе вода–пропанол-2 ($x_2=0.7$)

278.15 К		288.15 К		298.15 К		308.15 К		318.15 К	
$c \cdot 10^3$	Λ^c	$c \cdot 10^3$	Λ^c	$c \cdot 10^4$	Λ^c	$c \cdot 10^4$	Λ^c	$c \cdot 10^3$	Λ^c
0.27249	12.44	0.207363	18.41	1.56414	25.87	2.02512	34.73	0.200087	42.52
0.46391	12.33	0.269345	18.37	2.04938	25.59	2.63044	33.55	0.259893	42.38
0.59601	11.72	0.347764	18.00	2.66194	24.67	3.39629	33.08	0.335561	42.21
0.78689	11.08	0.458547	17.01	3.43696	24.56	4.47821	31.70	0.442458	39.99
1.02595	10.56	0.589117	16.55	4.53184	23.23	5.75337	30.43	0.568447	39.08
1.75085	9.70	0.777791	15.75	5.82227	22.53	7.59598	28.88	0.750502	36.49
2.29309	9.08	1.01409	14.94	7.68695	21.60	–	–	0.978517	34.58
–	–	1.33211	14.62	–	–	–	–	1.28538	32.66
–	–	1.73061	13.96	–	–	–	–	1.66992	32.35

Концентрационная зависимость величины молярной электропроводности Λ^c ($\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) от молярной концентрации c ($\text{моль}\cdot\text{дм}^{-3}$) для растворов тетра-*n*-пентиламмония перхлората в системе вода–пропанол-2 при 298.15 К

$x_2=0.3$		$x_2=0.5$		$x_2=0.7$		$x_2=1$	
$c\cdot 10^3$	Λ^c						
0.26640	23.56	0.22569	23.04	0.23714	22.47	0.051902	22.35
0.35143	23.28	0.31204	22.61	0.32681	21.78	0.069928	21.94
0.47717	23.07	0.44084	22.10	0.47729	20.72	0.10084	21.04
0.66687	22.99	0.61903	21.57	0.67802	19.75	0.14629	19.81
0.88969	22.58	0.85234	20.99	0.93257	18.78	0.19087	18.99
1.2100	22.15	1.1815	20.31	1.3352	17.54	0.25216	17.86
1.6244	21.72	1.6518	19.44	1.8783	16.32	0.35142	16.57
2.2022	21.08	2.3406	18.42	2.6738	15.03	0.47889	15.40
2.9873	20.35	3.2426	17.39	3.7934	13.76	0.65665	14.20
4.0519	19.64	4.5472	16.28	5.3671	12.50	0.89492	12.99
–	–	6.3746	15.14	7.5968	11.28	1.2180	11.83
–	–	–	–	–	–	1.6822	10.67
–	–	–	–	–	–	2.4096	9.17
–	–	–	–	–	–	3.1415	8.61
–	–	–	–	–	–	4.3217	7.66

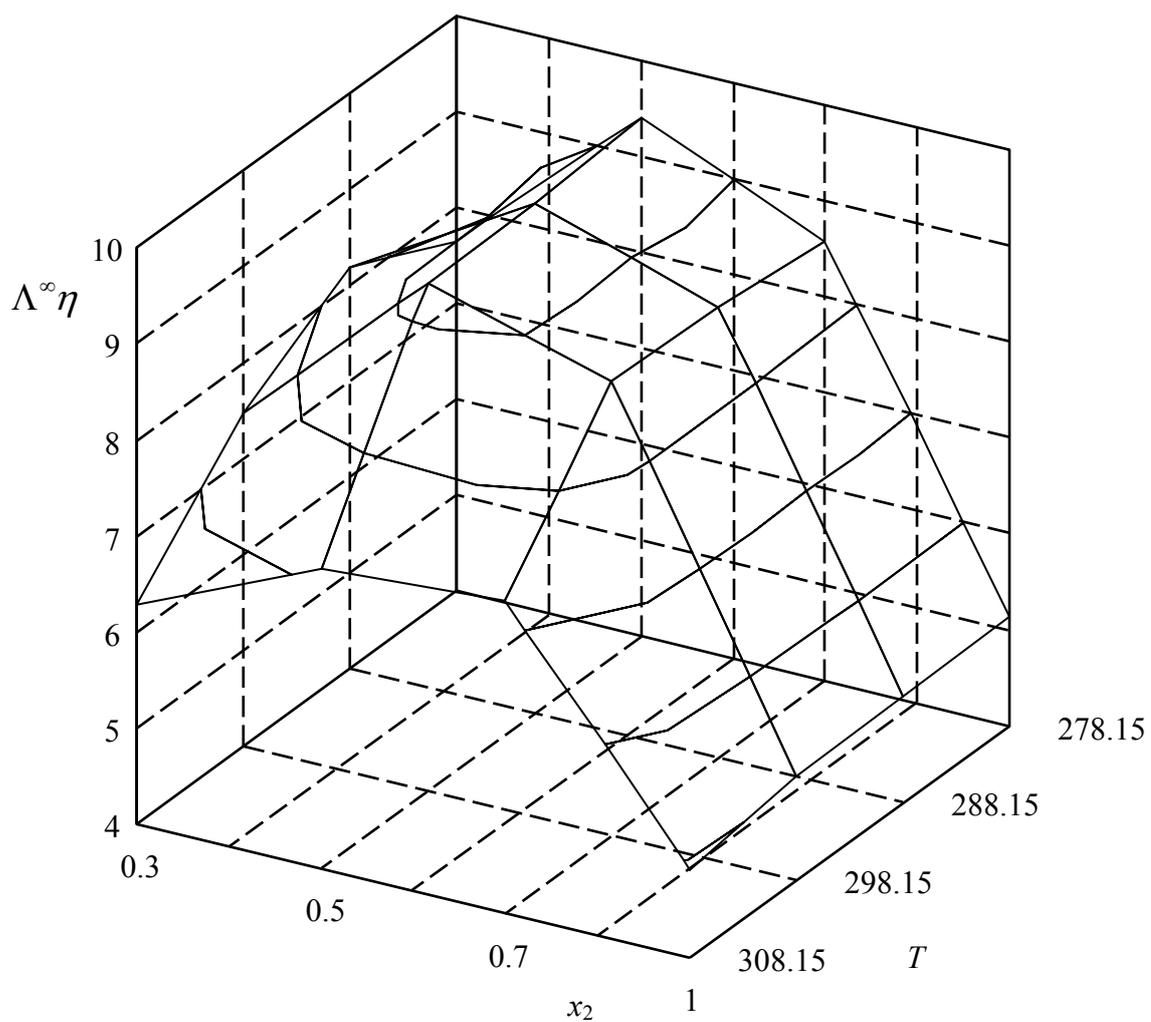


Рисунок Б1. Графическая зависимость значений произведений Писаржевского–Вальдена $\Lambda^\infty \eta$ ($\text{См} \cdot \text{Н} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}$) от состава растворителя вода–пропанол-2 и температуры для ЦПП.

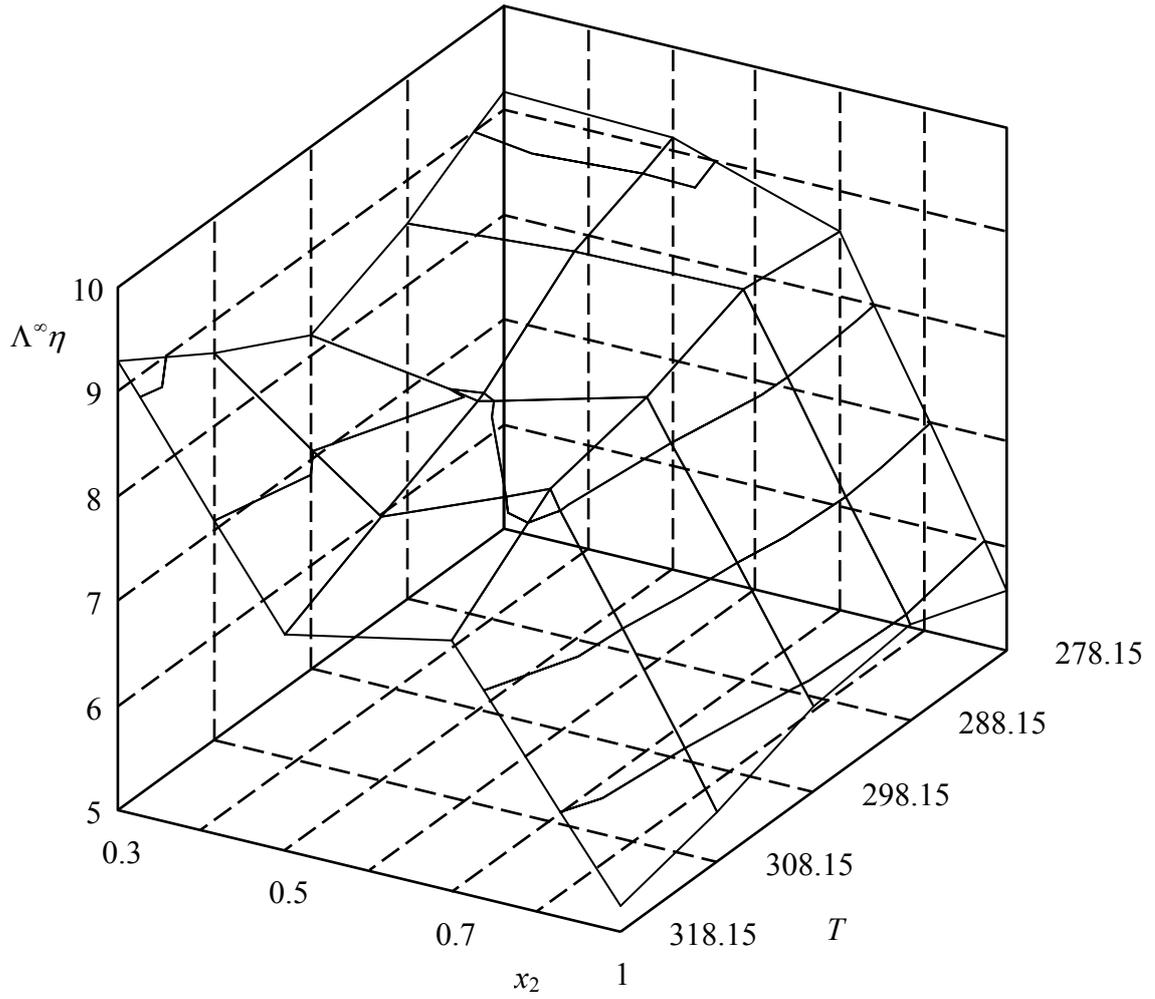


Рисунок Б2. Графическая зависимость значений произведений Писаржевского–Вальдена $\Lambda^\infty \eta$ ($\text{См} \cdot \text{Н} \cdot \text{с} \cdot \text{моль}^{-1}$) от состава растворителя вода–пропанол-2 и температуры для ЦТАП.

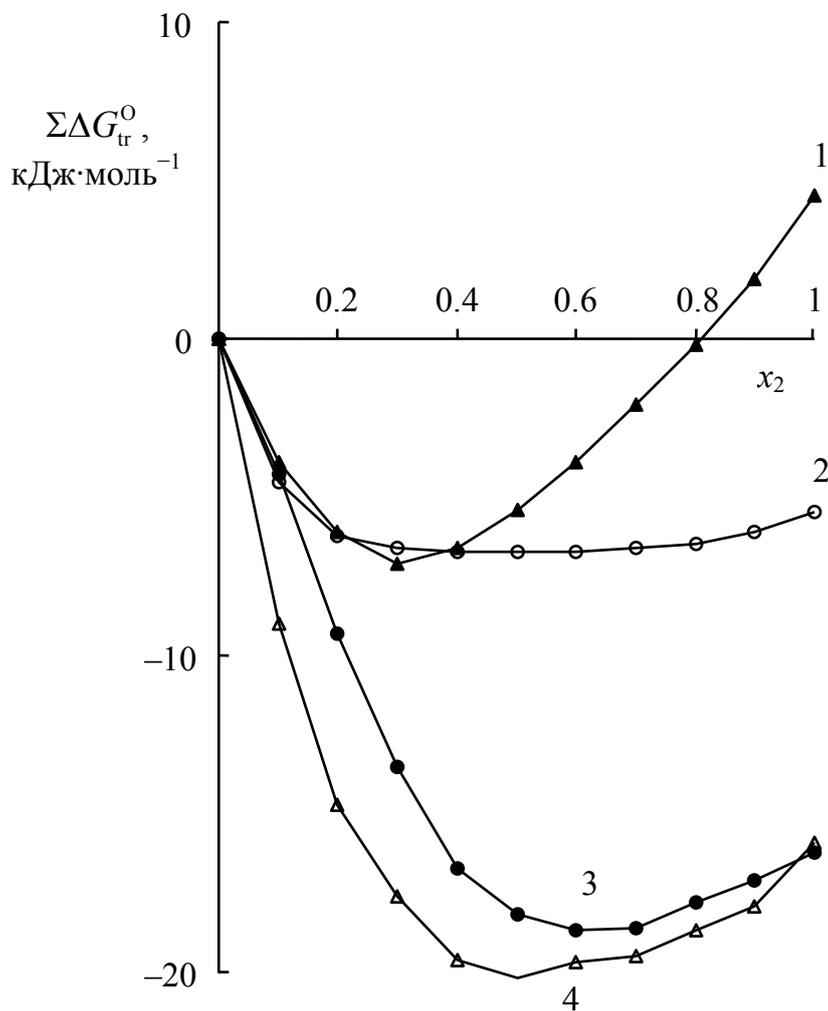


Рисунок Б3. Зависимость $\Sigma\Delta G_{tr}^0$ для ионов перхлората тетра-*n*-пропиламмония (1), перхлората тетра-*n*-бутиламмония (2), перхлората *изо*-пентилтри-*n*-бутиламмония (3) и перхлората тетрафениларсония (4) от состава растворителя вода–этанол при температуре 298.15 К [119].

**Значения коэффициентов уравнения (4.5)
для *N*-цетилпиридиния перхлората в системе вода–пропанол-2
в интервале температур 278.15–308.15 К**

Коэф- фици- ент	x_2				
	0.1	0.3	0.5	0.7	1
a_1	734658.68	550702.72	-1218066.4	306002.2	3479238.4
a_2	-208640290	-130888530	-74673010	-73940728	1.25162710
a_3	369264.1	80256.752	375627.32	49008.752	-553304.73
a_4	-3255.2284	-2016.7837	-2359.7911	-1230.1785	236.90654

Таблица Б11

**Значения коэффициентов уравнения (4.5)
для цетилтриметиламмония перхлората в системе вода–пропанол-2
в интервале температур 278.15–308.15 К**

Коэф- фици- ент	x_2				
	0.1	0.3	0.5	0.7	1
a_1	621584.67	4123188.4	1503916.9	2161608.3	213772.54
a_2	-1.32558240	-135773230	-89443348	-136864070	-48056159
a_3	75156.522	-678000.79	-185433.54	-257382.24	31860.06
a_4	-2100.7244	552.90013	-594.50162	-882.59702	-850.48182

ПРИЛОЖЕНИЕ В

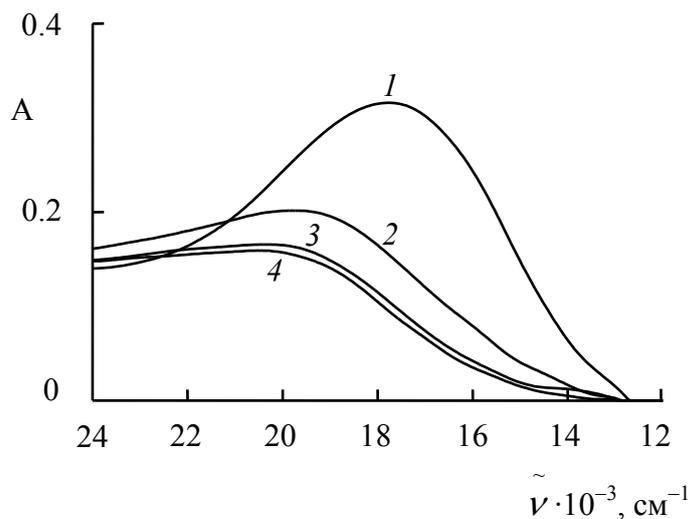


Рисунок В1. Спектры соединения I с концентрацией $2.68 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³ в ацетоне: 1 — без добавки перхлората *N*-бутилпиридиния; 2, 3, 4 — с добавками перхлората *N*-бутилпиридиния $1.04 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³, $3.12 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $5.20 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³ соответственно.

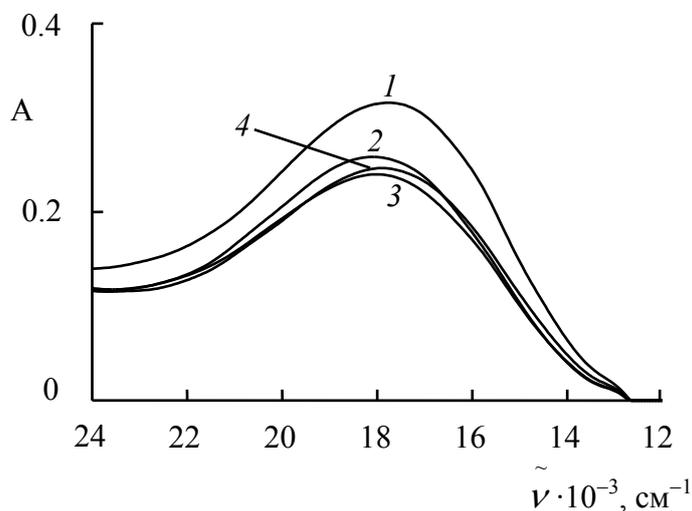


Рисунок В2. Спектры соединения I с концентрацией $2.68 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³ в ацетоне: 1 — без добавки бромида цетилтриметиламмония; 2, 3, 4 — с добавками бромида цетилтриметиламмония; $1.23 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³, $3.69 \cdot 10^{-4}$ моль/л и $9.84 \cdot 10^{-4}$ моль·дм⁻³ соответственно.

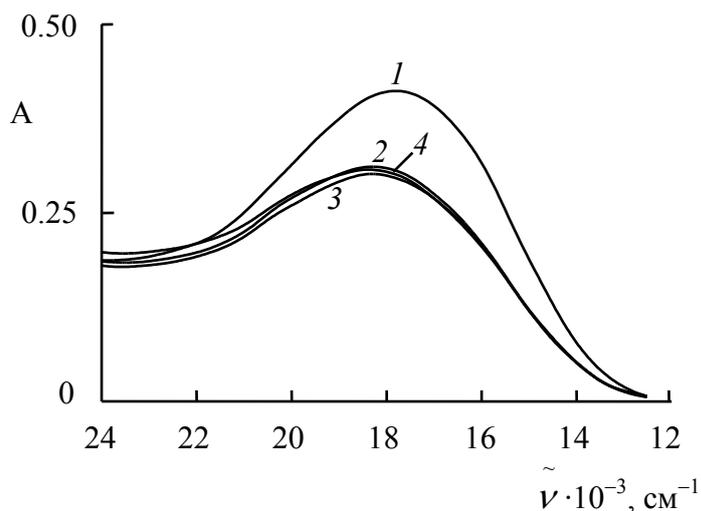


Рисунок В3. Спектры соединения I с концентрацией $2.68 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ в ацетоне: 1 — без добавки перхлората цетилтриметиламмония; 2, 3, 4 — с добавками перхлората цетилтриметиламмония; $9.38 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$, $2.81 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ и $4.69 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

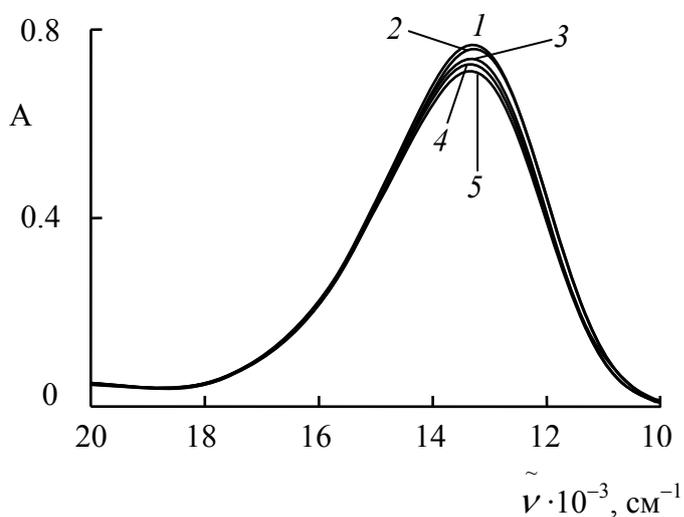


Рисунок В4. Спектр соединения IV с концентрацией $1.02 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ в ацетоне: 1 — без добавки перхлората *N*-цетилпиридиния; 2, 3, 4, и 5 — с добавками перхлората *N*-цетилпиридиния $2.77 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$, $2.49 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$, $1.38 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ и $8.31 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

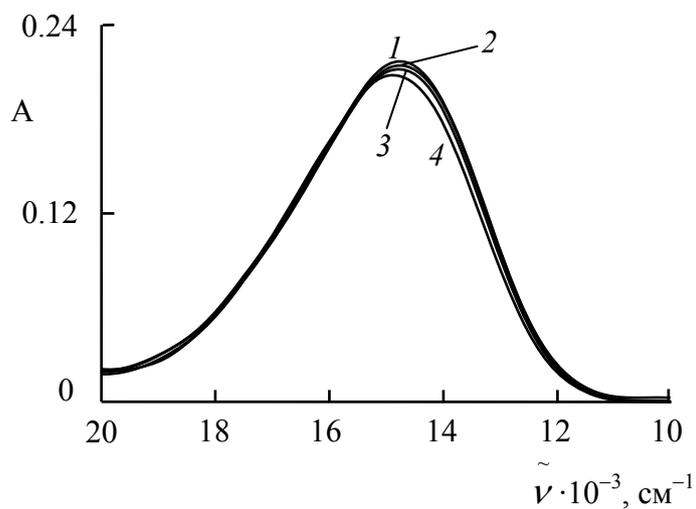


Рисунок В5. Спектр соединения II с концентрацией $2.68 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$ в ацетоне: 3 — без добавки перхлората *N*-цетилпиридиния; 1, 2 и 4 с добавками *N*-цетилпиридиния $3.20 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$, $1.60 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ и $2.88 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

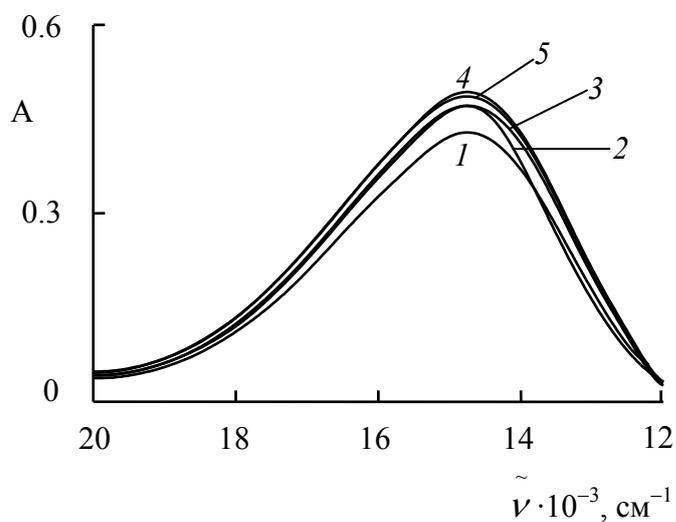


Рисунок В6. Спектры соединения II с концентрацией $9.61 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$ в ацетоне: 1 — без добавки перхлората цетилтриметиламмония; 2, 3, 4, 5 — с добавками перхлората цетилтриметиламмония 10^{-4} моль·дм $^{-3}$, $3.00 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$, $5.00 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ и $9.00 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

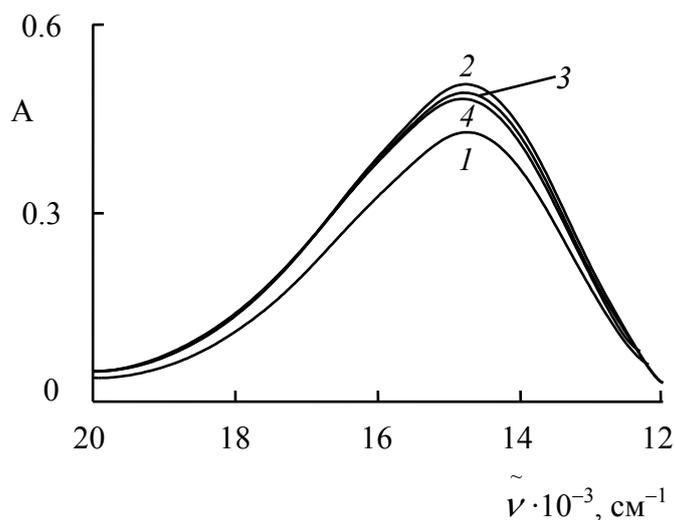


Рисунок В7. Спектры соединения II с концентрацией $9.61 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$ в ацетоне: 1 — без добавки перхлората *N*-бутилпиридиния; 2, 3, 4 — с добавками перхлората *N*-бутилпиридиния $2.85 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$, $4.76 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ и $8.56 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

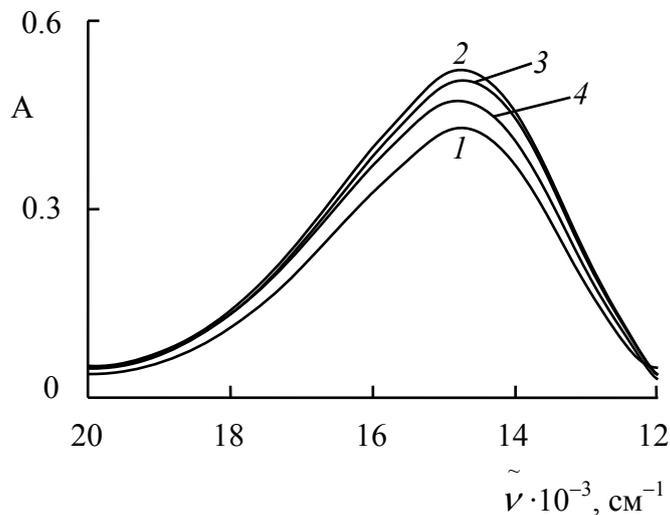


Рисунок В8. Спектры соединения II с концентрацией $9.61 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$ в ацетоне: 1 — без добавки бромида цетилтриметиламмония; 2, 3, 4 — с добавками бромида цетилтриметиламмония; $1.09 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$, $5.45 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ и $9.81 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

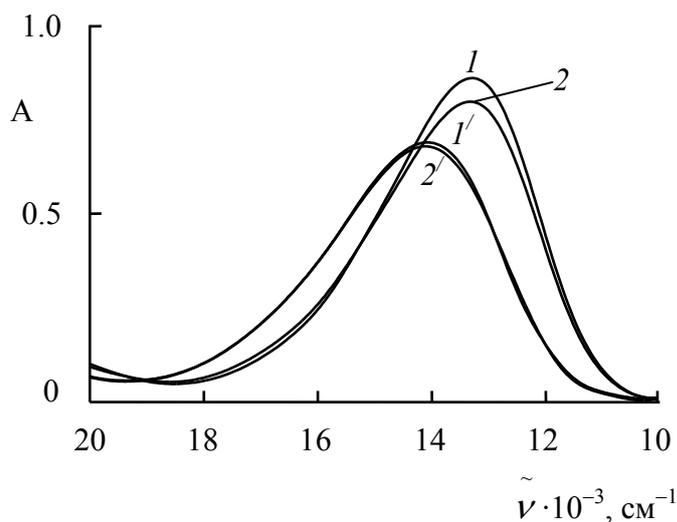


Рисунок В9. Спектр соединения II в смеси бензол-ацетон с концентрацией $9.47 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$: 1 и 1' — без добавки перхлората *N*-цетилпиридиния; 2 и 2' — с добавками перхлората *N*-цетилпиридиния $1.03 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$; 1 и 2 — система 80% бензол-20% ацетон, 1' и 2' — система 50% бензол-50% ацетон.

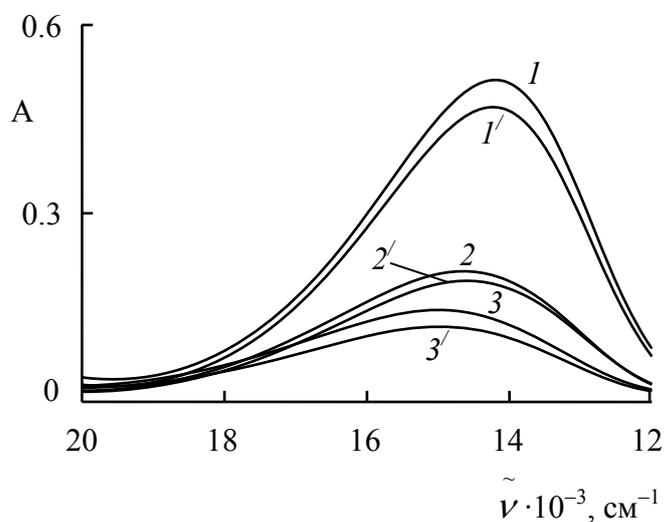


Рисунок В10. Спектр соединения II с концентрацией $8.2 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$ в хлороформе: 1 и 1' — без добавок перхлората *N*-бутилпиридиния; 1', 2', и 3' — с добавками воды 0.01 моль·дм $^{-3}$; 2 и 2', 3 и 3' — с добавками перхлората *N*-бутилпиридиния $1.84 \cdot 10^{-3}$ моль·дм $^{-3}$ и $4.61 \cdot 10^{-3}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

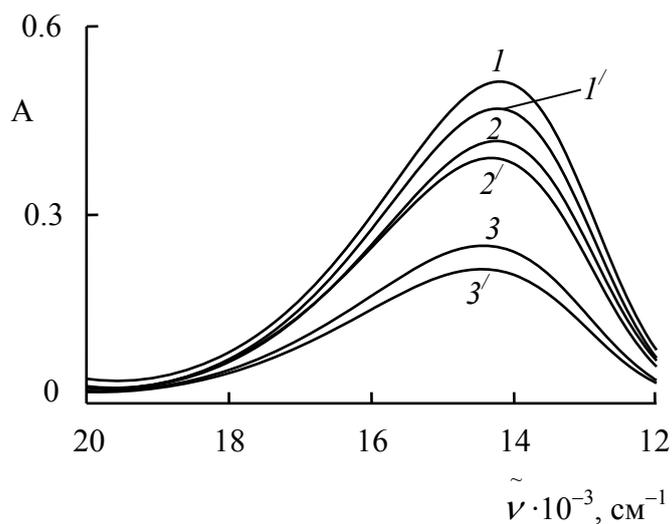


Рисунок В11. Спектр соединения II с концентрацией $8.20 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$ в хлороформе: 1 и 1' — без добавок бромида цетилтриметиламмония; 1', 2', и 3' — с добавками воды 0.01 моль·дм $^{-3}$; 2 и 2', 3 и 3' — с добавками бромида цетилтриметиламмония $9.80 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ и $4.90 \cdot 10^{-3}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

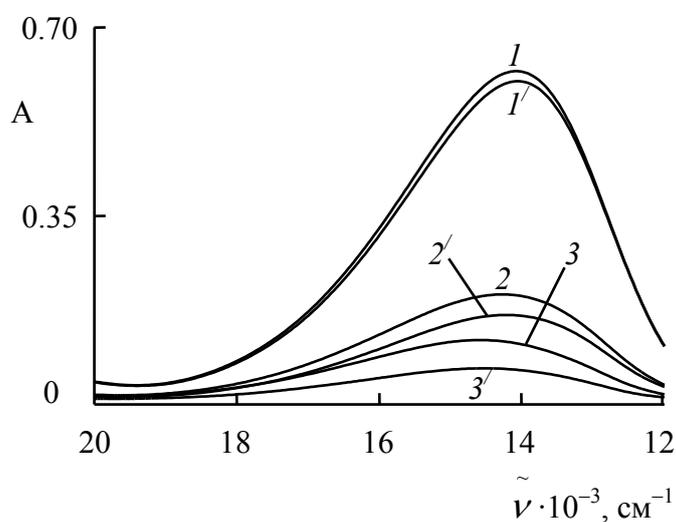


Рисунок В12. Спектр соединения III с концентрацией $8.90 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$ в хлороформе: 1 и 1' — без добавок перхлората *N*-бутилпиридиния; 1', 2' и 3' — с добавками воды 0.01 моль·дм $^{-3}$; 2 и 2', 3 и 3' — с добавками перхлората *N*-бутилпиридиния $1.84 \cdot 10^{-3}$ моль·дм $^{-3}$ и $4.61 \cdot 10^{-3}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

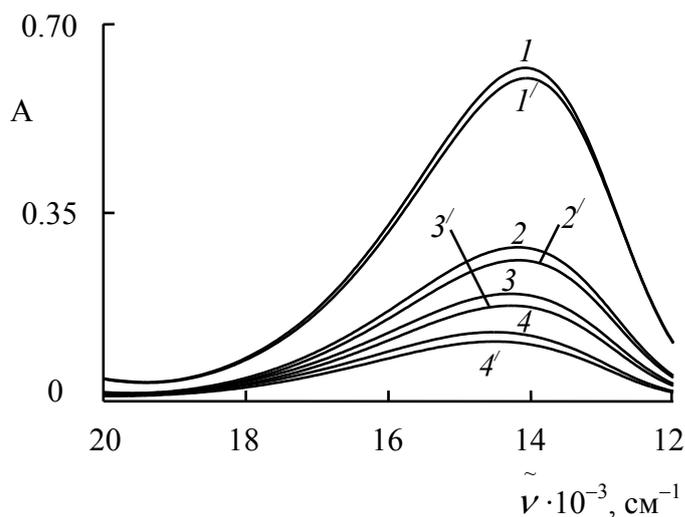


Рисунок В13. Спектр соединения III с концентрацией $8.90 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$ в хлороформе: 1 и 1' — без добавок перхлората *N*-цетилпиридиния; 1', 2', 3' и 4' — с добавками воды 0.01 моль·дм $^{-3}$; 2 и 2', 3 и 3', 4 и 4' — с добавками перхлората *N*-цетилпиридиния $9.78 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$, $1.96 \cdot 10^{-3}$ моль·дм $^{-3}$ и $4.89 \cdot 10^{-3}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

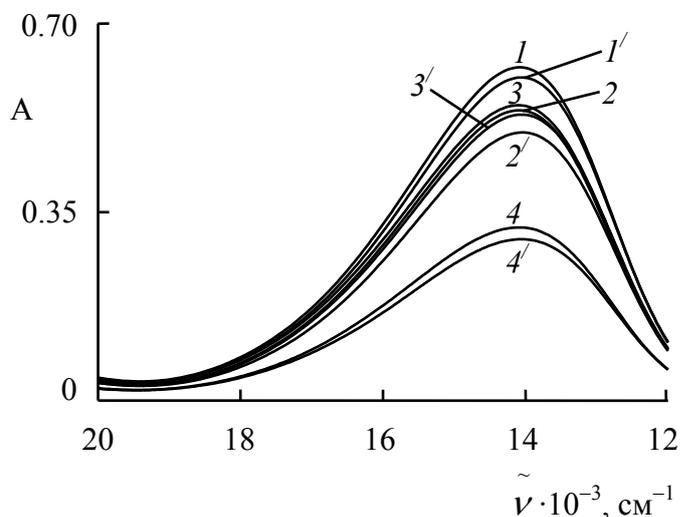


Рисунок В14. Спектр соединения III с концентрацией $8.90 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$ в хлороформе: 1 и 1' — без добавок бромидида цетилтриметиламмония; 1', 2', 3' и 4' — с добавками воды 0.01 моль·дм $^{-3}$; 2 и 2', 3 и 3', 4 и 4' — с добавками бромидида цетилтриметиламмония $9.80 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$, $1.96 \cdot 10^{-3}$ моль·дм $^{-3}$ и $4.90 \cdot 10^{-3}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

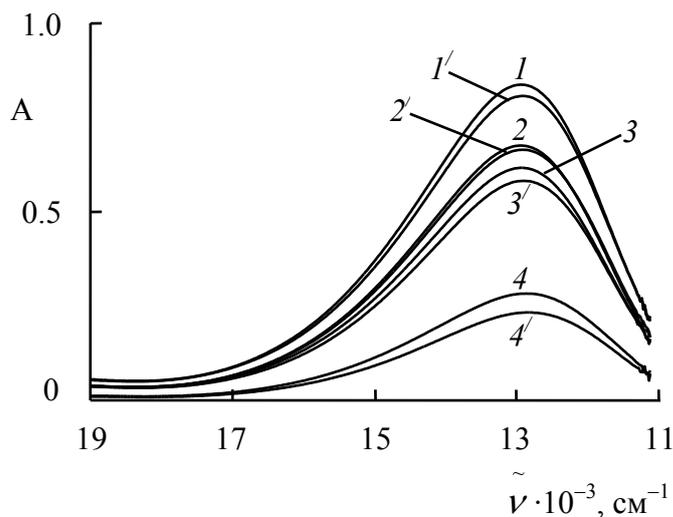


Рисунок В15. Спектр соединения IV с концентрацией $9.71 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$ в хлороформе: 1 и 1' — без добавок бромиды цетилтриметиламмония; 1', 2', 3' и 4' — с добавками воды 0.01 моль·дм $^{-3}$; 2 и 2', 3 и 3', 4 и 4' — с добавками бромиды цетилтриметиламмония $9.80 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$, $1.96 \cdot 10^{-3}$ моль·дм $^{-3}$ и $4.90 \cdot 10^{-3}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

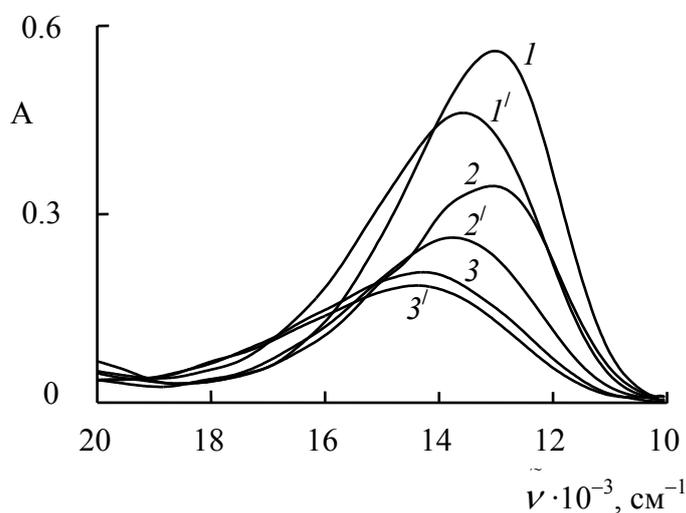


Рисунок В16. Спектры соединения II в хлорбензоле с концентрацией $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$: 1 и 1' — без добавок перхлората *N*-цетилпиридиния; 1', 2' и 3' — с добавками воды 0.01 моль·дм $^{-3}$; 2 и 2', 3 и 3' — с добавками перхлората *N*-цетилпиридиния $1.00 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ и $2.00 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

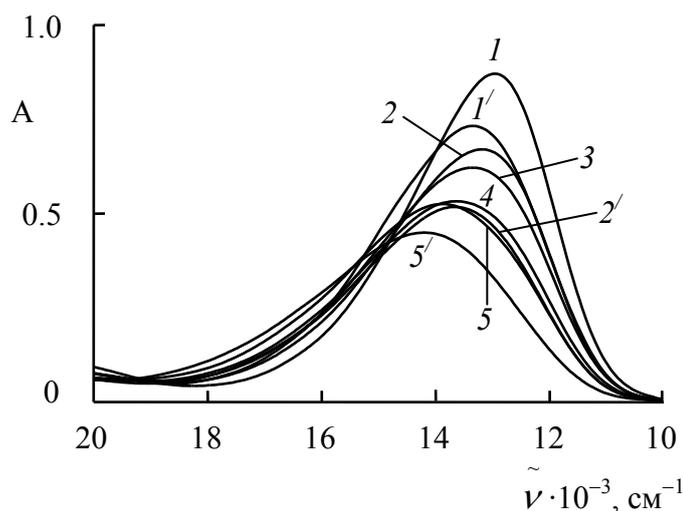


Рисунок В17. Спектры соединения III в хлорбензоле с концентрацией $1.00 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$: 1 и 1' — без добавок перхлората *N*-цетилпиридиния; 1', 2' и 5' — с добавками воды 0.01 моль·дм $^{-3}$; 2 и 2', 3, 4, 5 и 5' — с добавками перхлората *N*-цетилпиридиния $2.00 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$, $4.00 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$, $6.00 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ и $1.00 \cdot 10^{-3}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

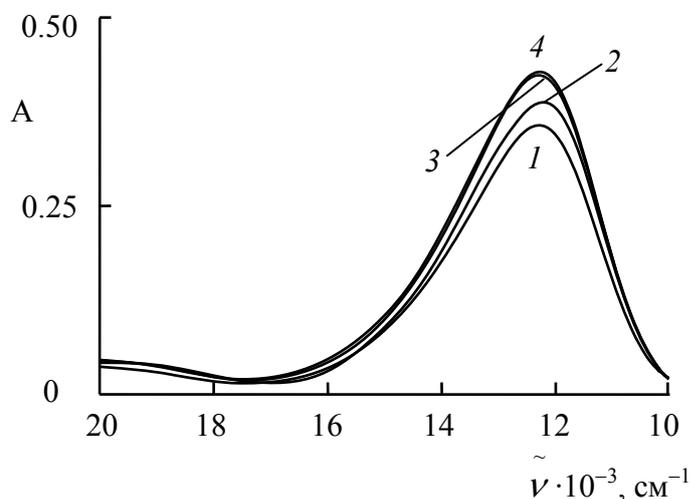


Рисунок В18. Спектр соединения II в бензоле с концентрацией $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$: 1 — без добавки перхлората *N*-бутилпиридиния; 2, 3 и 4 — с добавками перхлората *N*-бутилпиридиния $2.88 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$, $8.64 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$ и $2.30 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

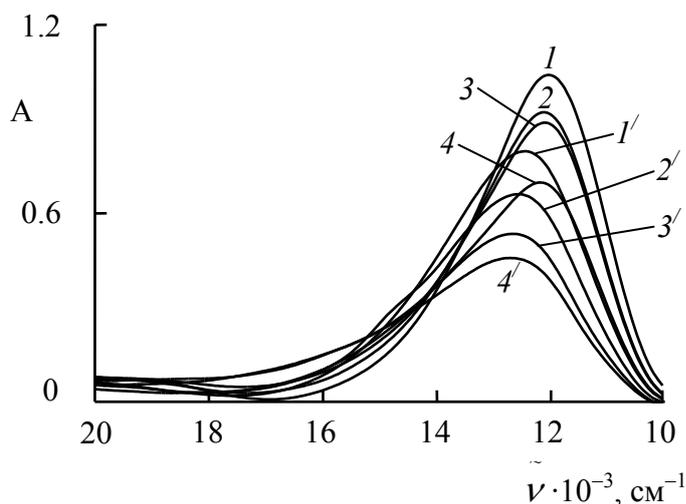


Рисунок В19. Спектры соединения III в бензоле с концентрацией $1.00 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$: 1 и 1' — без добавок перхлората *N*-цетилпиридиния; 1', 2', 3' и 4' с добавками воды 0.01 моль·дм $^{-3}$; 2 и 2', 3 и 3', 4 и 4' — с добавками перхлората *N*-цетилпиридиния $2.50 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$, $5.00 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$ и $1.25 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

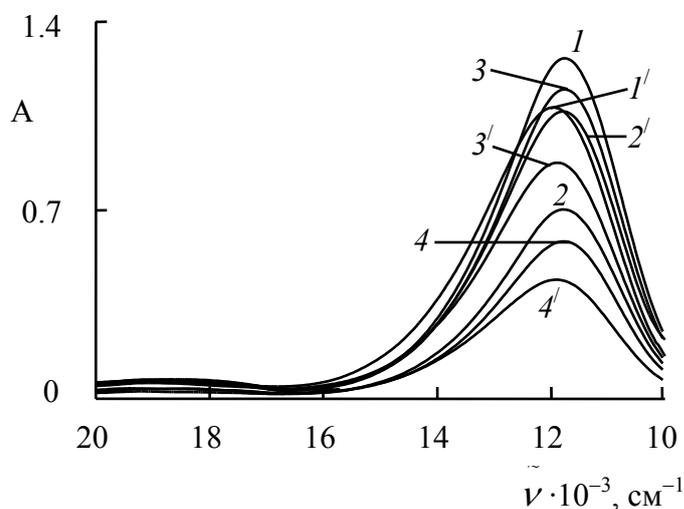


Рисунок В20. Спектры соединения IV в бензоле с концентрацией $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$: 1 и 1' — без добавок перхлората *N*-цетилпиридиния; 1', 2', 3' и 4' — с добавками воды 0.01 моль·дм $^{-3}$; 2 и 2', 3 и 3', 4 и 4' — с добавками перхлората *N*-цетилпиридиния $2.50 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$, $5.00 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$ и $1.25 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.

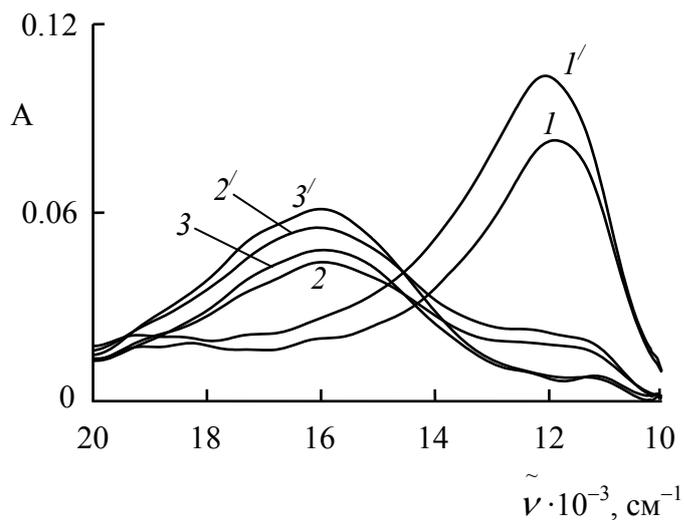


Рисунок В21. Спектры соединения VI в бензоле с концентрацией $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ моль·дм $^{-3}$: 1 и 1' — без добавок перхлората *N*-цетилпиридиния; 1', 2' и 3' — с добавками воды 0.01 моль·дм $^{-3}$; 2 и 2', 3 и 3' — с добавками перхлората *N*-цетилпиридиния $2.50 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$ и $7.50 \cdot 10^{-5}$ моль·дм $^{-3}$ соответственно.