

**Министерство образования и науки Украины
Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина**

На правах рукописи

Пальваль Ирина Николаевна

УДК 544.032.732

Ионная ассоциация пикратов с катионами различной природы в растворителях с низкой и средней диэлектрической проницаемостью

02.00.04 – физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

**Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Мchedлов–Петросян Н.О.**

Харьков – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
РАЗДЕЛ 1 АССОЦИАЦИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБ- ЗОР).....	12
1.1. Концепция ионной ассоциации, виды ассоциатов, методы их иссле- дования.....	12
1.2. История развития количественных теорий ионной ассоциации.....	18
1.3. Определение констант диссоциации из данных по электропроводности.....	27
1.4. Влияние свойств растворителя и температуры на ионную ассоциацию.....	34
1.5. Исследование солей тетралкиламмония в растворах. Пикраты тетра- алкиламмония.....	37
1.6. Постановка задачи и выбор систем для исследования.....	41
РАЗДЕЛ 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	44
2.1. Аппаратура и материалы.....	44
2.1.1. Приборы.....	44
2.1.2. Посуда.....	46
2.1.3. Реактивы.....	47
2.2. Методика приготовления и измерений растворов.....	52
2.2.1. Приготовление растворов для спектрофотометрических измерений.....	52
2.2.1.1. Проверка адсорбции ионов пикратов на стекле.....	56
2.2.2. Приготовление растворов для кондуктометрических измерений.....	58
РАЗДЕЛ 3 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АССОЦИАЦИИ ИОНА ПИКРАТА С КАТИОНАМИ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.....	60
3.1. Проблема обработки кондуктометрических данных в средах с низкой диэлектрической проницаемостью.....	60

3.2. Ассоциация ионов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ и Pic^- в смесях ацетон – n -БА и ацетон – n -гексан.....	64
3.2.1. Ассоциация ионов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ и Pic^- в n -БА.....	65
3.2.2. Обработка кондуктометрических данных по модели 1 – 1-ассоциации.....	69
3.2.3. Обработка кондуктометрических данных с привлечением модели образования тройников.....	78
3.2.4. Обработка кондуктометрических данных с привлечением модели образования тройников и квадруполей.....	83
3.2.5. Обсуждение полученных зависимостей $\lg K_{\text{ass}} = f(\epsilon_r^{-1})$ для $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в исследованных системах растворителей.....	85
3.3. Ассоциация ионов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ и Pic^- в 1-октанолe.....	91
3.4. Ассоциация иона Pic^- с катионами Et_4N^+ , CTA^+ и CP^+ в смеси 50 % ацетона – 50 % n -гексана.....	93
3.5. Выводы по разделу 3.....	95
РАЗДЕЛ 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АССОЦИАЦИИ ИОНА ПИКРАТА С КАТИОНАМИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	97
4.1. Измерение спектров поглощения Et_4NPic и $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в чистых растворителях и их смесях.....	97
4.2. Реакции двойного солевого обмена.....	111
4.3. Определение константы ассоциации ионов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ и Pic^- в смеси 25 % ацетона – 75 % n -БА.....	124
4.4. Определение константы обмена между Bu_4NPic и NaDS в смеси 20 % 2-пропанола – 80 % толуола.....	129
4.5. Взаимодействие HPic с мицеллами ПАВ в воде.....	133
4.5.1. Определение константы связывания между HPic и мицеллами NaDS	137
4.6. Выводы по разделу 4.....	139

РАЗДЕЛ 5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ АССОЦИИ ИОНОВ ПИКРАТА И КАЛИЯ.....	141
5.1 Кондуктометрическое изучение ионной ассоциации KPic.....	143
5.2 Спектрофотометрическое изучение ионной ассоциации KPic.....	146
5.3. Выводы по разделу 5.....	152
ВЫВОДЫ.....	153
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	155
СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ.....	179
ПРИЛОЖЕНИЕ А.....	181
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	204
ПРИЛОЖЕНИЕ В.....	219

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

A – оптическая плотность или светопоглощение

c – концентрация раствора, М

M – 1 моль·дм⁻³

E – коэффициент молярного поглощения (коэффициент экстинкции), М⁻¹·см⁻¹

$E_{\max}$ – E в максимуме полосы поглощения, М⁻¹·см⁻¹

D – Дебай 3.3356 10⁻³⁰ Кл м

K_a^a – “кажущаяся” константа ионизации

K_{diss} – константа диссоциации молекулы электролита на ионы

K_{ass} – константа ассоциации противоположно заряженных ионов в ионную пару

K_T – константа ассоциации иона и ионной пары в ионный тройник

K_Q – константа ассоциации двух ионных пар в ионный квадруполь

l – толщина поглощающего слоя, см

pH – показатель активности ионов водорода, pH = -lg(a_{H^+})

R – расстояние максимального сближения, нм

x – мольная доля, %

ε_r , ДП – относительная диэлектрическая проницаемость

λ – длина волны, нм

$\lambda_{\max}^{abs}$ – длина волны, отвечающая максимуму полосы поглощения, нм

Λ – молярная электропроводность ионов, См·см²·моль⁻¹

Λ_0 – предельная молярная электропроводность ионов, См·см²·моль⁻¹

Λ_0^T – предельная молярная электропроводность ионных тройников, См·см²·моль⁻¹

η – динамическая вязкость, Па·с

ρ – плотность, г·см⁻³

ω – массовая доля, %

T – температура

k – константа Больцмана 1,380 6488(13)·10⁻²³ Дж·К⁻¹

ПАВ – поверхностно–активное вещество

ЭДС – электродвижущая сила цепи, мВ

изо-БА – *изо*-бутилацетат

n-БА – *n*-бутилацетат

n-Bu₄NPic – пикрат тетра-*n*-бутиламмония

n-Bu₄N⁺ – ион тетра-*n*-бутиламмония

Pic⁻ – ион пикрата

o-ДХБ – *o*-дихлорбензол

CPic – хлорид *N*-цетилпиридиния

CPPic – пикрат *N*-цетилпиридиния

STABr – бромид цетилтриметиламмония

STAPic – пикрат цетилтриметиламмония

Et₄NPic – пикрат тетраэтиламмония

HPic – пикриновая кислота

KBr – бромид калия

KPic – пикрат калия

K⁺ – ион калия

LiPic – пикрат лития

NaPic – пикрат натрия

Me₄NPic – пикрат тетраметиламмония

Mg(DS)₂ – *n*-додецилсульфат магния

NaDS – *n*-додецилсульфат натрия

NaTos – тозилат натрия

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Проблема поведения истинных электролитов (ионофоров) в неводных средах является одной из центральных проблем теории растворов. Ассоциация ионов приводит к образованию систем, которые отличаются по физическим свойствам и реакционной способности от свободных ионов. Привлечение концепции “ионной пары” в органическую химию помогло в объяснении прохождения многих реакций. Работы многих исследователей показывают, что даже в некоторых водных растворах заметная доля ионов находится в виде ионных пар. А во многих неводных растворах электролитов ассоциация становится доминирующим фактором.

Вместе с тем, многие вопросы, касающиеся ассоциации ионов противоположного заряда в органических растворителях, еще далеки от окончательного разрешения. Особенно много остается вопросов при изучении свойств растворов электролитов в средах с низкими диэлектрическими проницаемостями. Эти жидкости занимают особое место среди других неводных растворителей, которые находят все большее применение.

Растворимость многих неорганических солей в таких растворителях ограничена, поэтому для исследований используют тетраалкиламмониевые соли. В катионе тетраалкиламмония сочетается большой размер и симметричная форма с делокализованным зарядом, а специфические взаимодействия с молекулами растворителя и с другими ионами у него выражены слабо или отсутствуют вообще. Среди солей тетраалкиламмония особое место занимают пикраты. Пикрат-ион рассматривался как пример иона, изменяющего свой электронный спектр поглощения в результате образования ионных ассоциатов. Пикраты и другие соли тетраалкиламмония многократно исследовались в работах Вальдена, Фуосса и Крауса, Мищенко и Полторацкого, Сухотина, Измайлова и Гуревич, Кортюма и Андрусова, Смаговски, Фиалкова, Кольтгофа, Ходжо, Джилькерсона, Бош и др.

В литературе накоплено большое количество данных об ассоциации пикратов ТАА, полученных по результатам измерений электропроводности. Особенно много

значений констант ассоциации для пикрата тетра-*n*-бутиламмония. Эту соль часто приводят как пример электролита, для которого выполняются соотношения, полученные на основе электростатических моделей. Критический анализ показывает, что собранные вместе данные различных авторов не соответствуют весьма строго линейной зависимости, хотя, в целом, проявляют ту же тенденцию. Особенно сильно различаются между собой данные для сред с низкой диэлектрической проницаемостью.

При кондуктометрическом исследовании сред с более низкой ДП в литературе можно обнаружить два подхода: 1) прямой совокупный расчет трех параметров: константы ассоциации, предельной молярной электропроводности и параметра расстояния – и 2) использование значения правила Вальдена для вычисления значения предельной молярной проводимости. Как известно, первый подход дает обычно более низкие значения предельной молярной проводимости и константы ассоциации, а второй – более высокие.

Эта проблема носит общий характер и требует окончательного решения.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Диссертационная работа является частью плановых исследований, которые проводятся на кафедре физической химии Харьковского национального университета им. В. Н. Каразина в рамках госбюджетных НИР “Химические процессы в растворах, содержащих самоассоциированные молекулярные ансамбли, супрамолекулы и сложные наноразмерные частицы”, № госрегистрации 0107U000661, “Кислотность, сольватация и ассоциативные равновесия в неводных и организованных растворах, наноразмерных дисперсиях и супрамолекулярных системах” № госрегистрации 0110U001454, “Физико-химические процессы в жидкофазных средах разных типов, содержащие наноразмерные частицы и супрамолекулярные ансамбли” № госрегистрации 0112U008338.

Целью работы был поиск модели описания ионных равновесий на основании полученных кондуктометрических данных в растворах электролитов, ионы которых не способны к специфическим взаимодействиям, в апротонных средах с низкой и средней диэлектрической проницаемостью.

В качестве электролитов были выбраны пикрат тетра-*n*-бутиламмония и неко-

торые другие пикраты в смесях ацетон – *n*-бутилацетат и ацетон – *n*-гексан.

Для достижения поставленной цели предполагалось решить следующие **задачи**.

2. Получить набор фореограмм для пикрата тетра-*n*-бутиламмония в смесях ацетон – *n*-бутилацетат переменного состава и найти адекватную модель описания ионных равновесий в этих системах. Рассчитать константы ионных равновесий.
3. Провести аналогичное исследование для пикрата тетра-*n*-бутиламмония в смесях ацетон – *n*-гексан переменного состава и по выбранной модели описания ионных равновесий рассчитать константы ассоциации.
4. Изучить влияние катионов различной природы (катионы металлов различной зарядности, тетраалкиламмония) на электронный спектр поглощения иона пикрата.
5. Определить константы ассоциации пикрата тетра-*n*-бутиламмония в растворителях с низкой и средней диэлектрической проницаемостью спектрофотометрическим методом.
6. Сопоставить значения констант ионной ассоциации в растворах пикратов тетра-*n*-бутиламмония и калия, полученные двумя методами.

Объекты исследования – ионные равновесия пикратов тетра-*n*-бутиламмония и некоторых других катионов в системах ацетон – *n*-бутилацетат и ацетон – *n*-гексан.

Предмет исследования – поиск модели описания ионных равновесий на основании полученных кондуктометрических данных в растворах электролитов, ионы которых не способны к специфическим взаимодействиям, в апротонных средах с низкой и средней диэлектрической проницаемостью; изучение влияния добавок солей металлов на электронный спектр поглощения пикрата тетра-*n*-бутиламмония в смешанных растворителях.

Методы исследования – для определения характеристик ионных равновесий использованы спектрофотометрический и кондуктометрический методы. Для описания свойств концентрированного раствора пикрата тетра-*n*-бутиламмония в *n*-бутилацетате использован метод динамического рассеяния света.

Научная новизна полученных результатов.

1. Впервые подход Ходжо к обработке кондуктометрических данных реализован в сочетании с уравнением Ли–Уитона и исследованием ионных равновесий в бинарных жидких смесях переменного состава.
2. Модель ионных равновесий, которая учитывает образование не только ионных пар, но и ионных тройников, позволяет описать экспериментальные данные в растворителях с диэлектрической проницаемостью меньше 7 в отсутствие минимума на фореограммах.
3. Впервые удалось определить константу ассоциации ионов пикрата и тетра-*n*-бутиламмония методом спектрофотометрии.
4. Выявлено влияние ионов металлов разной зарядности на электронный спектр поглощения пикрата тетра-*n*-бутиламмония в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью.

Научное и практическое значение полученных результатов.

1. Предложенный подход к описанию ионных равновесий в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью способствует решению проблемы обработки кондуктометрических данных.
2. Показана некорректность использования произведения Вальдена для расчета предельной молярной электропроводности в средах с низкой диэлектрической проницаемостью.
3. Изучение ионных равновесий, происходящих в растворах электролитов при добавлении к ним других солей, может служить основой для количественной оценки равновесий солевого обмена.

Личный вклад соискателя состоит в экспериментальном исследовании ионных равновесий пикратов с катионами разной природы в растворителях со средней и низкой диэлектрической проницаемостью, обработке полученных данных и обсуждении результатов исследования; поиске и систематизации литературных данных, относящихся к теме диссертационной работы. Вклад автора в публикации состоит в выполнении основной части эксперимента, обработки данных, участии в написании статей. Постановка задач исследования, обсуждение результатов и формулирование выводов проводились вместе с научным руководителем д.х.н., проф.

Н.О. Мчедловим-Петросяном, а также к.х.н., доц. А.В. Лебедем.

Спектрофотометрические измерения константы обмена между *n*-додецилсульфатом натрия и пикратом тетра-*n*-бутиламмония в смеси 20 (мас.) % 2-пропанола – 80 % толуола и очистка растворителей проведены вместе с инж. I категории Е.М. Никифоровой. Автор выражает благодарность к.х.н. доц. В.Г. Панченко, ст. преподавателю П.В. Ефимову, к.х.н. доц. О.Н. Калугину за предоставленную возможность использования приборов для кондуктометрических исследований, д.х.н., проф. Н.А. Водолазкой за помощь в проведении расчетов константы связывания между пикриновой кислотой и мицеллами додецилсульфат натрия в воде, Л.В. Кутузовой (г. Байройт, Германия) за проведение динамического рассеяния света раствора пикрата тетра-*n*-бутиламмония, д.х.н. проф. Л.П. Логиновой – за предоставление препарата *n*-додецилсульфата магния, к.х.н. доц. В.Г. Панченко – за предоставление препарата тетрафенилбората натрия.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты работы были представлены на III Всеукраинской конференции студентов и аспирантов „Сучасні проблеми хімії” (Киев, 2002 г.), I Региональной конференции молодых ученых “Современные проблемы материаловедения” (Харьков, 2002 г.), IV Всеукраинской конференции студентов и аспирантов „Сучасні проблеми хімії” (Киев, 2003 г.), VII Всеукраинской конференции студентов и аспирантов “Сучасні проблеми хімії” (Киев, 2006 г.), международной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения Н.А. Измайлова “Modern Physical Chemistry for Advanced Materials” (Харьков, 2007 г.), международной конференции, посвященной 80-летию НИИ химии ХНУ им В.Н. Каразина и 100-летию Д.М. Грицана “Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов” (Харьков, 2009 г.).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 6 тезисов докладов на научных конференциях и 6 статей в следующих журналах: Вестник Харьковского национального университета (3 статьи) и Journal of Molecular Liquids (3 статьи).

РАЗДЕЛ 1

АССОЦИАЦИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

(литературный обзор)

1.1 Концепция ионной ассоциации, виды ассоциатов, методы их исследования

Одной из важнейших задач теории растворов является изучение ассоциативно-диссоциативных равновесий ионофоров (уравнения (1.1–1.6)) и их влияния на свойства жидких систем [1–6]. Изменение степени ассоциации ионов оказывает воздействие на термодинамику, реакционную способность и кинетику ион-ионных реакций в растворах. Пренебрежение этим обстоятельством делало некорректными данные, полученные при изучении как неводных, так и водных растворов электролитов. Так, в литературе имеется большое число работ, показывающих, что даже в водных растворах в ряде случаев заметная доля ионов находится в виде ионных пар [7–11]. А во многих неводных растворах электролитов ассоциация является доминирующим фактором. Изучение электропроводности, температуры замерзания и других свойств таких систем показывает, что ассоциацией ионов управляют весьма сложные законы [2, 12]. Особенно сильно и многообразно проявляется влияние ассоциации на свойства растворов электролитов в средах с низкой относительной диэлектрической проницаемостью (ДП, ϵ_r) [13–15].



Первое доказательство существования ионных пар было получено при изучении электропроводности, однако с привлечением других физических методов это удалось сделать более убедительно. В ультрафиолетовом (УФ), видимом и в инфракрасном (ИК) спектрах поглощения часто наблюдаются сдвиги максимумов при образовании ионной пары [1, 7]. А расщепление линий в спектре электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в результате образования ионного ассоциата является прямым и наиболее убедительным доказательством существования ионных пар как самостоятельных образований [1, 16].

Впервые общую теорию зависимости электропроводности от концентрации дал А.Н. Саханов в 20-х гг. прошлого столетия [6]. Он учитывал, что в растворе имеется ряд равновесий: между “простыми” ионами и молекулами, “простыми” и “сложными” молекулами, “сложными” молекулами и комплексами. Но А.Н. Саханов не рассматривал причин, вызывающих образование комплексов. Такой вопрос впервые поставил В.К. Семенченко в 1922 г. [17], объясняя связь в ассоциатах кулоновскими силами и, в меньшей степени, – силами других взаимодействий. Эти ассоциаты он называл квазимолекулами. Несколькоми годами позже Бьеррум начал развивать свою теорию ионной ассоциации, положив в основу те же представления, что и Семенченко, но назвав ассоциаты ионными парами.

Проблема ионных пар оказалась сложнее, чем можно было предположить вначале. Например, длительное время существовало заблуждение относительно порядка нуклеофильной способности галогенид-анионов в апротонных средах, развеянное в 60-х гг. Уинстейном [1, 18]. Дальнейшие исследования Шварца, Реутова и др. [1, 19–20] показали, что и реакции электрофильного замещения проходят иным способом – через ряд последовательных стадий. Все это указывало на необходимость детального изучения условий образования и природы ионных пар.

На процессы ассоциации оказывает влияние специфическое взаимодействие ионов и растворителя. В 1954 г. Фуосс [21], Уинстейн [18] и Грюнвальд [22] одновременно и независимо друг от друга предположили, что ионные пары могут существовать в двух различных формах. Ион, окруженный плотной сольватной оболочкой, может приближаться к противоionsу без затруднений до тех пор, пока его сольватная оболочка не приходит в соприкосновение с партнером. При этом образуется

сольватно-разделенная ионная пара, в которой ионы разделены исходными сольватными оболочками, либо молекулы растворителя, разделяющие партнеров, вытесняются, и образуется контактная ионная пара.

В модели Фуосса, Грюнвальда и Уинстейна предполагается, что сольватно-разделенные ионные пары могут существовать только в таких растворителях, в которых хотя бы один из ионов имеет плотную сольватную оболочку. Если же оба иона слабо взаимодействуют с растворителем, то процесс ассоциации приводит к образованию контактных ионных пар. И наоборот, в растворе будут содержаться только сольватно-разделенные ионные пары, если ионы сильно взаимодействуют с растворителем. Образованию сольватно-разделенных ионных пар в значительной степени способствует увеличение полярности растворителя и снижение температуры.

При этом ионные пары одного и того же вида могут между собой различаться, имея различную конфигурацию и среднее расстояние между ионами в зависимости от природы окружения, температуры, размеров и геометрии сольватирующих и комплексующих молекул. Подробно влияние этих факторов описано Смидом в работе [23] на примере флуоренильных солей. Более того, с помощью одних экспериментальных методов можно иногда обнаружить присутствие различных видов пар (например, метод ЭПР), а с помощью других – нет.

Часто сильно различаются и свойства контактных и сольватно-разделенных ионных пар. В зависимости от структуры ассоциатов изменяются электронные спектры, спектры ЭПР и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Так, многолетними исследованиями было установлено, что при увеличении полярности растворителя контактные ионные пары обнаруживают небольшие батохромные сдвиги максимумов в электронных спектрах поглощения. Этот эффект особенно резко проявляется в растворителях, способных к сильной координации с катионом, например, диметилсульфоксиде или гексаметилфосфортриамиде [1], или в растворах, содержащих макроциклические полиэферы [23–25]. Наиболее вероятной причиной этого явления является внешнесферная сольватация такими соединениями контактных ионных пар. Возможно поэтому некоторые авторы [26] придерживаются другой терминологии и разграничивают понятия “ионной пары” и “внешнесферного комплекса”. А

ионные ассоциаты с участием краун-эфиров иногда еще называют краун-разделенными ионными парами [27].

Следует также упомянуть о том, что ассоциаты, образованные ионами сложной геометрии в неполярных растворителях, обладают рядом необычных особенностей. Электростатическое взаимодействие заставляет ионы проникать в полости в структуре их противоионов, что приводит к изменению их реакционной способности. В так называемых проникнутых ионных парах [28] размер надмолекулярных структур в растворе существенно меньше, чем сумма размеров отдельных ионов. Структура, свойства и поведение таких ионных пар подробно описаны в работах [29–31].

Большая часть энергии связывания ионной пары обусловлена кулоновскими силами, но и другие силы могут вносить заметный вклад в стабильность пары. Для имеющих развитую π -электронную систему и способных к поляризации больших органических ионов дисперсионные силы могут быть достаточно сильными и вносить ощутимый вклад в конечную стабильность пары. Дисперсионные силы стабилизируют также пары, содержащие анион-радикалы ароматических углеводородов. В некоторых системах дополнительная стабилизация ионных пар обусловлена нарушением структуры растворителя свободными ионами. Водородная связь вносит сильный стабилизирующий эффект в процесс ассоциации. Особенно ионные пары с водородной связью характерны для растворов солей одно-, дву- и трехзамещенного аммония [32–33].

Согласно современным представлениям, ионные пары представляют собой вполне определенные химически индивидуальные частицы, имеющие свои характерные физические свойства. Изменение характера агрегирования ионных частиц во многих случаях приводит к изменениям скорости и стереохимии реакций, а также к смещению равновесий. Этот фактор становится доминирующим в органических реакциях [1, 19].

Концепция ионных пар обоснована и полезна в определенном интервале температур и концентраций, и за пределами этого интервала она утрачивает свой смысл. Наибольший вклад в энергию связи ионной пары, который можно учесть выражением $z_1 z_2 e^2 / r \epsilon_r$ (где z_1 и z_2 – заряды ионов; e – заряд электрона, r – расстояние между ионами), дают электростатические взаимодействия. Представление об ион-

ных парах имеет смысл только при температурах ниже $z_1 z_2 e^2 / r \epsilon_r k$ (k – константа Больцмана), т.к. при повышении температуры возрастает кинетическая энергия kT (T – температура, К), и их времена жизни становятся сравнимыми со временами молекулярных столкновений.

При высоких концентрациях раствора электролита расстояние между частицами сокращается, и уже трудно различить ионные пары и ионы, как и невозможно говорить о свободных ионах и ионных парах в расплавах солей.

Исследования электропроводности растворов солей в неводных средах показали, что при высоких концентрациях соли имеет место образование ионных тройников [34–36] и квадруполь [37]. ИК спектры и спектры ЭПР также подтверждают существование таких частиц [1, 38–39]. Агрегация может идти и дальше, изменяясь в зависимости от природы как растворителя, так и электролита, а также и от концентрации электролита. Так, например, литийорганические агрегаты существуют в форме гексамеров в неполярных средах [40], в эфире или тетрагидрофуране [41] они находятся, подобно енолятам лития [42–43], в форме тетрамеров. В присутствии солей лития (бромиды или перхлораты) эти соединения могут образовывать смешанные агрегаты [44–45]. То же самое наблюдается для амидов лития [41]. А исследования по криоскопии растворов тиоцианатов тетраалкиламмония в бензоле и диоксане, выполненные Краусом с сотр. [46–47], привели этих авторов к заключению об образовании сложных группировок из ионных пар со средней степенью “полимеризации” 35. Такая полимеризация в средах с низкими ДП количественно подтверждается исследованиями магнитной дисперсии [30].

Строение и свойства ионных пар и их комплексов в растворах широко исследуются термодинамическими и спектроскопическими методами. Среди термодинамических следует выделить метод электродвижущих сил, методы, основанные на изучении растворимости, давления [2, 4, 48], распределения между двумя жидкостями [3, 49–52], между жидкостью и ионообменными смолами [21], на определении понижения температуры замерзания [46], а также метод капиллярного электрофореза [53]. Среди спектроскопических наибольшей популярностью пользуются методы ЯМР и ЭПР [1, 23, 54–55], УФ, видимой, ИК, Раман-, релаксационной и кинетической флуоресцентной спектроскопии [1, 4, 56–58]. Они привлекают доступностью

получения и анализа данных и позволяют определить влияние растворителя, природы катиона, температуры, давления, структуры карбаниона, добавок краун-эфиров на равновесие между различным образом сольватированными ионными парами. Исследования методом ЭПР позволили наиболее полно описать строение ассоциатов. Строение ионных пар можно также исследовать по рассеянию рентгеновских лучей в растворах [59] и различных вариантов метода “скачка” (например, метод температурного “скачка” [20]).

Но наиболее распространенным остается метод кондуктометрии. Этот метод относится к классу самых точных методов исследования растворов электролитов. Преимущества кондуктометрии обусловлены возможностью измерений в большом числе растворителей, в широких интервалах температур и давлений, в том числе в разбавленных растворах, т.е. в системах, допускающих наиболее строгое применение теорий межионного взаимодействия. При затрате не слишком больших усилий измерения можно провести с точностью до 0.01 %. Наиболее удовлетворительные результаты при проверке электростатических теорий межионных взаимодействий получены для растворов электролитов в жидкостях со сравнительно низкими значениями ДП [13, 60–62]. Эти жидкости занимают особое место среди большого разнообразия неводных растворителей, которые все шире применяются в фармацевтической промышленности, в электросинтезе, медицине, биологии и многих других отраслях.

К настоящему времени опубликовано множество монографий и обзоров, посвященных описанию кондуктометрического метода исследования [3, 63–65]. Некоторые из них посвящены теории и практике измерения сопротивления растворов электролитов, другие – теоретическому описанию зависимости электропроводности растворов электролитов от концентрации, температуры, давления, свойств растворителя, а также вопросам математической обработки результатов эксперимента. Анализируя эти многочисленные работы, можно заметить, что не существует единых позиций для описания концентрационной зависимости электропроводности растворов электролитов во всей области составов. Существуют разные подходы и модели для интерпретации электропроводности растворов электролитов. Основные

аспекты современных теорий процессов ионной ассоциации в растворах рассматриваются в параграфах, следующих ниже.

1.2 История развития количественных теорий ионной ассоциации

Концепция ассоциации ионов приводит к рассмотрению проблемы близкого нахождения противоположно заряженных ионов. Возможность образования ионами ассоциатов зависит от соотношения между кулоновскими силами и энергией теплового движения, а также от энергии сольватации ионов. Образующиеся в растворах симметричных электролитов ионные пары не имеют электрического заряда и тем самым не вносят вклад в электропроводность, но имеют дипольный момент. С термодинамической точки зрения весь эффект состоит в удалении некоторого количества ионов из раствора, а взамен появления дипольных “молекул” в количестве, равном числу ионных пар. При таком подходе важно определить, когда два соседних иона можно считать ионной парой.

Первую количественную теорию образования ионных пар из свободных ионов, как уже упоминалось выше, предложил Семенченко, объясняя ассоциацию кулоновским взаимодействием ионов. Согласно Семенченко [17], ионная пара образуется при условии, что два противоположно заряженных иона сближаются на расстояние, меньшее некоторого критического расстояния r_0 , отвечающего равенству величин энергии электростатического взаимодействия ионов $\frac{z_1 z_2 e^2}{\varepsilon_r r_0}$ и их кинетической энергии $\frac{3}{2}kT$, т.е.

$$r_0 = \frac{2z_1 z_2 e^2}{3\varepsilon_r kT}. \quad (1.7)$$

Исходя из этого условия, Семенченко получил для константы диссоциации выражение

$$K_{diss}^{cem} = \frac{27}{32} \left(\frac{\varepsilon_r kT}{z_1 z_2 e^2} \right)^3. \quad (1.8)$$

Нужно подчеркнуть, что в приведенных выше уравнениях использована система СГС, как в оригинальных работах.

В таком виде теория была весьма несовершенной. Она не учитывала влияния ионных полей на функции распределения ионов в растворе, пренебрегала собственным объемом ионов. Семенченко сам указал на сугубо приближенный характер своих выводов. Он не стал развивать свою теорию, считая более совершенной появившуюся несколько позже теорию ионной ассоциации Бьеррума.

Бьеррум [6, 66] исходил из тех же положений, что и Семенченко. Приняв во внимание распределение ионов по их энергиям (уравнение Больцмана), он построил свой вывод на анализе выражения для вероятности нахождения иона на расстоянии r от данного противоположно заряженного иона. Мерой вероятности $P(r)$ Бьеррум считал выражение

$$P(r) = 4\pi n r^2 \exp\left(\frac{z_1 z_2 e^2}{\varepsilon_r r kT}\right), \quad (1.9)$$

где n – среднее число ионов в 1 см^3 .

Согласно этой концепции, лежащей в основе современных представлений об ионной ассоциации, ионы считаются ассоциированными в ионные пары, если они находятся на расстоянии, которое меньше или равно некоторой критической величине q ,

$$q = \frac{|z_+ z_-| e^2}{2\varepsilon_r kT}. \quad (1.10)$$

Очевидно, что на расстоянии q электростатическая энергия взаимодействия двух ионов равна или превышает $2kT$ (по Семенченко, используется величина $\frac{3}{2}kT$). За границами этого расстояния вероятность нахождения противоиона около центрального иона является наименьшей. При меньшем расстоянии вероятность нахождения противоиона резко возрастает.

Опираясь на сделанное допущение, Бьеррум находит долю ассоциированных ионов θ интегрированием $P(r)dr$ от расстояния максимального сближения ионов a до $r_{\text{мин}}$

$$\theta = \frac{4\pi N_0 c}{1000} \left(\frac{e^2}{\varepsilon_r kT} \right)^3 Q(b), \quad (1.11)$$

где N_0 – число Авогадро,

$Q(b)$ – интегральная функция от $b = \frac{e^2 |z_1 z_2|}{\varepsilon_r a kT}$ (значения $Q(b)$ вычислены и сведены в

таблицы Бьеррумом, а также Краусом и Фуоссом [36, 67]).

Для константы ассоциации Бьеррум выводит следующее выражение:

$$K_{ass}^{Bjer} = \frac{4\pi N_0}{1000} a^3 b^3 Q(b). \quad (1.12)$$

При выводе уравнения для константы ассоциации было сделано допущение, что степень диссоциации близка к единице. Последнее справедливо лишь для растворителей с высокой ДП. Кроме того, теория Бьеррума не использует никаких предположений о геометрической конфигурации ионной пары.

Для растворителей с низкими и средними ДП величина q может составлять около 1 нм и выше. Таким образом, в рамках теории Бьеррума ионная пара может и не быть индивидуальной химической частицей в обычном понимании.

Более подробно рассмотрели вопрос об ассоциации ионов Р. Фуосс и Ч. Краус [3, 35–36, 66, 68–69]. Они рассчитали вероятность образования ионных пар в зависимости от расстояния между ионами, учитывая каждый ион только один раз. Полученная кривая вероятности оказалась более сложной, чем у Бьеррума. Ее форму Фуосс объясняет тем, что в растворе существуют ионные пары с различными расстояниями между ионами. Для константы ассоциации в 1933 г. Фуосс и Краус [36] получили следующее выражение:

$$K_{ass}^{F,K} = \frac{4\pi N_0}{1000} \left(\frac{e^2}{\varepsilon_r kT} \right)^3 Q(b), \quad (1.13)$$

в котором функция $Q(b)$ имеет тот же смысл, что и в уравнении (1.12), но $b = e^2 / a \varepsilon_r kT$.

Фуосс [66, 69] обратил также внимание и на то, что теория Бьеррума не учитывает дискретную молекулярную природу растворителя. Поэтому он предложил

называть ионной парой два таких иона, которые находятся в контакте, т.е. между ними нет ни одной молекулы растворителя. Исходя из этого, Фуосс получил простую формулу для константы ассоциации 1-1 электролита:

$$K_{ass}^F = \frac{4\pi N_0 a^3 e^b}{3000}. \quad (1.14)$$

В растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью (когда значения b велики) этот результат отличается от (1.12) приблизительно множителем b , который значительно меньше величины e^b .

Однако и это уравнение хорошо описывает экспериментальные данные лишь для систем, в которых ионы химически не взаимодействуют с растворителем (универсальная сольватация). Поэтому в своих более поздних работах Фуосс не раз возвращался к выводу уравнения для константы ассоциации, которое бы более верно описывало состояние электролита в растворе.

Важным следствием уравнений (1.12) и (1.13) является то, что должна наблюдаться линейная зависимость $\ln K_{ass}$ от величины $\frac{1}{\varepsilon_r}$

$$\ln K_{ass} = A - B / \varepsilon_r T, \quad (1.15)$$

где $A = \ln 3000 / 4\pi N_0 a^3$,

$$B = |z_1 z_2| e^2 / ka.$$

Фуосс и Краус [66, 70–72] в своей теории наряду с образованием ионных пар рассматривали существование ионных тройников в области, отвечающей минимуму электропроводности. Доля тройников растет с увеличением концентрации, что и вызывает возрастание электропроводности, т.к. тройники участвуют в переносе электричества. Вывод выражения для константы диссоциации тройников на ионы и ионные пары авторы построили аналогично выводу уравнения (1.12) теории Бьеррума. Анализируя функцию распределения ионов в поле ионной пары, аналогичную уравнению (1.9), Фуосс и Краус предположили, что ионные тройники образуются, когда расстояние r меньше или равно некоторому значению R , при котором наблюдается минимум функции $P(r)$. Если же $r > R$, то тройники диссоциируют на ионы и ион-

ные пары. Исходя из этого допущения, Фуосс и Краус получили следующее выражение для константы ассоциации тройников:

$$K_T = \frac{2\pi N_0 a_T^3}{1000} I(b_T), \quad (1.16)$$

где K_T – константа ассоциации тройников, $K_T = K_{T^+} = K_{T^-}$,

a_T – расстояние между ионом и противоположно заряженным концом ионной пары,

$I(b_T)$ – интегральная функция от $b_T = \frac{e^2}{\varepsilon_r a_T kT}$.

Согласно Фуоссу и Краусу, экспериментально существование тройников можно подтвердить линейной зависимостью $\Lambda\sqrt{c}$ от концентрации, на основании выведенного ими выражения

$$\Lambda\sqrt{c}g(c) = \Lambda_0\sqrt{K_{ass}} + \frac{\Lambda_0\sqrt{K_{ass}}}{K_T} \left(1 - \frac{\Lambda}{\Lambda_0}\right)c, \quad (1.17)$$

где C – общая концентрация электролита,

Λ – электропроводность раствора,

Λ_0 и Λ_0^T – предельные молярные электропроводности ионов и ионных тройников соответственно. Фактор корреляции $g(c)$ включает оценку активности и подвижности.

Линейная зависимость $\Lambda\sqrt{c}$ от c для некоторых растворов была обнаружена экспериментально [73]. Но во многих случаях линейность нарушается в той области, где, по Фуоссу и Краусу, становится заметной концентрация тройников. Фуосс и Краус [66, 73] приводят выражение для вычисления “критической” концентрации $c_{кр}$, выше которой нельзя не учитывать тройники,

$$c_{кр} = 1.19 \times 10^{-14} (\varepsilon_r T)^3 \text{ М}^1. \quad (1.18)$$

А. М. Сухотин [13] показал, что при интерпретации свойств растворителей с низкими ДП можно легко обойтись без тройников, пользуясь лишь коэффициентом активности. На отсутствие тройников указывают опыты (с помощью оригинальной

¹ М – 1 моль дм⁻³.

методики) по определению чисел переноса ионов [13], которые показали, что числа переноса ионов для растворов NaI, LiBr и LiCl в смешанном растворителе бутанол – *n*-гексан двух составов ($\varepsilon_r = 4.77$ и 10.1) при концентрациях до минимума электропроводности и после равны. Этот результат несовместим с гипотезой об ионных тройниках. Можно утверждать, что в изученных системах их нет.

Однако многими методами (например, ЭПР, ИК-спектроскопия, метод магнитной дисперсии и др.) экспериментально было все же подтверждено существование ионных тройников, квадруполов и агрегатов более высокого порядка.

Так как, согласно современным представлениям, ионные пары представляют собой вполне определенные химически индивидуальные частицы, равновесие между свободными ионами и ионными парами можно рассматривать с помощью обычных термодинамических методов, не прибегая к функциям распределения [1].

Впервые термодинамический подход был предложен в работе Денисона и Рамзи [74–75], которые рассмотрели две ситуации: 1) два противоположно заряженных иона находятся на таком расстоянии, когда между ними есть взаимодействие и 2) они бесконечно удалены друг от друга. Константа диссоциации определяется выражением

$$-\ln K_{diss}^{Den} = -\ln K_{diss}^0 + e^2 / (r_1 + r_2) \varepsilon_r kT, \quad (1.19)$$

где K_{diss}^0 – константа диссоциации “незаряженной” ионной пары,

r_1 и r_2 – радиусы ионов. С помощью K_{diss}^0 учитываются различные энергетические и энтропийные вклады.

Термодинамический подход далее был развит Джилькерсоном [76], который отметил, что первоначальный упрощенный метод предсказывает постоянство энергии и константы диссоциации в ряду растворителей с одинаковой ДП, вопреки данным эксперимента. В выражении для константы ассоциации (1.20), выведенном Джилькерсоном из статико-термодинамических соображений, делается попытка учесть переменную энергию сольватации.

$$K_{ass}^{Gil} = \frac{(2\pi\mu kT/h^2)^{-3/2}}{gv\sigma} \cdot e^{E_s/RT} e^b, \quad (1.20)$$

где $\mu = m_+ m_- / (m_+ + m_-)$ – приведенная масса пары частиц,

h – постоянная Планка,

$g\nu\bar{\sigma}$ – функция свободных объемов, относящихся к ионам и ионным парам,

E_s – энергия сольватации в большей степени ионных пар, чем отдельных ионов,

R – газовая постоянная.

Сухотин [13, 77], исходя из общего статистического выражения для констант равновесия и опираясь на два крайних состояния системы (свободные и соприкасающиеся ионы), получил кинетическим путем следующее выражение для константы диссоциации ионных пар:

$$K_{diss}^{Cyx} = \frac{1000e}{N_0} \left(\frac{n-1}{3\pi^3 r_0^7 \varepsilon_r kT} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{e^2}{\varepsilon_r r_0 kT} \right), \quad (1.21)$$

где n – константа, которая характеризует силы отталкивания.

Бартель [65, 78], опираясь на химической модели, получил выражение для расчета констант ассоциации ионов в ионную пару:

$$K_{ass}^{Bar} = 4\pi N_A \int_a^R r^2 \exp \left(\frac{2q}{r} - \frac{W_{+-}^*}{kT} \right) dr, \quad (1.22)$$

где $2q/r$ – функция расстояния (для симметричных электролитов параметр расстояния соответствует границе ассоциации иона),

W_{+-}^* – потенциал силы, характеризующий некулоновские взаимодействия.

Онзагер [79] базировал свой подход к решению задачи электропроводности на гипотезе, что предельная скорость иона v обусловлена действием трех сил: а) внешней силы eE (E – напряженность электрического поля); б) средних межионных сил F_r , вызывающих релаксационный эффект торможения; в) силы, вызываемой противотоком ионов противоположного заряда и передаваемой через растворитель (эффект электрофоретического торможения F_e):

$$v = v_e + u_0(eE + F_r), \quad (1.23)$$

где v_e – скорость движения иона под действием электрофоретических сил,

u_0 – подвижность иона при бесконечном разбавлении, которая равна $u_0 = v_0 / E = \Lambda_0 / zeF$ (F – число Фарадея).

Силы, вызывающие торможение иона, могут быть определены через функции распределения (f) и парные потенциалы взаимодействия (U). Парные функции распределения f_{ij} , f_{ji} можно вычислить, решив уравнение непрерывности,

$$-\frac{\partial}{\partial t} f_{ji} = \nabla_P f_{ij} \vec{V}_{ij} + \nabla_Q f_{ji} \vec{V}_{ji} = -\frac{\partial}{\partial t} f_{ji}, \quad (1.24)$$

где $\vec{V}_{ij}$, $\vec{V}_{ji}$ – скорости двух частиц,

∇_P и ∇_Q – операторы “набла”, действующие в окрестностях точек P и Q .

В результате Онзагер получает уравнение непрерывности, которое содержит функции распределения двух, трех и четырех частиц. Аналогичное уравнение получено Жастисом [80] и Эбелингом [81]. В общем виде уравнение электропроводности Онзагера можно записать следующим образом:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (\alpha^* \Lambda_0 + \beta^*) c^{1/2}, \quad (1.25)$$

где α^* и β^* – коэффициенты, зависящие от свойств растворителя и температуры. Это уравнение выведено на основании представлений об ионах как о точечных зарядах. В своих последующих работах Онзагер приводит уравнения зависимости электропроводности от концентрации, более реалистично описывающие происходящие в растворе процессы (например, уравнение Фуосса–Онзагера [6]).

Выбор парных функций распределения и потенциалов взаимодействия соответствующих граничных условий для решения уравнения непрерывности (уравнение (1.24) и различная степень точности этого решения, в конечном счете, и определяют многообразие уравнений концентрационной зависимости молярной проводимости (уравнения Эбелинга, Питтса, Фуосса, Онзагера, Скиннера, Фуосса и Хсия, Квинта и Вилларда, Чена, Фалькенгагена и др.). Сравнительный анализ таких уравнений приведен в работах [63, 79–80].

Не останавливаясь более на других теориях, можно отметить, что для большинства из них аналитическое выражение для расчета константы ассоциации может быть представлено в виде

$$K_{ass} = \frac{4\pi N_A}{1000} \int_a^R r^2 \exp\left(-\frac{U_{\pm}}{kT}\right) \omega(r) dr, \quad (1.26)$$

где $\omega(r)$ – весовая функция, определяющая вес спаренного состояния ионов в зависимости от расстояния между ними,

$U_{\pm}$ – реальный потенциал, для представления которого используется либо примитивная модель с кажущимся расстоянием между ионами, либо модельный потенциал, учитывающий далеко- и ближкодействующие эффекты.

Фактически все теории ионной ассоциации основываются на так называемой примитивной модели раствора электролита, согласно которой ионы рассматривают как жесткие сферы, а растворитель – как диэлектрический континуум с постоянной диэлектрической проницаемостью среды. При использовании уравнений, основанных на примитивной модели, первоначально предполагают, что электролит полностью диссоциирован, а ассоциация учитывается на втором этапе с помощью соотношения закона действия масс. Диэлектрическое насыщение не учитывается, и объемное значение ε_r используется вплоть до расстояния максимального сближения ионов.

Фуосс [82], Ли и Уитон [83–85] предложили теорию электропроводности, основанную на более реалистической физической картине. В полученных авторами уравнениях учтен потенциал ближкодействия и тем самым эффекты диэлектрического насыщения, а концепция об ионной ассоциации включена с самого начала. В модели Ли и Уитона вокруг иона выделяются три области: 1) $a_j < r < R_j'$ (a_j – кристаллографический радиус иона) молекулы растворителя ориентируются в электрическом поле иона, и имеется эффект диэлектрического насыщения; 2) $R_j' < r < R_j$, (R_j – косфера Герни иона) структура растворителя еще модифицирована под влиянием поля иона, и значение диэлектрической постоянной не совпадает с объемной; 3) $r > R_j$, свойства растворителя такие же, как в объеме.

Уравнение Ли–Уитона наиболее адекватно описывает реальное поведение ионов в растворе, имеет доступный аналитический вид и применимо к растворам симметричных, несимметричных и смешанных электролитов. По мнению Петибриджа [86], этому уравнению надо отдать предпочтение перед всеми существующими в настоящее время уравнениями для описания такого рода электролитных растворов.

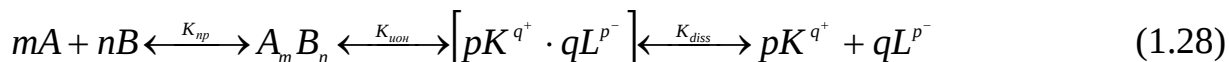
На практике константу ионной ассоциации определяют на основании экспериментальных данных с концентрационной зависимостью разных физико-химических свойств в виде “подгоночного” параметра, который характеризует соотношение равновесных концентраций в растворе. Наиболее часто для этого используют зависимость электропроводности растворов от концентрации.

1.3 Определение констант диссоциации из данных по электропроводности

Обычно константу электролитической диссоциации определяют как отношение произведения активности ионов к активности недиссоциированной части электролита

$$K_{diss}^{об} = (K_{ass}^{об})^{-1} = \frac{a_{K^{q+}}^p \cdot a_{L^{p-}}^q}{a_{molek}} \quad (1.27)$$

Эта константа названа Измайловым “обычной” [5–6]. Между константами равновесия отдельных стадий общей схемы равновесия



и $K_{ass}^{об}$ существует жесткая связь

$$K_{ass}^{об} = [1 + K_{np}(1 + K_{ион})] / K_{np} K_{ион} K_{ass}^{-1}. \quad (1.29)$$

Если $K_{ион} \gg 1$ (случай, отвечающий значительной части реальных систем), то уравнение (1.29) преобразуется $K_{ass}^{об} = (1 + K_{np} K_{ион}) / K_{np} K_{ион} K_{ass}^{-1}$. Если же и $K_{np} \geq 1$ и, следовательно, $K_{np} K_{ион} \gg 1$, то

$$K_{ass}^{ob} \approx K_{ass} = K_{diss}^{-1}. \quad (1.30)$$

В настоящей работе считается, что в растворах исследуемых ионофоров присутствуют только ионы и ионные ассоциаты, поэтому будет использоваться соотношение $K_{ass} = 1/K_{diss}$, по смыслу тождественное уравнению (1.30). Также, следуя Фуоссу, равновесие (1.2) мы будем называть ассоциацией, а константу этого равновесия – константой ассоциации.

Как известно, измерение электропроводности позволяет найти подвижность и долю ионов, участвующих в проведении тока, и тем самым – константу диссоциации K_{diss} , которая вводится в уравнение электропроводности растворов электролитов с помощью закона действия масс. Константу диссоциации определяют из данных по электропроводности несколькими методами.

Закон разведения Оствальда

$$K_{diss} = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \quad (1.31)$$

применим только к растворам слабых 1–1 электролитов в средах с высокой ДП. В этих случаях коэффициенты активности ионов равны ≈ 1 , и их в первом приближении можно не учитывать. Если задать $\alpha = \Lambda/\Lambda_0$, то уравнение (1.31) примет вид

$$K_{diss} = \frac{\Lambda^2 c}{\Lambda_0 (\Lambda_0 - \Lambda)}. \quad (1.32)$$

В растворителях с высокими ДП в разбавленных растворах образование ионных ассоциатов у сильных электролитов практически не происходит. При более высоких концентрациях и в средах с более низкими ДП имеет место ассоциация ионов. Ионная ассоциация или неполная диссоциация будут одинаково сказываться на свойствах электролитов.

Краус и Брей [87] предложили метод определения константы диссоциации, используя другую форму уравнения (1.32),

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{\Lambda c}{\Lambda_0^2 K_{diss}}. \quad (1.33)$$

Эта зависимость предполагается линейной в координатах $1/\Lambda$ от Λc . Найдя коэффициенты прямой в этих координатах (графически или по методу наименьших квадратов), получают величины $1/\Lambda_0$ и $1/\Lambda_0^2 K_{diss}$ и вычисляют значения предельной электропроводности и константы диссоциации.

Поскольку метод пренебрегает зависимостью подвижности ионов от концентрации и не учитывает коэффициенты активности ионов, он применим лишь для слабых электролитов с $K_{diss} < 10^{-5}$. Уравнение (1.32) не учитывает возможность влияния на электропроводность образования комплексных ионов и взаимного притяжения между ионами, находящихся на значительном расстоянии. Кроме того, истинное значение величины α определяется отношением экспериментально наблюдаемой электропроводности к электропроводности полностью диссоциированного электролита при той концентрации, при которой проведены измерения. Для того чтобы определить величину α , необходимо найти величину Λ_{ion} при данной концентрации по уравнению Кольрауша. Эта поправка возникает при изменении подвижности с ионной силой.

Для электролитов средней силы в водных и особенно неводных растворах нельзя пренебречь коэффициентом активности и для расчета α надо пользоваться отношением $\alpha = \Lambda/\Lambda'$, где Λ' определяют по уравнению Онзагера (уравнение (1.25)). Фуосс и Краус [6] предложили использовать метод нахождения α , основанный на последовательных приближениях. Для этого вводится переменная

$$z = (A + B\Lambda_0)\sqrt{\Lambda c}/\Lambda_0^{3/2} \quad (1.34)$$

и вспомогательная функция $F(z)$

$$F(z) = \left\{ 1 - z \left[1 - z(1-z)^{1/2} \right]^{1/2} \right\}^{1/2}. \quad (1.35)$$

Фуосс составил таблицу численных значений $F(z)$ для $0 \leq z \leq 0.209$ [67]. Для определения константы диссоциации Фуосс и Краус получили видоизмененное уравнение

$$\frac{F(z)}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{1}{K_{diss} \Lambda_0^2} \cdot \frac{c \Lambda f_{\pm}^2}{F(z)}, \quad (1.36)$$

где $f_{\pm}$ – средние ионные коэффициенты активности, которые рассчитывают по второму приближению Дебая–Хюккеля.

При расчете K_{diss} по методу Фуосса–Крауса сначала находят приближенное значение Λ_0 (например, по методу Крауса–Брея или по правилу Вальдена (уравнение (1.48)), по которому рассчитывают z , затем по интерполяционным таблицам Фуосса находят $F(z)$. Построением графика в координатах $\frac{F(z)}{\Lambda} - \frac{\Lambda c f_{\pm}^2}{F(z)}$ находят более точное значение Λ_0 . Расчет проводят в несколько итераций, пока на графике не получится прямая линия. В этом случае отрезок на оси ординат дает правильное значение $1/\Lambda_0$, а угловой коэффициент дает правильное значение $1/\Lambda_0^2 K_{diss}$ и, следовательно, значение K_{diss} – термодинамической константы.

Шидловский [6, 88] предложил более удобный способ нахождения функции, подобной $F(z)$. Он вывел для вычисления α выражение

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_0} \left[\frac{Z}{2} + \sqrt{1 + \left(\frac{Z}{2} \right)^2} \right]^2 = \frac{\lambda}{\lambda_0} S(Z), \quad (1.37)$$

где

$$S(Z) = 1 + Z + \frac{Z^2}{2} + \frac{Z^3}{3} + \dots \quad (1.38)$$

При этом достаточно вести расчеты до члена Z^2 . Уравнение для расчета по Шидловскому выглядит так:

$$\frac{1}{\Lambda S(z)} = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{\Lambda c f_{\pm}^2 S(z)}{K_{diss} \Lambda_0^2}. \quad (1.39)$$

Способ вычислений также итеративен и аналогичен методу Фуосса – Крауса. Методы Фуосса – Крауса и Шидловского обычно дают хорошо совпадающие результаты.

Для очень слабых электролитов наклон зависимости $\Lambda = f(c)$ становится настолько крутым, что возникает неопределенность в экстраполяционной процедуре и приводит к большим погрешностям величин Λ_0 и K_{diss} . В этом случае значение Λ_0 оценивают, используя закон Кольрауша о независимости ионной миграции и комбинируя значения предельной электропроводности сильных электролитов [63].

Из описанных методов чаще всего используется метод Шидловского. В литературе можно встретить и другие методы расчета K_{diss} , основанные на более сложных уравнениях, например, Фуосса–Онзагера, Фуосса 1980 г., Чена–Онзагера, Фуосса–Онзагера–Скиннера и т.д. На сегодняшний день целесообразно применять при расчетах K_{diss} уравнения, основанные на теории ионной ассоциации Ли и Уитона.

Надо заметить, что уравнения (1.36) и (1.39) выведены при условии, что в результате ионной ассоциации образуются только ионные пары (уравнение (1.2)). В случае образования ионных тройников (уравнения (1.3) и (1.4)) возникает проблема одновременного расчета констант ассоциации и предельных молярных проводимостей ионов и ионных тройников, что представляет собой чрезвычайно сложную задачу. Поэтому всем существующим методам решения этой задачи свойственны некоторые допущения.

Фуосс и Краус [70–71] для получения значения константы образования тройников $K_T = K_{T+} = K_{T-}$ (уравнения (1.3) и (1.4)) предварительно рассчитывали величину Λ_0 и K_{ass} ионов тем же способом, как и для очень слабых электролитов, а Λ_0^T находили, используя уравнение (1.17) и приближение $\Lambda_0 = 3\Lambda_0^T$.

Берониус [63], связывая электропроводность с равновесными концентрациями ионов и ионных тройников коэффициентом, учитывающим понижение проводимости за счет межионного взаимодействия, получил для констант ассоциации следующие выражения:

$$K_{ass} = (1 - \Lambda_1 - 3\Lambda_2) / c\Lambda_1^2 f_{\pm}^2, \quad (1.40)$$

$$K_T = \Lambda_2 / [c\Lambda_1(1 - \Lambda_1 - 3\Lambda_2)]. \quad (1.41)$$

Однако здесь также нужен предварительный расчет значений Λ_0 и K_{ass} , что нестрого с математической точки зрения.

Бероунис не считал справедливым равенство $K_T = K_{T+} = K_{T-}$. В работе [89] для пикрата тетра-*n*-пропиламмония в хлорбензоле из кондуктометрических данных им сделан вывод, что в растворе пикрата тетра-*n*-пропиламмония в хлорбензоле существуют преимущественно анионные тройники $\text{Pr}_4\text{N}^+\text{Pic}^-_2$.

Авторы работы [90] в своем методе решения подобной задачи увеличили количество одновременно оптимизируемых параметров до трех (Λ_0 , K_{ass} и K_T), но также фиксировали соотношение между Λ_0 и Λ_0^T : $\Lambda_0^T = \frac{2}{3}\Lambda_0$.

Ходжо и соавт. в работах [91–96] для учета влияния межйонных взаимодействий на электропроводность ограничились простейшим уравнением Онзагера (уравнение (1.25)), а для вычисления Λ_0^T предложили два соотношения: $\Lambda_0^T = 0.400\Lambda_0$ и $\Lambda_0^T = 0.693\Lambda_0$. Эти допущения они получили, опираясь на радиус сферического иона и закон Стокса $r_T = 3^{1/3}r_0$ (где r_T и r_0 – радиусы тройника и отдельного иона соответственно). В работе [91] при обработке данных электропроводности трех солей в бензонитриле, нитрометане и нитробензоле авторы проводят сравнительный анализ применения предложенных соотношений. В более поздних работах они использовали только $\Lambda_0^T = 0.693\Lambda_0$ [92–96].

В работах [60, 97] предложен совокупный метод расчета и описан алгоритм обработки кондуктометрических данных, использующий формализм Бринкли для описания химических равновесий в растворе, модифицированный метод Ньютона второго порядка для оптимизации искомых параметров и уравнение Ли–Уитона для концентрационной зависимости молярной электропроводности. Авторы ввели некоторые допущения для конкретного 1–1 электролита: приняли параметр R , равным бьеррумовской длине (уравнение (1.10)), и для сферически симметричных ионов (при условии, что между ионами отсутствуют специфические взаимодействия наподобие ковалентной или водородной связи) $K_T = K_{T+} = K_{T-}$.

Для корректного анализа кондуктометрических параметров важно, чтобы все экспериментальные данные были обработаны на основе одного и того же теоретического уравнения для расчета Λ_0 , K_{ass} и R . Также важную роль играет математический подход к решению этого уравнения.

Все уравнения электропроводности в случае 1-1-ассоциации можно привести к виду

$$\Lambda = f(c, \varepsilon_r, \eta, T, z, \Lambda_0, K_{ass}, R), \quad (1.42)$$

где η – динамическая вязкость растворителя,

R – расстояние максимального сближения ионов,

Λ_0, K_{ass}, R – неизвестные параметры.

С математической точки зрения отыскание этих неизвестных параметров для случая симметричного электролита со степенью диссоциации, не равной единице, сводится к решению переопределенной системы нелинейных уравнений: а) концентрационной зависимости электропроводности (уравнение (1.43)); б) закона действия масс (уравнение (1.44)); в) материального баланса (уравнение (1.45)) и г) выражения для среднеионного коэффициента активности $f_{\pm j}$ (уравнение (1.46)):

$$\Lambda_j = c_j f(c_j, \Lambda_0, R) / c_j^{cmex.}, \quad (1.43)$$

$$K_{ass} = c_j^0 / c_j^2 f_{\pm j}^2, \quad (1.44)$$

$$c_j^{cmex.} = c_j^0 + c_j^i \quad (1.45)$$

$$f_{\pm j} = \varphi(c_j, r) \quad (1.46)$$

где $c_j, c_j^0, c_j^{cmex.}$ – концентрации ионов, ионных пар и стехиометрическая концентрация электролита соответственно.

Наиболее надежным статистическим методом решения системы таких уравнений является нелинейный метод наименьших квадратов (МНК), решение которого сводится к отысканию минимума суммы квадратов отклонений $\sigma(\Lambda)$,

$$\sigma(\Lambda) = \sum_j \left(\Lambda_j^{\text{exp}} - \Lambda_j^{\text{theor}}(c_j, \Lambda_0, K_{ass}, R) \right)^2 = \sum_j e_j^2. \quad (1.47)$$

Кроме МНК часто используют модифицированный метод Ньютона второго порядка [97–98], методы прямого поиска (Пауэла, деформированного треугольника, Розенброка и др.) [63]. Описание алгоритмов для анализа кондуктометрических данных можно найти в ряде оригинальных работ [63, 85–86, 97–99].

В случае образования ионных тройников, а тем более квадруполь и других сложных агрегатов в уравнение (1.42) добавляется число неизвестных, характеризующих равновесия их образования и, тем самым, сильно усложняется задача поиска констант равновесий и предельных молярных проводимостей частиц.

Все упомянутые уравнения различных теорий применимы только к разбавленным растворам симметричных электролитов. Для растворов несимметричных электролитов или для смесей электролитов уравнений гораздо меньше. С ними можно ознакомиться в литературе [49, 63]. Для интерпретации свойств концентрированных растворов существуют несколько подходов. В настоящее время нет теоретически строгого уравнения для описания электропроводности таких растворов. Чаще всего используют “расширение” уравнения для разбавленных растворов путем введения эмпирических членов. Исключением является уравнение Ли–Уитона, которое применимо для описания растворов симметричных, несимметричных и смешанных электролитов, а в модификации Петтибриджа и Таба [86] – для концентрированных растворов.

Следует отметить, что большой вклад в развитие теории ионной ассоциации был сделан И.А. Каблуковым, П.И. Вальденом, А.Н. Сахановым, Р. Фуоссом, Ч. Краусом, В.А. Плотниковым, а также и многими современными учеными [3, 13, 68–69, 76, 78, 100–105].

1.4 Влияние свойств растворителя и температуры на ионную ассоциацию

Еще в начальный период развития теории растворов электролитов были предложены различные эмпирические, полуэмпирические и теоретические уравнения, связывающие величину предельной электропроводности Λ_0 со свойствами растворителя, и, прежде всего с его вязкостью η и диэлектрической проницаемостью ε_r [5, 13, 87]. При расчете чаще всего используется известное правило постоянства скорректированной на вязкость электропроводности (правило Вальдена–Писаржевского или правило Вальдена)

$$\Lambda_0 \eta = \text{const}, \quad (1.48)$$

$$\partial(\Lambda_0\eta)/\partial T = 0. \quad (1.49)$$

Теоретическим обоснованием этого правила служит закон Стокса

$$v = F/6\pi\eta r, \quad (1.50)$$

где v – скорость движения жесткой сферы с гидродинамическим радиусом r в непрерывной среде растворителя под действием силы F . Скорость иона можно выразить через эквивалентную электропроводность, а силу – через электрическое поле:

$$\Lambda_0\eta = \frac{z_{\pm} e F^2}{6\pi r}. \quad (1.51)$$

Очевидно, что равенство (1.51) будет выполняться, если $r = \text{const}$. Это возможно только в случае универсальной сольватации в разных растворителях, что является достаточно грубым приближением для больших органических ионов (например, солей тетраалкиламмония).

Уравнения (1.48) и (1.49) завоевали большую популярность применительно не только к электролитам в целом, но и к отдельным ионам. В работе [106] приведен обзор данных по ионным подвижностям в различных растворителях, вычисленных при использовании правила Вальдена к отдельным ионам с некоторыми допущениями. В литературе можно также найти большое количество модификаций уравнения (1.48), учитывающих диэлектрические свойства среды и протекающие в ней релаксационные процессы. Краткий обзор и анализ этих уравнений приведен в работе [107]. Но на сегодняшний день нет единого мнения о применении правила Вальдена–Писаржевского, т.к. имеется немало примеров его несоблюдения.

Отклонения произведения Вальдена от постоянства довольно часто связывают с изменением радиуса мигрирующего иона при изменении диэлектрической проницаемости среды, тем самым, связывая предельную электропроводность с величиной $1/\varepsilon_r$. Экспоненциальными функциями от $1/\varepsilon_r$ являются также константа диссоциации [6, 77, 87] и концентрация, отвечающая минимуму электропроводности [106].

Чрезвычайно распространенной является эмпирическая зависимость предельной электропроводности, исправленной на вязкость чистого растворителя, от вели-

чины, обратной диэлектрической проницаемости, сформулированная А.М. Шкодиным [108–109],

$$\Lambda_0 \eta = A \exp \left(-\frac{B}{\varepsilon_r} \right), \quad (1.52)$$

где A, B – постоянные.

Косвенным теоретическим подтверждением уравнения (1.52) может быть прямолинейная зависимость эффективного ионного радиуса от ДП: $r_i = \alpha + \beta \varepsilon_r$, которое выполняется для универсально сольватирующихся ионов [5].

В монографии [87] приведено множество примеров, подтверждающих справедливость уравнения (1.52). Эта зависимость оправдывается в широком диапазоне ДП как для солей, так и для кислот. В случае кислот исключением являются растворители, в которых подвижность протона аномальна. Уравнение (1.52) носит название правила Шкодина–Меженного; его можно применять как к отдельному иону, так и к электролиту в целом.

В общем виде зависимость Λ_0 от ДП и температуры в подавляющем большинстве смешанных растворителей, а также в ряде индивидуальных растворителей, имеющих одинаковую или близкую химическую природу можно представить в виде

$$\ln(\Lambda_0 \eta) = A_0 + A_1/T + B_0/\varepsilon_r + B_1/\varepsilon_r T. \quad (1.53)$$

Уравнение такого типа применяется для описания подвижности в так называемых универсальных и условно-универсальных средах [5].

Теорию, количественно описывающую влияние ДП растворителя на константы ионной ассоциации кислот, сформулировал в начале 30-х гг. Бренстед [6]. Эта теория в своем развитии сделала значительный вклад в учение о равновесиях в неводных растворах электролитов. Бренстед получил зависимость от ε_r для $\ln K_{ass}$, которая по содержанию является тождественной уравнению (1.15),

$$\ln K_{ass} = A + \frac{B}{\varepsilon_r}. \quad (1.54)$$

Наиболее полная разработка теории влияния растворителя на процесс электролитической диссоциации принадлежит Н.А. Измайлову [6]. Он теоретически пришел

к экспоненциальной зависимости константы ассоциации электролитов от $1/\varepsilon_r$, связав общую константу и констант отдельных процессов электролитической диссоциации с работой переноса ионов из вакуума в растворитель и энергией образования продукта присоединения молекулы растворителя и молекулы растворенного вещества:

$$\ln K_{ass}^{-1} = -\frac{U}{RT} - \frac{e^2 z^2 N_0}{RT r_i} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r}\right) + \frac{\sum A_c}{RT}. \quad (1.55)$$

В этом уравнении первый член – постоянная величина (U – энергия кристаллической решетки), второй член пропорционален $1/\varepsilon_r$, третий член – сумма энергий сольватаций ионов и ионных пар – также пропорционален $1/\varepsilon_r$.

1.5 Исследование солей тетраалкиламмония в растворах.

Пикраты тетраалкиламмония

Только при изучении поведения электролитов в растворителях с низкой и средней диэлектрической проницаемостью четко проявляются наиболее интересные особенности поведения неводных растворов. Неорганические соли плохо растворимы в таких средах. Поэтому для подобного рода исследований растворов в широком диапазоне концентраций используют соли алкилзамещенного аммония (чаще – четвертичные). Эти соли являются удобным объектом исследований состояния электролитов в растворах, т. к. в ионах тетраалкиламмония сочетается большой размер и симметричная форма с делокализованным зарядом, а специфические взаимодействия с молекулами растворителя и с другими ионами у них выражены слабо или отсутствуют вообще. В литературе уже накоплено значительное количество данных для тетраалкиламмониевых солей, полученных различными методами [2, 4–6, 13, 16, 24, 49, 110–118]. Первым, кто предпринял измерения в рассматриваемых системах, был П.И. Вальден [2–3]. В результате изучения процессов электролитической диссоциации методом кондуктометрии растворов пикратов тетраэтил- и тетраметиламмония им было сформулировано постоянство коррелированной на вязкость электропроводности (уравнение (1.48)). Фундаментальные работы принадлежат школе Фу-

осса и Крауса. Мищенко и Полторацкий, Сухотин, Джилькерсон и др. многократно исследовали тетраалкиламмониевые соли.

Неводные растворы тетраалкиламмониевых солей находят широкое применение. Их используют в полярографии [33] и в аналитической практике в качестве индифферентных электролитов, электрохимии для разработки химических источников тока, в экстракции в качестве противоионов [49, 119–120], в физической химии неводных растворов для деления ряда молярных функций растворов электролита на ионные вклады.

Среди исследуемых солей тетраалкиламмония особое место занимают пикраты ($R_4N\text{Pic}$). Издавна пикрат-ион Pic^- рассматривался как пример иона, изменяющего свой электронный спектр поглощения в результате образования ионных ассоциатов [6, 121–123]. Обычно пикраты тетраалкиламмония используют в спектральных исследованиях в тех случаях, когда в средах с достаточно высокой или средней диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_r > 15$), например, в ацетонитриле ($\epsilon_r = 36.2$), хотя и получить спектр свободного пикрата [24, 124]. При этом считается, что ассоциация ионов в ионные пары (уравнение (1.2)) выражена очень слабо. Этот факт подтверждается кондуктометрическими данными. Такие соли диссоциируют в растворах значительно сильнее, чем, например, NaPic или KPic , у которых значения константы ассоциации ионов в ацетоне, ацетонитриле, нитрометане и т.д. примерно на порядок выше, чем у $R_4N\text{Pic}$ [5–6, 114, 125–128]. Поведение пикриновой кислоты и пикратов в различных растворителях подробно изучали Измайлов и Гуревич [6, 129–132], Кортюм и Андрусов [123], Смаговски [124], Фиалков и Дынер [110], Кольтгоф, Чантуни и Роланд [24, 111, 133], Сиард [134–135], Штерн и Митчелл [136–140], Савада и Чигира [25, 141], Френч и Рой [142], Бош и сотр. [127, 143–146] и др.

Для пикратов щелочных металлов известны работы, авторы которых для нахождения констант ассоциации этих солей в различных растворителях использовали либо один метод, либо одновременно несколько, например, спектрофотометрический и кондуктометрический [25, 91, 125, 131–132, 147–149]. Джилькерсон с сотр. [125, 148] при изучении поведения пикратов лития и натрия в 2-пропанолу двумя методами получили практически одинаковые значения констант ассоциации:

для NaPic кондуктометрическим методом. На основании полученных данных авторы делают вывод, что спектроскопические методы дают такие же величины констант ассоциации, как и другие физические методы, хотя ранее при исследовании этих же и некоторых других пикратов в 2-бутаноне ими были получены хуже совпадающие значения констант ассоциации [147, 149]. Ходжо с сотр. [91] для LiPic в ацетонитриле спектрофотометрическим методом было найдено значение константы ассоциации также очень близкое к значению, полученному методом кондуктометрии. Ионная ассоциация пикратов тетраалкиламмония методом спектрофотометрии почти не изучалась. В работах [147–149] Джилькерсон приводит некоторые спектрофотометрические характеристики для пикрата тетра-*n*-бутиламмония, но значение константы ассоциации не приводит, считая его недостаточно надежным экспериментально.

Кондуктометрическим же методом ассоциация пикратов тетраалкиламмония изучалась в довольно большом количестве растворителей различной природы и в широком диапазоне диэлектрических проницаемостей на протяжении многих десятков лет. Среди других пикратов особенно много значений констант ассоциации имеется для пикрата тетра-*n*-бутиламмония ($(n-C_4H_9)_4NPic$ (далее $n-Bu_4NPic$). Эту соль часто приводят как пример электролита, для которого выполняются соотношения, полученные на основе электростатических моделей. Так, Мелвин-Хьюз [126] показал, что для нескольких различных тетраалкиламмониевых солей выполняется линейная зависимость $\lg K_{ass} = f(\varepsilon_r^{-1})$, а для $n-Bu_4NPic$ приводит такие коэффициенты этой зависимости:

$$\lg K_{ass} = -0.457 + 46.0/\varepsilon_r. \quad (1.56)$$

Данные относятся к 25 °С. Бош и соавторы [127] получили для $n-Bu_4NPic$ в ряду спиртов от метанола до *трет*-бутанола (при 30 °С) линейную зависимость

$$\lg K_{ass} = 0.46 + 44.46/\varepsilon_r. \quad (1.57)$$

С целью сопоставления полученных результатов с имеющимися в литературе данными были проанализированы опубликованные значения K_{ass} и Λ_0 $n-Bu_4NPic$ в различных растворителях, полученные кондуктометрическим методом. Собранные

данные систематизированы в табл. А.1 Приложения А для индивидуальных растворителей и в табл. А.2 – А.17 Приложения А для смешанных, а на рис. А.1 – А.4 приведены зависимости $\lg K_{ass}$ и $\lg(\Lambda_0 \eta)$ от $100/\varepsilon_r$. Такие же данные для Me_4NPic и Et_4NPic в некоторых растворителях приведены в табл. А.18 – А.24 Приложения А.

В литературе имеется большое количество примеров, когда и для других электролитов с большими органическими катионами и анионами прослеживается линейная зависимость $\lg K_{ass} - 1/\varepsilon_r$ от $\varepsilon_r = 178$ (*N*-метилацетамид) до $\varepsilon_r = 6.2$ (уксусная кислота) [4, 150]. Вместе с тем критический анализ показывает, что собранные вместе данные разных авторов по константам ассоциации *n*-Bu₄NPic в различных растворителях не соответствуют строгой линейной зависимости $\lg K_{ass} = f(\varepsilon_r^{-1})$, хотя, в целом, проявляют ту же тенденцию (рис. А.1–А.4 приложения А). Если все же вычислить коэффициенты в уравнении $\lg K_{ass} = A + B\varepsilon_r^{-1}$, то они будут отличны от коэффициентов уравнения, выведенного Мелвин-Хьюзом (уравнение 1.57). Значение произведения Вальдена также не является постоянной величиной. Например, значения $\lg(\Lambda_0 \eta)$ в 2-пропанолe [146], *n*-пентанолe [151] и бромбензолe [152] достаточно сильно отклоняются от значений в других растворителях (рис. А.1б приложения А). Но в целом величины колеблются в интервале $\lg(\Lambda_0 \eta) = 1.63\text{--}1.73$.

Особенно сильно различаются между собой константы ассоциации ионов для сред с низкой ДП, причем, как подчеркивалось еще Гамметом [153], при обработке даже одних и тех же экспериментальных данных могут получаться существенно разные значения констант. Эти различия становятся ощутимыми с некоторого “порогового” значения ДП, когда наряду со свободными ионами и ионными парами могут возникать более сложные частицы (тройники, квадрупольи) [2, 5–6, 153].

Причиной такого различия являются особенности обработки данных. Для растворов в растворителях с низкой ε_r , когда ионы электролита очень сильно ассоциированы, наиболее существенными являются два следующих фактора.

Во-первых, важную роль играет способ расчета Λ_0 и K_{ass} . Как известно, при определении значения Λ_0 для очень слабых электролитов часто применяются различные преобразования координат, позволяющие провести экстраполяцию и найти искомые параметры. Однако для растворителей с очень низким значением ДП по-

добная экстраполяция не является достоверной. Вследствие имеющиеся в литературе данные по K_{ass} в таких растворителях получены в основном с применением упрощенной процедуры обработки, при которой значение Λ_0 оценивалось независимо (чаще всего – по правилу Вальдена), а рассчитывалось только значение константы ассоциации, иногда даже без учета коэффициентов активности. Поэтому в литературе можно встретить такие большие величины $\lg K_{ass}$ как, например, 16.74 [154] и 9.18 [155] для $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в бензоле (табл. А.1 Приложения А).

Предварительный расчет Λ_0 по правилу Вальдена, как известно [156], дает более высокие значения Λ_0 и K_{ass} по сравнению с результатами обработки по методу, когда применяется прямой совокупный расчет трех параметров (значений предельной молярной проводимости, константы ассоциации и расстояния наибольшего сближения).

Показательным в этом отношении является пример с LiClO_4 в тетрагидрофуране ($\epsilon_r = 7.4$), когда разными авторами приводятся сильно различающиеся значения параметров: $\Lambda_0 = 117.55 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, $\lg K_{ass} = 7.4$ и $\Lambda_0 = 9.5 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, $\lg K_{ass} = 4.84$ [114, стр.209].

Вторая важная причина – это возможность образования в средах с низкой ДП частиц более сложного состава, чем ионные пары (например, ионных тройников), и учет этого в процедуре обработки данных.

1.6 Постановка задачи и выбор систем для исследования

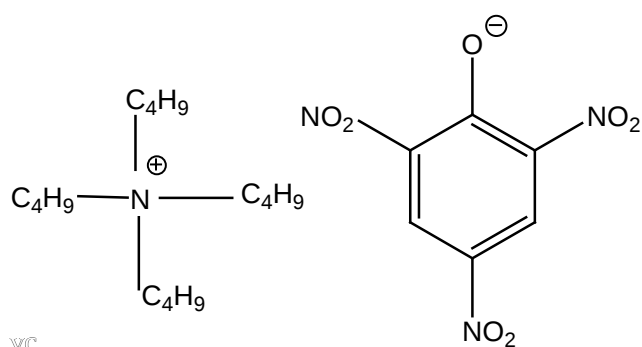
Неоднозначность трактовки кондуктометрических данных в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью делает актуальной разработку методики интерпретации экспериментальных данных с учетом образования ионных тройников.

Ходжо [92–96] предложил удобный и надежный подход для описания сложных ионных равновесий в растворителях с низкой и средней ДП, но в то же время для расчетов использует “простые” уравнения (Шидловского, Онзагера). Хотя в качестве уравнения электропроводности целесообразно использовать уравнение Ли–

Уитона, которое адекватно описывает реальное поведение ионов в растворе, имеет доступный аналитический вид и применимо к растворам симметричных, несимметричных и смешанных электролитов.

Также Ходжо использует правило Вальдена для определения величины предельной молярной электропроводности. Однако, несмотря на большую популярность этого правила, на сегодняшний день нет единого мнения об его применимости. Использование смешанного растворителя с переменным составом дает возможность решить несколько проблем. Во-первых, проследить изменение величины Λ_0 при переходе от растворителя с более высокой ДП, где обработка экспериментальных данных достаточно проста, к растворителю с низким значением ϵ_r , в котором расчеты затруднены и требуют неких допущений. Применение изовязкостных растворителей еще более помогает в решении этого вопроса. Во-вторых, экспериментально найти смешанный состав растворителей, где в расчетах уже необходимо учитывать образование ионных тройников.

В настоящей работе для исследования ионных равновесий был выбран пикрат тетра-*n*-бутиламмония, который достаточно изучен, и имеется большое количество



данных по константам ассоциации, полученных кондуктометрическим методом. Из этих данных следует, что в растворителях с достаточно низким значением ДП *n*-Bu₄NPic находится в основном в виде ассоциатов.

В качестве растворителей были выбраны 1-октанол, *n*-БА и его смеси с ацетоном, смеси ацетона с *n*-гексаном, а также некоторые другие малополярные смешанные растворители в интервале ДП от 4.99 до 20.56. В этих средах можно ожидать достаточно выраженную ассоциацию ионов указанной соли. Несмотря на то, что явление образования более крупных агрегатов, часто наблюдающееся в бензоле, толуоле и в других растворителях с ϵ_r около 2, для пикратов тетраалкиламмония в отличие от тиоцианатов выражено не слишком сильно [46–47], возможность использования растворителей с $\epsilon_r < 5$ не рассматривали.

Нижняя граница ДП обусловлена значением ε_r в чистом *n*-БА. В системе ацетон – *n*-гексан была выбрана изодиэлектрическая *n*-БА смесь, а именно: 27 % ацетона – 73 % *n*-гексана. Но в отличие от чистого *n*-БА в этой смеси остается некоторое количество сольватирующего компонента – ацетона. Сопоставление полученных констант равновесий в этих двух изодиэлектрических смесях позволит проверить их зависимость от свойств растворителя. Система ацетон – *n*-бутилацетат выбрана из-за схожести химической природы. Во второй системе – ацетон – *n*-гексан – вязкости растворителей практически одинаковы. Все три растворителя – апротонные.

Как видно из сделанного обзора литературы, ассоциации *n*-Bu₄NPic в растворителях со средней и низкой ДП посвящено достаточно большое число работ, в основном методом кондуктометрии. В литературе практически нет спектральных данных по ассоциации ионов таких солей. Поэтому в работе ставилась задача при изучении процессов ассоциации ионов в растворах *n*-Bu₄NPic использовать как кондуктометрический, так и спектрофотометрический методы, а затем сравнить константы ассоциации, полученные двумя методами.

Применение пикратов с другими тетраалкиламмониевыми (тетраэтил– и цетилтриметиламмония) и длинноцепочечными (*N*-цетилпиридиния) катионами при определении константы ассоциации в растворителе, расчеты кондуктометрических данных в котором можно проводить как с привлечением модели тройников, так и без нее, покажет возможность использования выбранной модели расчета не только для *n*-Bu₄NPic, но и для других солей.

РАЗДЕЛ 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Аппаратура и материалы

2.1.1 Приборы. Для измерения оптической плотности использовали спектрофотометры СФ-46 и СФ-26. Шкала длин волн установлена по спектру излучения ртутной лампы, шкала пропускания проверена по набору нейтрально-серых светофильтров. Контрольные измерения оптической плотности (A) проводили для одних и тех же растворов на различных приборах. Использовали стеклянные кюветы 0.1, 1, 3 и 5 см, а также кварцевые кюветы 0.05 и 1 см (снабженные крышками), в зависимости от интенсивности окраски раствора с тем расчетом, чтобы измеряемое значение оптической плотности было не ниже 0.1 и не выше 1.2. Измерения проводили против растворителя с учетом кюветной разницы. Неопределенность значений A : ± 0.005 ед. Оптическую плотность измеряли при $t = 22 \pm 5$ °С (в отдельных случаях при $t = 30$ °С). При исследовании растворов с целью определения константы ассоциации термостатирование проводили как при приготовлении рабочих растворов, так и при их исследовании ($t = 25.0$ °С).

Сопротивление растворов измеряли с помощью автоматических цифровых мостов переменного тока Р-5058, Р-5083 и GW Instek LCR-817 на кафедрах неорганической, физической и теоретической химии ХНУ им. В.Н. Каразина. Измерения проводили при температуре 25.0 °С на частоте 1000 Гц в контактных двухэлектродных ячейках. На электроды для уменьшения поляризационных эффектов был нанесен тонкий слой платиновой черни. Кондуктометрические ячейки предварительно калибровали при 25 °С по водным растворам хлорида калия с концентрацией $5 \times 10^{-4} \div 1 \times 10^{-2}$ М. При расчете постоянных ячеек использовали уравнение Бартеля [157]. По измеренным значениям сопротивления рабочих растворов исследованных солей вычисляли значения удельной электропроводности κ (уравнение 2.1) и молярной электропроводности Λ (уравнение 2.2) для исследуемых солей.

$$\kappa = \frac{B}{R}, \quad (2.1)$$

где B – постоянная ячейки,

R – сопротивление раствора, Ом;

$$\Lambda_i = \frac{\kappa \cdot 1000}{c_i}. \quad (2.2)$$

При расчете учитывали поправку на электропроводность чистого растворителя. Неопределенность значений молярной электропроводности составляла $(0.5 \div 1) \%$.

Для измерения электродвижущей силы (ЭДС) использовали потенциометр Р37–1 постоянного тока, класс точности 0.01; рН–метр милливольтметр рН–121 использовали как нуль–инструмент. ЭДС измеряли компенсационным методом при термостатировании ($t = 25.0 \text{ }^\circ\text{C}$) с использованием цепи с переносом:

стеклянный электрод (H^+) | буфер H^+ | | KCl | AgCl , Ag .

Жидкостное соединение представляло собой водный раствор KCl с концентрацией 1 М. Перед измерениями проверяли водородную функцию стеклянного электрода с помощью стандартных буферных растворов (рН 9.18; 6.86; 4.01; 3.56; 1.68) и значения рН рабочих растворов вычисляли из измерений ЭДС на основании данных градуировки.

Для термостатирования растворов при спектрофотометрических исследованиях использовали воздушный термостат, точность термостатирования $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Во всех остальных случаях использовали водяной термостат, точность $\pm 0.05 \text{ }^\circ\text{C}$.

Кинематическую вязкость ν растворителей измеряли по известной методике [158] с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-2 при температуре $25.0 \text{ }^\circ\text{C}$. В качестве калибровочных жидкостей использовали свежеперегнанную дистиллированную воду, свежеочищенные ацетон, *n*-гексан, *n*-бутилацетат. Для смесей ацетона с *n*-БА в качестве расчетного уравнения использовали

$$\nu = a\tau + b. \quad (2.3)$$

Для смесей ацетона с *n*-гексаном использовали уравнение

$$v = a\tau^2 + b\tau + c, \quad (2.4)$$

где τ – время истечения растворителя,

a, b, c – коэффициенты.

При расчете констант ассоциации использовали значение динамической вязкости η , пересчитанной из кинематической по известному уравнению $\eta = \rho\nu$.

Относительную диэлектрическую проницаемость (ϵ_r) некоторых смесей растворителей измеряли с помощью диэлькометра (НИИ химии при ХНУ им. В.Н. Каразина) при температуре 25.0 °С. В качестве калибровочных жидкостей использовали свежеочищенные *n*-бутилацетат, 1-бутанол. Значение ϵ_r для смеси 27 % ацетона – 73 % *n*-гексана и 50 % ацетона – 50 % *n*-БА получили путем обработки имеющихся в литературе (смеси ацетон – *n*-гексан) [159–161] или полученных ранее (смеси ацетон – *n*-БА) данных по смесям этих растворителей.

Плотность ρ смешанных растворителей измеряли по известной методике [158] с помощью пикнометров с капилляром типа ПЖЗ при температуре 25.0 °С. Справочные данные плотности смесей ацетон – *n*-гексан [162] подвергали аппроксимации, в расчетах использовали полученные таким образом значения.

Значения диэлектрической проницаемости, вязкости и плотности чистых и смешанных растворителей, использованные в расчетах, сведены в табл. 2.1.

Определение температуры плавления проводили по распространенной методике [158] в капилляре на приборе ПТП. В качестве теплоносителя использовали воздух. Предварительные опыты показали незначительную разницу при замене обогревательных жидкостей (концентрированной серной кислоты, вазелинового масла и т.п.) на воздух.

Для взвешивания различных реагентов использовали аналитические весы, прошедшие госпроверку; точность взвешивания ± 0.0002 г.

2.1.2 Посуда. Для приготовления рабочих растворов использовали мерные колбы вместимостью 10, 25, 50 и 100 мл, плоскодонные колбы, конические с притертыми пробками вместимостью 50, 100 и 250 мл и круглые с двумя шлифами вместимостью от 50 до 500 мл, пипетки с делениями вместимостью 1, 2, 5 и 10 мл, а также

бюретку на 25 мл. Всю мерную посуду перед использованием калибровали.

2.1.3 Реактивы. *Пикраты*. В работе исследовали пикраты тетраэтиламмония, тетра-*n*-бутиламмония, *N*-цетилпиридиния, калия и цетилтриметиламмония. Перед приготовлением рабочих растворов все соли дополнительно высушивали в течение нескольких часов.

Таблица 2.1

Физико-химические свойства некоторых растворителей и их смесей

Растворитель (масс. %)	ε_r	$10^3 \times \eta$, Па·с	ρ , г/см ³	Источник
Ацетон	20.56	0.303	0.7844	[114]
1-Бутанол	17.1			[163]
<i>n</i> -Бутилацетат	5.10	0.672	0.8764	[5]
1-Октанол	9.85	7.36	0.8221	[5]
12.5% ацетона – 87.5% <i>n</i> -БА	6.68	0.5920	0.8638	*
25% ацетона – 75% <i>n</i> -БА	9.07	0.5224	0.8486	*
40% ацетона – 60% <i>n</i> -БА	10.97	0.4591	0.8371	*
50% ацетона – 50% <i>n</i> -БА	12.64	0.4272	0.8287	*
20% 2-пропанола–80% толуола	3.59	–	–	*
27% ацетона – 73% <i>n</i> -гексана	4.99	0.2804	0.6799	*
40% ацетона – 60% <i>n</i> -гексана	6.99	0.2791	0.6946	[162], *
50% ацетона – 50% <i>n</i> -гексана	8.76	0.2798	0.7071	[162], *
60% ацетона – 40% <i>n</i> -гексана	10.72	0.2818	0.7206	[162], *
70% ацетона – 30% <i>n</i> -гексана	12.88	0.2851	0.7350	[162], *
80% ацетона – 20% <i>n</i> -гексана	15.23	0.2896	0.7505	[162], *

Примечание: * – данные, полученные автором.

Имевшийся в лаборатории и очищенный ранее пикрат тетраэтиламмония Et₄NPic использовали после дополнительной перекристаллизации из метанола. Соль сушили при температуре 60-90 °С до постоянной массы. Чистоту контролировали по

результатам элементного анализа (массовая доля ω азота: рассчитано 15.63 %, найдено 15.66; 15.68 %) и значению температуры плавления: $t = 258.2-258.3$ °C (лит. 259-261 °C [164], 260-261 °C [165], 255.8 °C [166], 258-260 °C [167]). Плотность соли равна 1.399 г см^{-3} [165].

Пикрат тетра-*n*-бутиламмония $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ синтезировали из пикриновой кислоты и йодида тетра-*n*-бутиламмония Bu_4NI по реакции обмена. Исходные вещества растворяли в воде (Bu_4NI брали в избытке 1.25 : 1), смешивали, отстаивали в течение 20-24 часов, осадок отфильтровывали. Высушенную при комнатной температуре соль очищали двойной перекристаллизацией из метанола или этанола. Из бензола перекристаллизацию провести не удалось, т.к. в этом случае получается расслаивающийся раствор, как и указывается в литературе [168]. При использовании ацетона для перекристаллизации существенно снижается выход конечного продукта. Соль сушили при температуре 60-70 °C до постоянной массы. Чистоту конечного продукта проверяли по результатам элементного анализа (массовая доля ω азота: рассчитано 11.90 %, найдено 12.02; 12.07 %) и по значению температуры плавления: $t = 89.2-89.6$ °C, 89.2-89.4 °C (лит. 89.5 °C [137, 166, 169-171], 91 °C [165], 91.6-91.9 °C [172], 89.8 °C [164], 89.8-90.1 °C [54], 89.4-89.6 °C [173], 89 °C [174], 90 ± 0.1 °C [175]). Плотность соли равна 1.116 г см^{-3} [172].

Пикрат *N*-цетилпиридиния CPr^+Pic^- синтезировали из пикриновой кислоты и хлорида *N*-цетилпиридиния по реакции обмена [176]. Исходные вещества растворяли в воде (HPic^- брали в избытке 1.2 : 1), смешивали, нагревали до 50-55 °C, отстаивали в течение 20-24 часов, осадок отфильтровывали. Высушенную при комнатной температуре соль очищали двойной перекристаллизацией из ацетона, сушили и хранили при комнатной температуре в эксикаторе над силикагелем. Чистоту проверяли по результатам элементного анализа (массовая доля ω азота: рассчитано 10.52 %, найдено 10.47 %, ω углерода: рассчитано 60.89 %, найдено 60.79 %, ω водорода: рассчитано 7.57 %, найдено 7.60 %). Воспроизводимого значения температуры плавления получено не было: $t = 46.1-47.6$ °C, 49.2-49.6 °C, 48.7-49.1 °C (литературных данных не найдено).

Пикрат цетилтриметиламмония CTA^+Pic^- синтезировали из пикриновой кислоты

и бромид цетилтриметиламмония по реакции обмена [176]. Исходные вещества растворяли в воде (HРіс брали в избытке 1.12 : 1), смешивали, смесь нагревали до 70-80 °С, охлаждали, отстаивали в течение 20-24 часов, осадок отфильтровывали. Соль очищали перекристаллизацией из ацетона, а затем из метанола, сушили при температуре 60-80 °С до постоянной массы. Чистоту проверяли по результатам элементного анализа (массовая доля ω азота: рассчитано 10.93 %, найдено 10.90; 10.96 %, ω углерода: рассчитано 58.57 %, найдено 58.65; 58.73 %, ω водорода: рассчитано 8.65 %, найдено 8.73; 8.73 %) и по значению температуры плавления: $t = 128.3-128.5$ °С (литературных данных не найдено).

Пикрат калия КРіс синтезировали путем нейтрализации пикриновой кислоты избытком (1.2 : 1) гидроксида калия в воде. Раствор выпаривали наполовину, охлаждали, отстаивали в течение 20-24 ч и осадок отфильтровывали, а затем высушивали и очищали перекристаллизацией из воды. Соль сушили в вакууме при 65-75 °С до постоянной массы. При нагревании до 300 °С соль не плавилась, а дальнейшее нагревание может, согласно литературным данным, приводить к взрыву. Плотность соли равна 1.852 г см^{-3} [172].

Элементный анализ и ^1H -ЯМР-спектроскопическое исследование полученных солей проводили в НТК Институт монокристаллов НАН Украины, г. Харьков.

Другие соли. В работе использовали пикриновую кислоту, $M = 229 \text{ г/моль}$, очищенную по методике, описанной в литературе [111] ($t = 121-121.5$ °С, лит. 122 °С [177] 121 °С [133], 121.8 °С [142]); йодид тетраметиламмония, $M = 201 \text{ г/моль}$, ч.; йодид тетра-*n*-бутиламмония, $M = 369 \text{ г/моль}$, очищенный перекристаллизацией из воды и высушенный при 100 °С до постоянной массы ($t = 144.5$ °С, лит. 142 °С [178], 145 °С [179], 146 °С [180], 146-147 °С [54], 145-146 °С [113]); хлорид *N*-цетилпиридиния кристаллогидрат одноводный, $M = 357.5 \text{ г/моль}$, 99 % фирмы "Merck"; бромид цетилтриметиламмония, $M = 364 \text{ г/моль}$, ч.д.а., 99 % фирмы "Merck"; *n*-додецилсульфат натрия, $M = 288.4 \text{ г/моль}$, 99 %, фирма "Sigma"; *n*-додецилсульфат магния кристаллогидрат шестиводный, $M = 662 \text{ г/моль}$, очищенный, любезно предоставленный нам д.х.н., проф. Л.П. Логиновой; *n*-толуолсульфокислота (моногидрат) очищенная, любезно предоставленная нам

д.х.н., проф. Н.А. Водолазкой; дициклогексано-18-краун-6 *цис-анти-цис* (изомер В), $M = 372$ г/моль, ИОНХ СССР им. Н.С. Курнакова, г. Москва; 12-краун-4, $M = 176$ г/моль, фирма “Aldrich”; ацетат лития, $M = 66$ г/моль, ч.; ацетат лантана, $M = 316$ г/моль; перхлорат лития, $M = 106.5$ г/моль, ч.; перхлорат натрия, $M = 122.5$ г/моль, ч.; перхлорат магния кристаллогидрат шестиводный, $M = 319$ г/моль, ч., высушенный до постоянной массы при температуре 120-125 °С; тетрафенилборат натрия, $M = 342$ г/моль, предоставленный нам к.х.н., доц. В.Г. Панченко; карбонат калия, $M = 138$ г/моль, ч., прокаленный до постоянной массы; сульфат магния, $M = 119$ г/моль, ч., прокаленный до постоянной массы; перманганат калия, $M = 158$ г/моль, х.ч.; гидроксид калия, $M = 56$ г/моль, ч.д.а.; бромид калия, $M = 119$ г/моль, х.ч.; хлорид натрия, $M = 58.5$ г/моль, перекристаллизованный ранее, использовался без дополнительной очистки; хлорид калия, $M = 74.5$ г/моль, очищенный четырехкратной перекристаллизацией из бидистиллированной воды и высушенный при 200 °С до постоянной массы; хлороводородная кислота, $M = 36.5$ г/моль, х.ч.; нитрат лантана кристаллогидрат шестиводный, $M = 433$ г/моль, ч.; нитрат гольмия кристаллогидрат шестиводный, $M = 459$ г/моль, ч.; нитрат свинца, $M = 331$ г/моль, ч.; нитрат тория, $M = 480$ г/моль, ч.; бромид фенилпивериния, $M = 417$ г/моль, очищенный и предоставленный нам к.х.н. А.Ю. Куликовым (ГНЦЛС). Нитраты лантана, гольмия и тория предоставлены нам к.ф.-мат.н. Т.А. Шахвердовым (ГОИ им. Р.И. Вавилова, г. С.-Петербург). Использовали стандартный раствор гидроксида натрия, полученный из бескарбонатной щелочи и защищенный от диоксида углерода. Раствор стандартизовали по перекристаллизованному бифталату калия. Использовали стандарт-титры для приготовления буферных растворов (рН 9.18; 6.86; 4.01; 3.56; 1.68).

Растворители. В работе использовали следующие растворители: ацетон, *n*-бутилацетат, *изо*-бутилацетат, метанол, этанол, 2-пропанол, 1-бутанол, 1-октанол, толуол, бензол, *n*-гексан.

Ацетон очищали по методике, описанной в литературе [163]. Сделав предварительно пробу на присутствие восстанавливающих веществ [158], ацетон квалификации “ч.д.а.” кипятили со свежепрокаленным карбонатом калия в течение 5 ч, затем подвергали перегонке, собирая среднюю фракцию. Ацетон квалификации “техн.” очищали в несколько этапов: 1) перегоняли, собирая среднюю фракцию; 2) окисляли

непредельные и ароматические примеси перманганатом калия в течение 7-10 дней; 3) очищали от непрореагировавшего KMnO_4 , перегоняя и собирая среднюю фракцию; 4) осушали в течение 4-5 часов кипячением с безводным сульфатом магния MgSO_4 ; 5) подвергали перегонке, собирая среднюю фракцию. Чистоту растворителя контролировали по удельной электропроводности.

n-Бутилацетат (БА) и *изо*-бутилацетат (*изо*-БА) квалификации “ч.” очищали по методике, описанной в литературе [163]. Для осушения эфиры кипятили со свежeproкаленным K_2CO_3 или безводным MgSO_4 в течение 5-6 ч, затем перегоняли, собирая среднюю фракцию. Чистоту растворителей контролировали по плотности и удельной электропроводности.

n-Гексан квалификации “х.ч.” и “ч.” очищали по методике, описанной в литературе [181]. Сделав предварительно пробу на присутствие ненасыщенных углеводородов [158], гексан перегоняли, собирая среднюю фракцию. Чистоту растворителя контролировали по плотности.

1-Октанол квалификации “х.ч.” очищали по методике, описанной в литературе [163]. Растворитель кипятили со свежeproкаленным K_2CO_3 в течение 5 ч, затем подвергали перегонке при пониженном давлении, собирая среднюю фракцию.

Метанол и этанол квалификации “ч.” использовали в работе для перекристаллизации синтезированных солей и тщательной очистке не подвергали. Растворители перегоняли, собирая среднюю фракцию.

Очищенный ранее по стандартной методике [163] 2-пропанол имелся в лаборатории, поэтому его использовали без дополнительной очистки.

1-Бутанол был очищен и любезно предоставлен нам Е.М. Никифоровой. Для очистки растворителя использовали методику, описанную в литературе [163]. Чистоту контролировали по удельной электропроводности.

Толуол квалификации “чистый для спектроскопии, х.ч.” и бензол квалификации “ч.д.а.” дополнительной очистке не подвергали.

Смеси растворителей готовили весовым способом и хранили в колбах со шлифами в темном месте. В ходе исследования были приготовлены следующие смеси:

ацетон – *n*-бутилацетат, $\omega_{\text{ац.}}$ = 3.6 %, 10 %, 12.5%, 15 %, 20 %, 25 %, 40 %, 50%,

80 %;

ацетон – *изо*-бутилацетат, $\omega_{\text{ац.}}$ =25 %, 30 %, 40 %;

ацетон – *н*-гексан, $\omega_{\text{ац.}}$ =10 %, 20 %, 27 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 %, 80 %;

2-пропанол – 1-октанол, $\omega_{\text{проп.}}$ =3.8 %, 5 %, 10 %, 20 %, 50 %;

2-пропанол – *н*-бутилацетат, $\omega_{\text{сн.}}$ =3.6 %;

2-пропанол – толуол, $\omega_{\text{сн.}}$ =3.6 %, 20 %.

2.2 Методика приготовления и измерений растворов

2.2.1 Приготовление растворов для спектрофотометрических измерений. В работе использовали стандартную спектрофотометрическую методику [182].

Для приготовления всех растворов при спектрофотометрических исследованиях использовали объемный способ и мерные колбы со шлифами, вместимостью 25, 50 и 100 мл. Исходный раствор готовили из навески соли, а затем разбавлением получали серию рабочих растворов (концентрация растворов выражена в моль/л). Спектры растворов измеряли в интервале длин волн от 330 до 470 нм (за исключением некоторых случаев). Все растворы перед измерением хранили в темном месте. При приготовлении растворов солей в смешанных растворителях всегда контролировали массовую долю. Измерения проводили в день приготовления растворов.

В ходе эксперимента было выяснено, что Et_4NPic весьма ограниченно растворяется в *н*-бутилацетате, *изо*-бутилацетате, *н*-гексане, 2-пропаноле и 1-октаноле. Поэтому исходный раствор готовили в ацетоне, а из него последовательным разведением смешанным растворителем готовили рабочие растворы, контролируя содержание растворителей взвешиванием.

Для исследования спектрального поведения Et_4NPic готовили серии растворов в интервале концентраций $1.0 \times 10^{-3} - 1.5 \times 10^{-6}$ М в ацетоне, в смесях ацетон – *н*-БА при варьировании содержания ацетона с заданной концентрацией соли 5.0×10^{-4} М (3.6 %, 10 %, 25 %, 50 % и 100 % ацетона по массе) и при заданном составе растворителей (25 % ацетона – 75 % *н*-БА) и переменной концентрацией от 8.0×10^{-4} до 1.5×10^{-6} М. Также готовили растворы Et_4NPic в смеси 30 % ацетона – 70 % *изо*-БА с

концентрацией 8.0×10^{-4} , 5.0×10^{-5} и 2.0×10^{-5} М.

Было замечено, что при стоянии окраска исходного раствора Et_4NPic в ацетоне и смеси 50 % ацетона – 50 % *n*-гексана углубляется в течение нескольких часов. Одно из возможных объяснений подобного явления может быть следующее: под действием поглощаемого света соль претерпевает реакцию восстановления (отнятие кислорода от нитрогрупп и сочетание двух остатков в азокси-соединение, переходящее затем в оксиазоформу) [183], либо происходит образование глубоко окрашенных продуктов взаимодействия полинитросоединений с ацетоном, хотя последнее характерно для щелочной среды (реакция Яновского) [184-185]. При этом разведение раствора с углубленной окраской в 25 раз и снятие спектра в исследуемой области не показало появления новых поглощающих свет соединений и уменьшение значения оптической плотности. В ходе эксперимента исследуемые растворы готовили сразу после приготовления исходного раствора, их окраска не изменялась во времени.

$n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в необходимых количествах растворяется в ацетоне, *n*-бутилацетате, *изо*-бутилацетате, 1-бутаноле, в исследуемых смесях ацетона с *n*-гексаном уже при комнатной температуре, в 2-пропаноле и 1-октаноле при нагревании. Растворимость в *n*-гексане составляет менее 1×10^{-4} М, но в исследуемых смесях (максимальное содержание *n*-гексана 90 %) соль растворялась достаточно для приготовления растворов заданной концентрации. Поэтому исходные растворы $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ готовили сразу в смешанном растворителе (за исключением некоторых случаев, когда исходный раствор готовили в ацетоне или 2-пропаноле, а затем, контролируя содержание растворителей, доводили до необходимого состава). Окраска раствора во времени не углублялась.

Так же, как и в случае с пикратом тетраэтиламмония, для исследования спектрального поведения готовили серии рабочих растворов $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ с заданной концентрацией 5×10^{-4} М и переменном составе растворителя в смесях ацетон – *n*-БА (3.6 %, 10 %, 25 %, 50 % и 100 % ацетона), а также в смесях 2-пропанол – 1-октанол (3.8 %, 5 %, 10 %, 20 %, 50 % и 100 % 2-пропанола) и ацетон – *n*-гексан (10 %, 20 %, 30 %, 40 %, 50 %, 60 %, 70 % ацетона) и растворы при заданном составе растворите-

лей и переменной концентрации от 2.5×10^{-3} до 1.5×10^{-6} М в системах ацетон – *n*-БА (15 %, 20 %, 25 % ацетона), ацетон – *изо*-БА (30 %, 35 %, 40 % ацетона) и ацетон – *n*-гексан (30 %, 40 %, 50 % ацетона). В чистых растворителях: ацетон, 2-пропанол, *n*-бутилацетат, 1-октанол – готовили серии рабочих растворов в интервале концентраций от 5.0×10^{-3} до 2.5×10^{-6} М. Также готовили растворы *n*-Bu₄NPic в некоторых смесях, а именно 3.6 % 2-пропанола в *n*-бутилацетате и 3.6 % 2-пропанола в толуоле при фиксированной концентрации 5.0×10^{-4} М.

При исследовании влияния добавок солей на спектр *n*-Bu₄NPic в смеси 25 % ацетона – 75 % *n*-бутилацетата навески нитратов лантана, тория и гольмия, бромида фенилпивериния, дициклогексано-18-краун-6, 12-краун-4, хлороводородной кислоты вносили непосредственно при приготовлении рабочего раствора; навески перхлоратов натрия, лития и магния, тетрафенилбората натрия, йодида тетра-*n*-бутиламмония сначала растворяли в ацетоне, добавляли аликвоту исходного раствора *n*-Bu₄NPic, а затем, контролируя содержание растворителей, доводили до нужного объема смешанным растворителем. При приготовлении раствора *n*-Bu₄NPic с добавлением йодида тетра-*n*-бутиламмония выпадал осадок, который перед измерением отделяли от раствора.

При исследовании влияния добавок солей на спектр *n*-Bu₄NPic в смеси 20 % 2-пропанола – 80 % толуола исходные растворы соли, растворы *n*-додецилсульфатов натрия и магния (NaDS и Mg(DS)₂) готовили сначала в спирте, из них брали аликвоты и затем, контролируя массовую долю, готовили рабочие растворы смешанным растворителем. Навески ацетатов лития и лантана, нитратов свинца и лантана, бромида фенилпивериния и дициклогексано-18-краун-6 растворяли в аликвоте исходного раствора *n*-Bu₄NPic, т.е. в спирте, непосредственно при приготовлении рабочего раствора. При приготовлении раствора *n*-Bu₄NPic с добавлением тетрафенилбората натрия также выпадал осадок, который перед измерением отделяли от раствора.

При изучении влияния добавок солей на спектр *n*-Bu₄NPic в 1-бутаноле навеску нитрата лантана вносили непосредственно при приготовлении рабочего раствора.

Для исследования спектрального поведения CРPic и СТАPic в смесях ацетон – *n*-гексан готовили серии растворов солей при варьировании содержания ацетона с

заданной концентрацией соли 5.0×10^{-4} М (20 %, 40 %, 50 %, 60 % и 80 % ацетона) и с заданным составом растворителей (40 %, 50 % и 60 % ацетона) и переменной концентрацией от 5.0×10^{-4} до 5×10^{-6} М.

Растворимость пикрата калия КРіс в смесях ацетон – *n*-бутилацетат небольшая, поэтому при приготовлении исходного раствора соль растворяли сначала в ацетоне, добавляли *n*-бутилацетат до нужного массового соотношения, а затем – смешанным растворителем до необходимого объема. Было замечено, что из раствора в смеси 50 % ацетона – 50 % *n*-БА с $c = 1 \times 10^{-2}$ М через 15-20 часов выпадают кристаллы соли. Поэтому верхний концентрационный предел растворов был 8.85×10^{-3} М.

Для исследования спектрального поведения КРіс готовили серии рабочих растворов при заданном составе растворителей и переменной концентрации от 1.5×10^{-3} до 2.1×10^{-6} М в смесях ацетон – *n*-БА (25 %, 30 %, 35 %, 40 %, 45 %, 50 % и 60 % ацетона).

При исследовании влияния добавок некоторых поверхностно-активных веществ на спектр НРіс в воде навески бромиды цетилтриметиламмония, хлорида *N*-цетилпиридиния, *n*-додецилсульфатов натрия и магния вносили непосредственно в рабочий раствор. Тозилат натрия получали смешением эквимольных количеств раствора гидроксида натрия и *n*-толуолсульфокислоты при приготовлении рабочего раствора.

Для определения константы связывания НРіс и мицелл NaDS в воде готовили исходные растворы исследуемых электролитов, а также растворы хлорида натрия и соляной кислоты. Для приготовления исходного раствора NaDS использовали весовой метод, для остальных растворов объемный. Ионную силу $I = 0.05$ М создавали добавками хлорида натрия и соляной кислоты при учете вклада буферных компонентов и ПАВ (за счет диссоциации мицелл). Рабочие растворы готовили путем отбора аликвот исходных растворов при термостатировании ($t = 25.00 \pm 0.05$ °С). Спектры измеряли против холостого раствора, содержащего все компоненты за исключением НРіс.

2.2.1.1 Проверка адсорбции ионов пикратов на стекле. Нами был проведен ряд экспериментов для проверки возможной адсорбции пикратов на стеклянных по-

верхностях.

Оптическую плотность одного и того же раствора Et_4NPris в ацетоне с концентрацией $c = 5 \times 10^{-5} \text{ М}$ измеряли в кюветах с одинаковой толщиной поглощающего слоя l , но изготовленных из кварца и разного материала стекла. Стеклянные кюветы использовали четырех видов. Такой способ проверки описан в литературе [186]. Полученные значения оптической плотности A во всех случаях были практически одинаковые (рис. 2.1), что свидетельствует об отсутствии адсорбции.

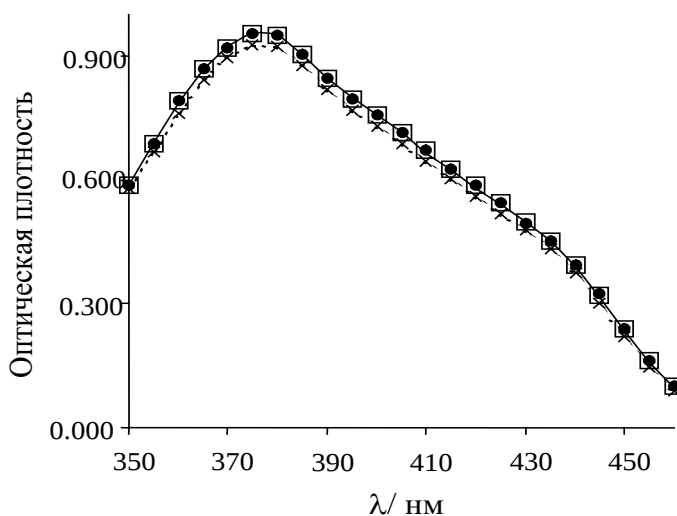


Рис. 2.1. Спектры поглощения Et_4NPris в ацетоне ($c = 5.0 \times 10^{-5} \text{ М}$, $l = 1 \text{ см}$) при 22°C :

- кювета из кварца,
- кювета из стекла №1,
- — кювета из стекла №2,
- × — кювета из стекла №3,
- ◆ — кювета из стекла №4.

Для проверки возможной адсорбции использовали также пикриновую кислоту. Поведение HPris в воде достаточно полно изучено [6, 52, 121, 129, 131, 187]. Как и в эксперименте с раствором Et_4NPris в ацетоне, оптическую плотность водного раствора HPris с концентрацией $c = 5 \times 10^{-5} \text{ М}$ измеряли в разных кюветах, но с одинаковой толщиной поглощающего слоя. Получили результаты, подобные как и в экспе-

рименте с Et_4NPic (рис. 2.2а).

Готовили также растворы HPic в воде при условии, что произведение концентрации кислоты на толщину поглощающего слоя будет оставаться постоянным $cl = \text{const}$. В этом случае не было замечено никаких отклонений от закона Бугера (рис. 2.2б). Концентрационный интервал растворов пикриновой кислоты находился в интервале от 1×10^{-3} до 6.7×10^{-6} М.

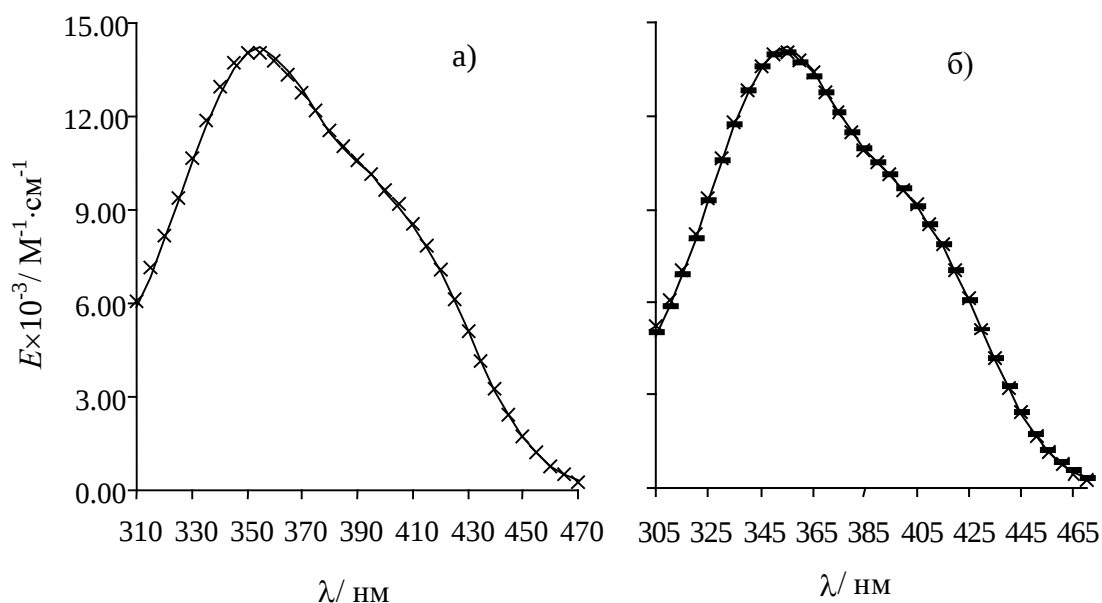


Рис. 2.2. Спектры поглощения HPic в воде при 18 °С:

а) $c = 5 \times 10^{-5}$ М, $l = 1$ см: — кювета из кварца,

× — кювета из стекла;

б) — — $c = 5 \times 10^{-3}$ М, $l = 0.01$ см,

× — $c = 5 \times 10^{-4}$ М, $l = 0.1$ см,

— — $c = 5 \times 10^{-5}$ М, $l = 1$ см.

После выливания исследуемых растворов пикратов на стенках колб опалесценция визуально не обнаружена. Дополнительно провели следующие опыты для проверки адсорбции на стекле: а) кювету после выливания раствора $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в смеси 25 % ацетона – 75% $n\text{-БА}$ и споласкивания залили дистиллированной водой, затем

измерили оптическую плотность в интервале длин волн от 350 до 400 нм; б) после выливания раствора $n\text{-Bu}_4\text{NPrs}$ в смеси 25 % ацетона – 75% $n\text{-BA}$, который стоял 5 дней, колбу заполнили до метки ацетоном и измерили оптическую плотность полученного раствора в том же интервале длин волн. Заметных количеств соли не обнаружили.

После проведенных опытов можно заключить, что пикраты не адсорбируются на стенках колб и кювет в тех количествах, которые могут вносить ощутимую ошибку в результаты исследования.

2.2.2 Приготовление растворов для кондуктометрических измерений. Для приготовления всех растворов при кондуктометрических исследованиях использовали весовой способ и круглые колбы с двумя шлифами вместимостью 50, 150, 200 и 500 мл. Все растворы и растворители хранили в темном месте. Исходный раствор готовили из навески соли, а затем разбавлением получали серию рабочих растворов.

Концентрацию растворов m (моль/кг раствора) рассчитывали по формулам

$$m_{\text{исх.}} = \frac{G_E}{M_E (G_E - G_S)}, \quad (2.5)$$

$$m_i = \frac{G_E^{i-1} + G_S^{i-1}}{G_E^{i-1} + D_S^i} \cdot m_{i-1}, \quad (2.6)$$

где M_E – молярная масса электролита, кг/моль;

G_E и G_S – массы электролита и растворителя соответственно, кг. При определении массы учитывалась поправка на действие силы Архимеда при взвешивании в воздухе. Молярную концентрацию растворов определяли по формуле

$$c_i = \rho_i \cdot m_i, \quad (2.7)$$

где ρ_i – плотность раствора соответствующей концентрации, ее вычисляют как

$$\rho_i = \rho_S [1 - M_E m_i (1 - \rho_S / \rho_K)]^{-1} \quad (2.8)$$

где ρ_S – плотность растворителя;

ρ_K – плотность кристаллической соли.

При приготовлении смешанных растворителей и растворов солей для достижения состояния равновесия их выдерживали в течение 5–20 часов. Концентрационный интервал рабочих растворов находился (за исключением некоторых случаев) в пределах от 3×10^{-5} до 2×10^{-2} М.

Исходные растворы Et_4NPr_3 и KPr_3 готовили растворением навески соли сначала в ацетоне, а затем медленным доведением растворителями смеси до нужной массы, контролируя их содержание взвешиванием.

Для кондуктометрических исследований готовили такие растворы $n\text{-Bu}_4\text{NPr}_3$:

в n -бутилацетате (три серии растворов, 46 растворов),

1-октаноле (14 растворов),

в смесях 12.5 % ацетона – 87.5 % n -БА (две серии, 42 раствора),

25 % ацетона – 75 % n -БА (22 раствора),

40 % ацетона – 60 % n -БА (две серии, 39 растворов),

27% ацетона – 73 % n -гексана (две серии, 35 растворов),

40 % ацетона – 60 % n -гексана (две серии, 34 раствора),

50 % ацетона – 50 % n -гексана (17 растворов),

60 % ацетона – 40 % n -гексана (две серии, 35 растворов),

70 % ацетона – 30 % n -гексана (18 растворов),

80 % ацетона – 20 % n -гексана (19 растворов).

Также готовили в смеси 50 % ацетона – 50 % n -гексана следующие растворы солей: Et_4NPr_3 (17 растворов), CPr_3 (18 растворов), STAPr_3 (две серии, 32 раствора) и в смеси 50 % ацетона – 50 % n -БА растворы KPr_3 (две серии, 32 раствора).

РАЗДЕЛ 3

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АССОЦИИ ИОНА ПИКРАТА С КАТИОНАМИ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В соответствии с поставленными целью и задачами исследования в данном разделе представлен набор фореограмм для пикрата тетра-н-бутиламмония в смесях ацетон – н-БА переменного состава, полученных кондуктометрическим методом. На основании этого материала проведен поиск адекватной модели описания ионных равновесий $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в этих смесях. Затем приведены результаты аналогичного исследования для $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в системе ацетон – н-гексан и рассчитанные по выбранной модели описания ионных равновесий константы ассоциации.

Кроме того, представлены экспериментально полученные константы ассоциации пикрата с катионами тетраэтил-, цетилтриметиламмония и N-цетилпиридиния в смеси 50 % ацетона и 50 % н-гексана ($\epsilon_r = 8.76$).

3.1 Проблема обработки кондуктометрических данных в средах с низкой диэлектрической проницаемостью

Конечной целью математической обработки кондуктометрических данных (k экспериментальных точек молярной электропроводности растворов Λ при аналитической концентрации c_i) является получение параметров, относящихся к бесконечному разбавлению – предельной молярной электропроводности (Λ_0), константы ассоциации (K_{ass}) и расстояния максимального сближения (R). Как уже отмечалось выше (см. раздел 1), результаты расчета могут довольно сильно изменяться в зависимости от принятой схемы равновесий в растворе и особенностей расчетного метода. И наиболее заметным это становится в растворителях с низким значением диэлектрической проницаемости, когда электролит слабо диссоциирован. В литературе встречаются два подхода к расчету Λ_0 и K_{ass} : одновременный расчет кондукто-

метрических параметров (Λ_0 , K_{ass} и R) и предварительная независимая оценка Λ_0 , а затем расчет K_{ass} с фиксированным значением R .

Для сравнения подходов к обработке мы пересчитали полученные Джилькерсоном с сотр. [154] данные для n -Bu₄NPic в смешанном растворителе бензол – *о*-дихлорбензол (*о*-ДХБ) в интервале $9.94 < \varepsilon_r < 4.15$. Авторы [154] для нахождения величин K_{ass} и Λ_0 в чистом *о*-ДХБ и двух смесях с содержанием *о*-ДХБ 75 и 50 % использовали метод Шидловского, а в случае смесей с содержанием *о*-ДХБ 25 и 10 % и в чистом бензоле – метод Фуосса и Крауса. В последних трех растворителях Λ_0 вычисляли предварительно двумя способами: по правилу Вальдена и экстраполяцией с использованием графика $\Lambda_0 = f(\%mol.)$.

В расчетах, подобно Джилькерсону с сотр., мы учитывали только образование ионных пар (уравнение (1.2)). Однако при $\varepsilon_r < 4$ данные не пересчитывали, т.к. в этом случае уже необходимо считаться с образованием более крупных агрегатов (ионных тройников и т.д.). Значения K_{ass} и Λ_0 , полученные Джилькерсоном и сотр. [154] по двум способам расчета, приведены в табл. А.4 Приложения А.

В данной диссертации обработку всех кондуктометрических данных проводили с использованием нелинейного метода наименьших квадратов (уравнение (1.47)) по алгоритму Нелдера–Мида (симплекс) [188] путем многопараметровой минимизации. Основы метода описаны в [98 – 99]. Целевая функция $\sigma(\Lambda)$ определялась системой уравнений, состоящей из уравнений электропроводности, закона действия масс (1.44), материального баланса (1.45) и уравнения для коэффициентов активности (1.46). В качестве уравнения электрической проводимости использовали уравнение Ли–Уитона для симметричных, несимметричных и смешанных электролитов [83–85], коэффициенты активности рассчитывали по второму приближению Дебая–Хюккеля

$$\lg f_{\pm i} = -\frac{2A\sqrt{\alpha c_i}}{1 + BR\sqrt{\alpha c_i}}, \quad (3.1)$$

где A, B – коэффициенты,

α – степень диссоциации, а вектор неизвестных параметров X менялся в зависимости от принятой модели равновесий в системе. В данном случае вектор X состоял из предельной молярной электропроводности Λ_0 , константы ассоциации K_{ass} и расстояния максимального сближения R .

Расчеты по данным [154] повторяли дважды. Сначала проводили оптимизацию по трем параметрам: Λ_0 , K_{ass} и R , а затем, зафиксировав $R = 0.6$ нм, рассчитывали только Λ_0 и K_{ass} . Значения предельной электропроводности и констант ассоциации, полученные нами по двум вариантам расчета, почти не отличаются друг от друга, а в некоторых случаях совпадают. Авторские [154] результаты (вариант расчета Λ_0 экстраполяцией) и пересчитанные нами сведены в табл. 3.1, а на рис. 3.1 представлены зависимости $\lg K_{ass}$ и $\lg(\Lambda_0 \eta)$ от $100/\varepsilon_r$, построенные по этим данным.

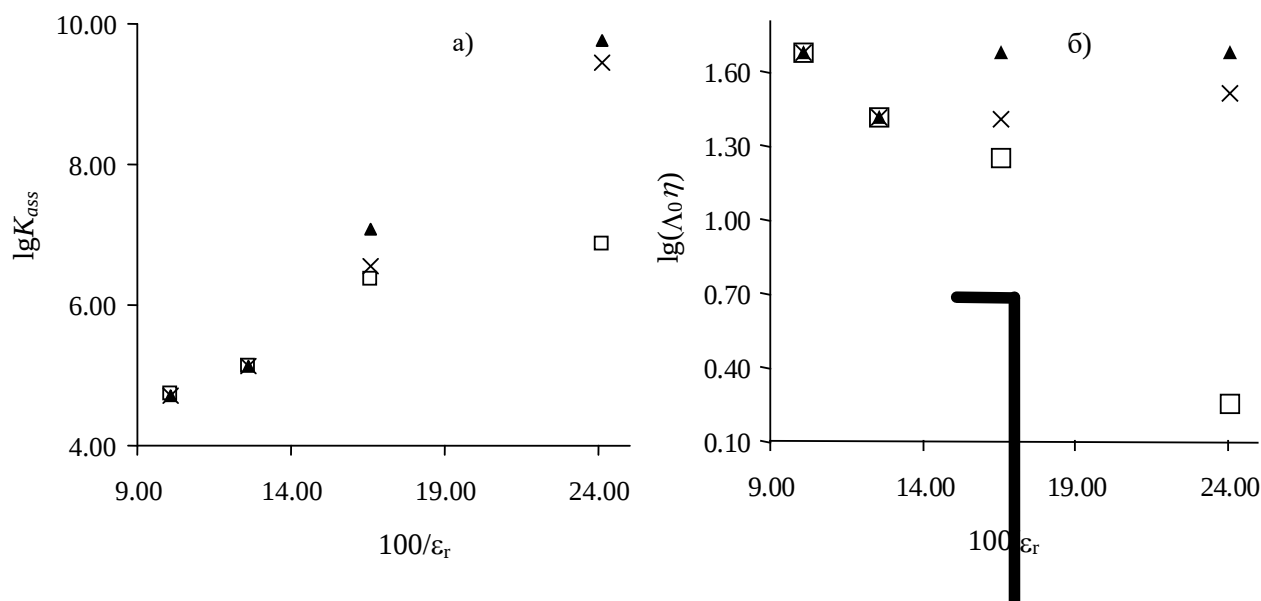


Рис. 3.1. Зависимость $\lg K_{ass}$ (а) и $\lg(\Lambda_0 \eta)$ (б) растворов $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ от $100/\varepsilon_r$ в смесях бензол – o -ДХБ:

- – данные, пересчитанные нами;
- ▲ – данные авторов [154] (вариант А табл. А.4);
- × – данные авторов [154] (вариант Б табл. А.4).

Таблица 3.1

**Сравнительные результаты обработки кондуктометрических данных [154]
для $n\text{-Bu}_4\text{NPr}$ в системе бензол – о-дихлорбензол при 25.0 °C**

Состав, % мольн. о-ДХБ	ε_r	Параметр	Результаты расчета		Данные авторов [154]
			<i>Расчет</i> трех параметров	Расчет при $R = 0.6$ нм	
24.83	4.152	Λ_0	2.6±0.5	2.56±0.02	47
		$\lg K_{ass}$	6.9±0.2	6.83±0.01	9.45
		$R /_{нм}$	0.5±0.4	—	—
50.03	6.041	Λ_0	24.8±1.3	21.1±1.7	30
		$\lg K_{ass}$	6.38±0.04	6.25±0.07	6.56
		$R /_{нм}$	0.05±0.5	—	—
74.82	7.946	Λ_0	23.9±1.0	25.0±0.5	25
		$\lg K_{ass}$	5.08±0.04	5.13±0.02	5.14
		$R /_{нм}$	0.9±0.3	—	—
100	9.939	Λ_0	36.9±0.1	36.9±0.1	36.8
		$\lg K_{ass}$	4.743±0.004	4.745±0.002	4.72
		$R /_{нм}$	0.8±0.2	—	—

При низком значении диэлектрической проницаемости смешанного растворителя наши результаты довольно сильно отличаются от приведенных в литературе [154]. Одновременная оптимизация неизвестных параметров ведет к более низким значениям Λ_0 и K_{ass} , чем расчет константы ассоциации с предварительной оценкой Λ_0 даже разными способами (табл. А.4 Приложения А). По мере возрастания ДП различие между нашими данными и литературными [154] уменьшается, и при $\varepsilon_r > 7$ результаты можно считать совпадающими.

Следует отметить, что произведение Вальдена ($\Lambda_0\eta$) не является постоянной величиной. С уменьшением ε_r наблюдается снижение ($\Lambda_0\eta$), особенно по данным,

полученных нами (рис. 3.1б). Зависимость $\lg K_{ass}$ от $100/\varepsilon_r$, построенная по результатам наших расчетов, сильно отклоняется от линейности, в то время как две другие зависимости ближе к линейной (рис. 3.1а). Подобная ситуация является общей и характерна для кондуктометрических данных самых различных электролитов в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью без учета образования ионных тройников в расчетах.

3.2 Ассоциация ионов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ и Pic^- в смесях ацетон – $n\text{-БА}$ и ацетон – $n\text{-гексан}$

Для поиска адекватной модели описания ионных равновесий на основании кондуктометрических данных в растворах электролитов, ионы которых не способны к специфическим взаимодействиям, в средах с низкой и средней ДП мы выбрали смеси ацетона с n -бутилацетатом в интервале диэлектрических проницаемостей от 20.56 до 5.10. В этих средах ассоциация ионов тетра- n -бутиламмония $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ и пикрата Pic^- будет достаточно выраженной. В смесях с низкими ДП следует ожидать образования ионных тройников. Для исследований выбрали смеси с содержанием ацетона 40, 25 и 12.5 % и чистый $n\text{-БА}$. Измерения в ацетоне не проводили, т.к. в литературе имеется достаточно данных по электропроводности $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в этом растворителе.

Кондуктометрические исследования проводили по стандартной методике [3, 189]. Удельную электропроводность κ рассчитывали с учетом проводимости растворителя по уравнению (2.1), а молярную – по уравнению (2.2). Дальнейшую обработку кондуктометрических данных проводили описанным выше способом.

Если в системе предполагалось только равновесие образования ионных пар (уравнение (1.2)), то вектор X состоял из Λ_0 , K_{ass} и R . В случае надежных экспериментальных данных одновременный расчет этих трех параметров, как правило, происходил успешно. При образовании ионных тройников (уравнения 1.3 и 1.4) число неизвестных возрастает до восьми: Λ_0^+ , Λ_0^- , Λ_0^{T+} , Λ_0^{T-} , K_{ass} , K_{T+} , K_{T-} , R и процесс нахождения вектора X может быть проведен только с ограничениями. Поэто-

му в данной работе согласно принятому в литературе подходу в расчетах для уменьшения количества оптимизируемых параметров делали следующие физически разумные допущения.

Во-первых, константы равновесий образования анионных и катионных тройников приравнивали друг другу $K_T^+ = K_T^- = K_T$. Следовательно, концентрации частиц $\text{Ct}^+\text{An}^-\text{Ct}^+$ и $\text{An}^-\text{Ct}^+\text{An}^-$ одинаковы, и вместо четырех значений молярной электропроводности находили два: $\Lambda_0 (= \Lambda_0^+ + \Lambda_0^-)$ и $\Lambda_0^T (= \Lambda_0^{T+} + \Lambda_0^{T-})$. Во-вторых, число неизвестных параметров в векторе X уменьшали приравниванием R некоторому значению. Если расчет и в этом случае был неудачен, то вводили еще два дополнительных предположения. В первом по методу Ходжо [91-94] фиксировали $\Lambda_0^T = 0.693\Lambda_0$. Предложенное им ранее допущение $\Lambda_0^T = 0.400\Lambda_0$ не учитывали ввиду последующей работы [92]. Во втором проводили предварительный расчет Λ_0 по правилу Вальдена (уравнение (1.48)). Эти два предположения могут использоваться одновременно. Во всех расчетах коэффициенты активности незаряженных частиц (ионных пар и квадрупольей) приравнивали единице: $f_{ass} = f_Q = 1$.

В табл. 3.2 приведена схема вариантов расчетов в зависимости от модели ионных равновесий в исследуемой системе ацетон – *n*-БА и количества оптимизируемых параметров при тех или иных допущениях.

В конечном итоге для обработки кондуктометрических данных были следующие варианты расчета (табл. 3.2). При использовании модели образования ионных пар проводили оптимизацию по трем и двум параметрам (варианты Па и Пб соответственно), при учете ионных тройников вводилась еще оптимизация с четырьмя неизвестными (варианты ПIIIа, ПIIIб и ПIIIв), а с привлечением гипотезы образования квадрупольей – только один вариант расчета с оптимизацией по трем параметрам (вариант IV).

3.2.1 Ассоциация ионов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ и Pic^- в *n*-БА. Данные по электропроводности растворов $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в чистом *n*-БА сведены в табл. Б.1 Приложения Б, а на рис. 3.2 приведена концентрационная зависимость молярной электропроводности $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$. По предложенной Фуоссом [190] терминологии зависимость молярной электропро-

водности от концентрации далее называется фореограммой.

Таблица 3.2

Детализация моделей равновесий в системе ацетон – *n*-БА

Модель ионного равновесия	Число искомых параметров	Оптимизируемые параметры	Использованное допущение	Вариант
Образование ионных пар (уравн. 1.2)	3	Λ_0, K_{ass}, R	нет	IIa
	2	Λ_0, K_{ass}	нет ^a	IIб
Образование ионных пар и тройников (уравн. 1.2 – 1.4)	4	$\Lambda_0, \Lambda_0^T, K_{ass}, K_T$	нет ^a	IIIa
	3	Λ_0, K_{ass}, K_T	$\Lambda_0^T = 0.693\Lambda_0$ ^a	IIIб
	2	K_{ass}, K_T	$\Lambda_0 = const$;	IIIв
			$\Lambda_0^T = 0.693\Lambda_0$ ^a	
Образование ионных пар, тройников и квадруполей (уравн. 1.2 – 1.4)	3	K_{ass}, K_T, K_Q	$\Lambda_0 = const$; $\Lambda_0^T = 0.693\Lambda_0$ ^a	IV

Примечание: ^a $R = const$.

Следует отметить хорошую воспроизводимость данных *n*-Bu₄NPic в *n*-БА (табл. Б.1 Приложения Б, рис. 3.2). Проводили три серии измерений на двух приборах (Р-5058 и Р-5083) через некоторый промежуток времени в разных ячейках одинакового типа.

На фореограмме *n*-Bu₄NPic в чистом *n*-БА появляется явный минимум (рис. 3.2), что свидетельствует о существовании тройников в растворе электролита. Согласно теории Фуосса, существование таких ассоциатов в *n*-БА при 25°С ($\epsilon_r = 5.10$) возможно уже при $c_{кр} = 4.18 \times 10^{-5}$ М. Значения “критической” концен-

трации $c_{кр}$ по Фуоссу (уравнение (1.18)) в исследованных растворителях приведены в табл. 3.3.

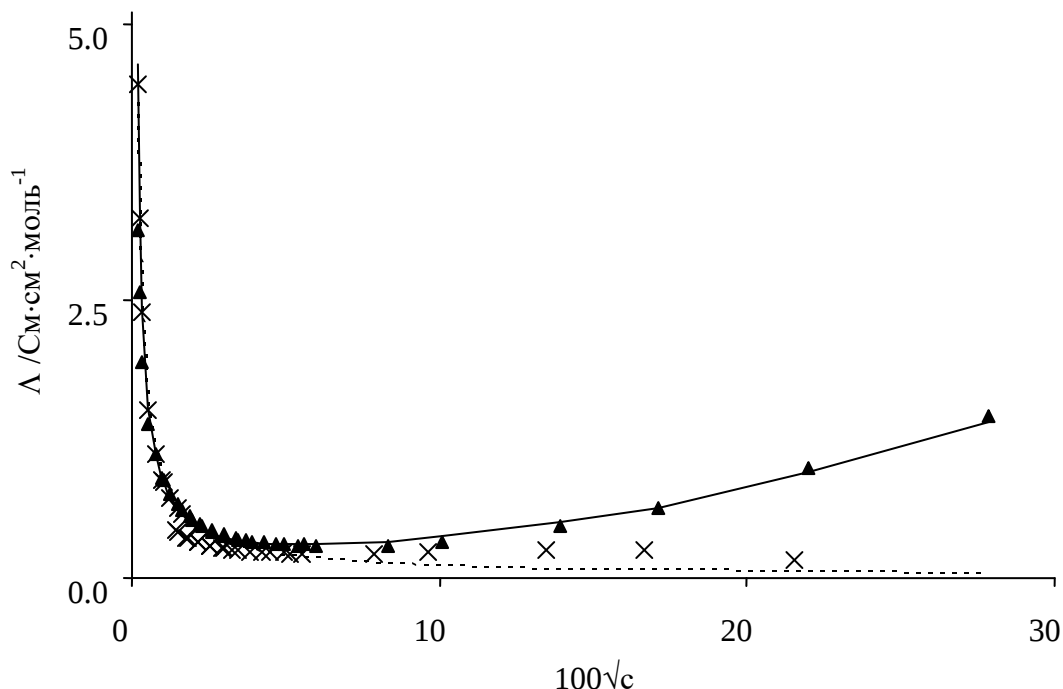


Рис. 3.2. Фореограмма $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в $n\text{-BA}$ ($\varepsilon_r = 5.10$, $\eta = 0.672 \times 10^{-3}$ Па·с):

- ▲ – экспериментальные данные, 25.0 °C;
- по модели 1 – 1 ассоциации;
- с учетом образования ионных тройников (вар. IIIб по правилу Вальдена табл. 3.4);
- × – с учетом образования ионных тройников и квадруполей (вар. IV, наша модель табл. 3.4).

Однако в первую очередь мы провели обработку данных с учетом образования в растворе только ионных пар (уравнение (1.2)). В результате трехпараметровой оптимизации (Λ_0 , K_{ass} и R) получили следующий набор данных: $\lg K_{ass} = 5.17 \pm 0.05$, $\Lambda_0 = 4.12 \pm 0.01$ См·см²·моль⁻¹, $R = 2.49 \pm 0.13$ нм. При этом значение дисперсии аппроксимации довольно низкое. По зависимости Мелвин-Хьюза для $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ (уравнение (1.56)) величина $\lg K_{ass}$ должна составлять 8.56. Это на несколько логарифми-

ческих единиц больше значения, полученного нами. Затем расчет повторили, используя только данные при концентрациях ниже 2.5×10^{-3} М, т.е. до концентрации, отвечающей минимуму на фореограмме (рис. 3.2). Полученные значения $\Lambda_0 = 11.9$ См·см²·моль⁻¹ и $\lg K_{ass} = 6.24$ ($R = 2.49$ нм) оказались такие же невысокие.

Таблица 3.3

Значения “критической” концентрации раствора электролита по Фуоссу

Растворитель	ε_r	$c_{кр} / \text{М}$
Ацетон	20.56	2.74×10^{-3}
40 % ацетона – 60 % <i>n</i> -БА	10.97	4.16×10^{-4}
25 % ацетона – 75 % <i>n</i> -БА	9.07	2.35×10^{-4}
12.5 % ацетона – 87.5 <i>n</i> -БА	6.68	9.40×10^{-5}
<i>n</i> -БА	5.10	4.18×10^{-5}
80 % ацетона – 20 % <i>n</i> -гексана	15.23	1.11×10^{-3}
70 % ацетона – 30 % <i>n</i> -гексана	12.88	6.73×10^{-4}
60 % ацетона – 40 % <i>n</i> -гексана	10.72	3.88×10^{-4}
50 % ацетона – 50 % <i>n</i> -гексана	8.76	2.12×10^{-4}
40 % ацетона – 60 % <i>n</i> -гексана	6.99	1.08×10^{-4}
27 % ацетона – 73 % <i>n</i> -гексана	4.99	3.91×10^{-5}

Сильное отклонение от постоянства значения произведения Вальдена ($\Lambda_0 \eta$) = 8.00 См·дин·с·моль⁻¹ ² подтолкнуло нас к проведению еще и расчета в предположении, что уравнение (1.48) выполняется ($\Lambda_0 = 68.94$ См·см²·моль⁻¹). Для определения величины ($\Lambda_0 \eta$) использовали данные в ацетоне [180]. В результате рассчитанное значение $\lg K_{ass}$ составило 8.46, что хорошо согласуется с зависимостью, полученной Мелвин-Хьюзом (уравнение (1.56)). Однако такой расчет характеризуется высокой дисперсией аппроксимации и плохим соответствием расчетных значе-

² – для перехода в единицу измерения СИ [Кл²·м⁻¹·моль⁻¹] необходимо умножить на 10^{-6} .

ний проводимости экспериментальным.

Штерном с сотр. [138] в *m*-дихлорбензоле со значением ДП, близким к *n*-БА ($\varepsilon_r = 5.04$), при таких же условиях обработки данных (использование правила Вальдена и учет только равновесия образования ионных пар) получено значение $\lg K_{ass} = 8.60$, близкое к приведенному выше. Но подобные результаты выглядят завышенными. В литературе достаточно часто можно встретить большие значения $\lg K_{ass}$. Например, в упомянутой выше системе бензол – *o*-дихлорбензол в смесях с $\varepsilon_r = 2.27, 3.04$ и 4.15 автором [154] получены следующие величины: 16.74, 12.74 и 9.77 соответственно (табл. А.4 Приложения А); или значение $\lg K_{ass} = 9.05$, полученное Фуоссом с сотр. [191] в смеси 4.37 % ацетонитрила – 95.63 % 1,4-диоксана.

Ввиду существования минимума на фореограмме *n*-Bu₄NPic в *n*-БА (рис. 3.2) и низких значений Λ_0 и $\lg K_{ass}$, полученных по модели 1 – 1 ассоциации, дальнейшую обработку проводили при учете образования тройников, а затем и квадруполей (см. ниже).

3.2.2 Обработка кондуктометрических данных по модели 1 – 1 ассоциации. Параллельно с измерениями электропроводности растворов *n*-Bu₄NPic в смесях ацетон – *n*-БА проводили исследование поведения этого же электролита в системе ацетон – *n*-гексан. Значения вязкости указанных растворителей близки, и можно считать их в первом приближении изовязкостными. Изменения в произведении Вальдена ($\Lambda_0\eta$) при уменьшении ДП могут быть объяснены в этом случае только изменением предельной молярной проводимости ионов. Целью подобных исследований была проверка выбранной в диссертации модели обработки кондуктометрических данных. Значения ДП используемых для измерений смесей ацетон – *n*-гексан с содержанием 80, 70, 60, 50, 40 % ацетона находятся в том же выбранном ранее интервале ε_r . Также использовалась практически изодиэлектричная *n*-БА смесь, состоящая из 27 % ацетона и 73 % *n*-гексана ($\varepsilon_r = 4.99$).

Данные по электропроводности растворов *n*-Bu₄NPic в смесях ацетон – *n*-БА сведены в табл. Б.2 – Б.4 Приложения Б, в смесях ацетон – *n*-гексан – в табл. Б.5 – Б.10 Приложения Б, а на рис. 3.3 – 3.8 приведены фореограммы *n*-Bu₄NPic в указан-

ных системах. Полученные данные электропроводности растворов $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ во всех смешанных растворителях сначала обрабатывали в предположении образования только ионных пар. Результаты всех расчетов в смесях ацетон – $n\text{-БА}$ сведены в табл. 3.4, а в смесях ацетон – $n\text{-гексан}$ в табл. 3.5.

Экспериментальные данные проводимости растворов $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в ацетоне мы взяли из работы Рейнольдса и Крауса [180] и подвергли той же процедуре обработки, как и все остальные, полученные в ходе эксперимента. Минимизация по трем параметрам – Λ_0 , K_{ass} и R – была успешной, и в результате получили удовлетворительные данные. Однако погрешность определения расстояния максимального сближения достаточно велика. Для согласованности с системами растворителей проводили оптимизацию по двум параметрам (Λ_0 и K_{ass}), принимая $R = 1.6$ нм для смесей ацетон – $n\text{-БА}$ и $R = 1.0$ нм для двух систем ацетон – $n\text{-гексан}$ (табл. 3.5). Значения предельной электропроводности и констант ассоциации, полученные по всем вариантам, практически совпадают, но в результате двухпараметровой оптимизации погрешность определения меньше (табл. 3.4). Изменение величины R с 1.6 нм на 1.0 нм не влияло на конечные результаты расчета.

Следует заметить, что значение Λ_0 в ацетоне для $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$, полученное Рейнольдсом и Краусом [180] ($152.4 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$), практически совпадает с нашим, но значение $\lg K_{ass}$, равное 1.65, меньше пересчитанного нами на 0.3 логарифмической единицы. Эвансом с сотр. [128] при использовании уравнения Фуосса–Онзагера из тех же экспериментальных данных были получены практически совпадающее значение $\Lambda_0 = 152.34 \text{ См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$, но весьма отличающееся как от нашего, так и от Крауса с сотр. [180] значение $\lg K_{ass} = 1.23$.

В смесях ацетон – $n\text{-БА}$ с содержанием кетона 40 и 25 % (рис. 3.3) значения Λ_0 и K_{ass} , полученные по трех- и двухпараметровой оптимизации (вариант IIa и IIб), также почти совпадают, но, как и в случае обработки данных в ацетоне, погрешность определения R по варианту IIa весьма велика: $R = 1.02$ нм и $R = 1.13$ нм соответственно. Следует отметить хорошее соответствие расчетных значений проводимости экспериментальным в этих двух смесях.

В дальнейших расчетах в системе ацетон – *n*-БА оптимизировали только величины предельных проводимостей и констант равновесий, а значение расстояния максимального сближения принимали равным 1.6 нм. В системе же ацетон – *n*-гексан при учете только образования ионных пар величина R является оптимизируемым параметром. Затем полученное значение использовали в дальнейших расчетах с использованием модели образования ионных тройников (см. ниже).

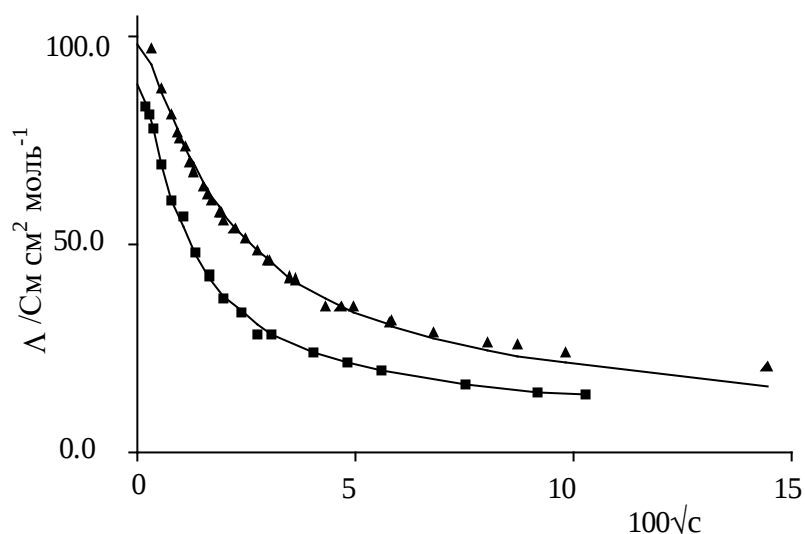


Рис. 3.3. Фореограмма *n*-Bu₄NPic в смесях ацетон – *n*-БА, 25.0 °С:

▲ – 40 % ацетона ($\varepsilon_r = 10.97$, $\eta = 0.8371 \times 10^{-3}$ Па·с);

■ – 25 % ацетона ($\varepsilon_r = 9.07$, $\eta = 0.8486 \times 10^{-3}$ Па·с);

— с использованием модели 1 – 1 ассоциации.

Таблица 3.4

Предельные молярные электропроводности и константы равновесий *n*-Bu₄NPr₃ в смесях ацетон – *n*-БА (25.0 °C)

Раствори- тель	Тип расчета	$\Lambda_0 / \text{См см}^2$ моль ⁻¹	$(\Lambda_0 \eta) / \text{См}$ дин с моль ⁻¹	$\Lambda_0^T / \text{См см}^2$ моль ⁻¹	$\lg K_{\text{ass}}$	$\lg K_T$	$\lg K_Q$
Ацетон ^a	IIa	152.4±0.3	46.17	—	1.94±0.17	—	—
	IIб	152.4±0.2	46.17	—	1.93±0.02	—	—
40 % ацето- на – 60 % <i>n</i> -БА	IIa	98.4±2.0	45.18	—	3.53±0.12	—	—
	IIб	98.3±1.9	45.13	—	3.54±0.04	—	—
	IIIб	98.6±1.5	45.25	68.30	3.53±0.05	2.13±0.10	—
25 % ацето- на – 75 % <i>n</i> -БА	IIa	88.3±1.7	46.13	—	3.99±0.10	—	—
	IIб	88.3±1.4	46.13	—	4.00±0.03	—	—
	IIIб	88.7±0.2	46.32	61.45	4.01±0.02	1.84±0.12	—
12.5 % аце- тона – 87.5 % <i>n</i> - БА	IIб	42.7±1.0	25.28	—	5.15±0.03	—	—
	IIIa	51.9±2.8	30.73	45.1±0.4	5.37±0.06	1.86±0.09	—
	IIIб	52.9±0.8	31.32	36.6	5.40±0.01	1.99±0.05	—
	IIIв	77.41 ^б	45.85 ^в	53.6	5.76±0.01	2.03±0.04	—

Продолж. табл. 3.4

Раствори- тель	Тип расчета	$\Lambda_0 / \text{См см}^2$ моль ⁻¹	$(\Lambda_0 \eta) / \text{См}$ дин с моль ⁻¹	$\Lambda_0^T / \text{См см}^2$ моль ⁻¹	$\lg K_{ass}$	$\lg K_T$	$\lg K_Q$
н-БА	IIб	11.9±0.9	8.01	—	6.24±0.03	—	—
	IIIб	80.5±1.4	54.10	55.8	7.99±0.02	2.55±0.03	—
	IIIв	66.64 ^б	45.85 ^в	46.18	7.82±0.02	2.55±0.03	—
	IIIв	28.71 ^г	19.75	19.89	7.06±0.09	2.24±0.30	—
	IV	66.64 ^б	45.85 ^в	46.18	7.82±0.02	2.55±0.05	—
	IV	28.71 ^г	19.75	19.89	7.10±0.09	2.70±0.19	4.6±1.2 1.39±0. 05

Примечание: ^а пересчитанные данные работы Рейнольдса и Крауса [180];^б значение Λ_0 оценено по правилу Вальдена;^в среднее значение, вычисленное при использовании правила Вальдена;^г значение Λ_0 оценено экстраполяцией зависимости $\lg(\Lambda_0 \eta)$ от $100/\varepsilon_r$.

Таблица 3.5

Предельные молярные электропроводности и константы равновесий *n*-Bu₄NPic в смесях ацетон – *n*-гексан (25.0 °C)

Раствори- тель	$\Lambda_0 / \text{См см}^2$ моль ⁻¹	$(\Lambda_0 \eta) / \text{См дин с}$ моль ⁻¹	$\Lambda_0^T / \text{См см}^2$ моль ⁻¹	$\lg K_{\text{ass}}$	$\lg K_T$	$R / \text{нм}$
80 % ацетона – 20 % <i>n</i> - гексана	158.8±1.1	46.0	–	2.50±0.02	–	1.0
70 % ацетона – 30 % <i>n</i> - гек- сана	170.4±2.9	48.6	–	2.95±0.03	–	1.0
60 % ацетона – 40 % <i>n</i> - гек- сана	<i>150.4±1.8</i> 150.4±2.0	<i>42.4</i> 42.4	– 104±4.0	<i>3.40±0.03</i> 3.40±0.03	– 0.69±0.15	<i>1.0±0.3</i> 1.0
50 % ацетона – 50 % <i>n</i> - гек- сана	<i>154.6±3.1</i> 161.9±0.1	<i>43.3</i> 45.3	– 108.7±0.5	<i>4.11±0.03</i> 4.187±0.004	– 2.03±0.13	<i>1.2±0.4</i> 1.2
40 % ацетона – 60 % <i>n</i> - гек- сана	<i>111±6</i> 125.5±3.4	<i>31.0</i> 35.0	– 86.9±0.2	<i>4.84±0.06</i> 4.99±0.03	– 1.89±0.07	<i>1.5±0.5</i> 1.5
27 % ацетона – 73 % <i>n</i> - гек- сана	<i>36±23</i> 90±6	<i>10.3</i> 25.4	– 49.6±0.2	<i>5.7±0.6</i> 6.60±0.06	– 2.37±0.06	<i>2.2±0.6</i> 2.2

Примечание: курсивом отмечены предварительные версии.

В смесях ацетон – *n*-гексан с содержанием кетона 80, 70 и 60 % значение ДП относительно высокое: $\varepsilon_r = 15.23, 12.88$ и 10.72 соответственно. Расчет с оптимизацией трех параметров (Λ_0 , K_{ass} и R) был удачен, и полученные данные удовлетворительно описывают эксперимент (рис. 3.4, табл. 3.5). Дополнительно в смесях с содержанием ацетона 80 и 70 % мы проводили серию расчетов с двумя параметрами (Λ_0 и K_{ass}) и семью фиксированными значениями R в интервале 0.8 – 2.0 нм. Полученные данные показали, что величина R незначительно влияет на конечный результат расчета, если набор экспериментальных точек в серии достаточно велик. В конечном результате, в этих двух смесях ацетон – *n*-гексан расчеты проводили при фиксированном значении $R = 1.0$ нм, которое выбрали как среднее значение.

В смесях 50 и 40 % ацетона в *n*-гексане ($\varepsilon_r = 8.76$ и 6.99 соответственно) при обработке данных в разбавленной области трехпараметровая оптимизация также была успешной (табл. 3.5). Однако полученные результаты хуже описывают экспериментальные данные (рис. 3.5 и 3.6), чем в смесях с большим содержанием ацетона. При снижении ДП величина R увеличивается, а произведение Вальдена – уменьшается (табл. 3.5).

На фореограмме *n*-Bu₄NPic в смесях 12.5 % ацетона – 87.5 % *n*-БА (рис. 3.7) уже появляется небольшой минимум, что свидетельствует о появлении в системе тройников. Расчет с оптимизацией двух параметров привел к значениям Λ рабочих растворов, плохо описывающим экспериментальные данные при концентрациях выше $c = 2.5 \times 10^{-3}$ М (рис. 3.6).

В смеси 27% ацетона – 73 % *n*-гексана ($\varepsilon_r = 4.99$), которая практически изодиэлектрична *n*-БА, наблюдается также явно выраженный минимум (рис. 3.8). Полученные в результате обработки по модели 1 – 1 ассоциации данные плохо описывают эксперимент, значение дисперсии аппроксимации довольно высокое (рис. 3.8, табл. 3.5). Величина $\lg K_{ass}$ в данной смеси, как и в *n*-БА, ниже, чем предсказывается зависимостью Мелвин-Хьюза (уравнение (1.56)): 5.7 вместо 8.76. Поэтому расчеты повторяли, используя модель образования ионных тройников (см. ниже).

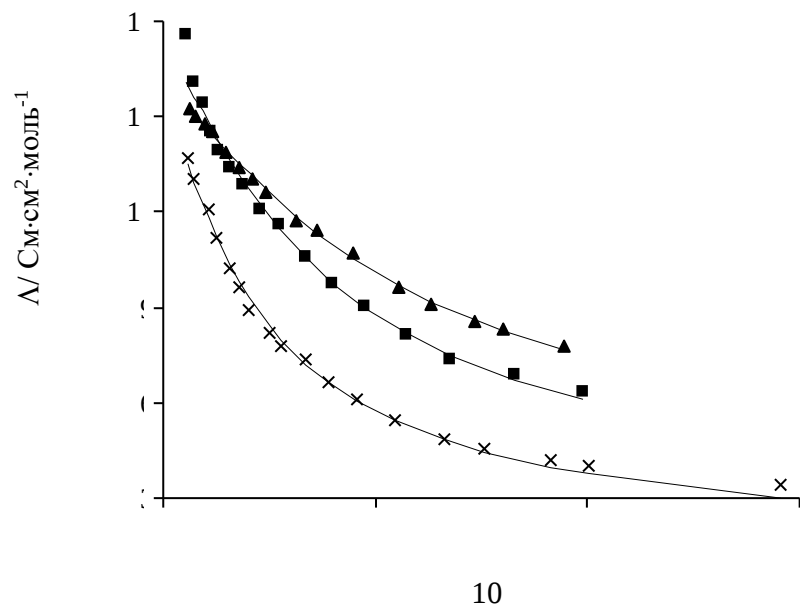


Рис. 3.4. Фореограмма $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в смесях ацетон – n -гексан, 25.0 °С:

▲ – 80 % ацетона ($\varepsilon_r = 15.23$, $\eta = 0.2896 \times 10^{-3}$ Па·с);

■ – 70 % ацетона ($\varepsilon_r = 12.88$, $\eta = 0.2851 \times 10^{-3}$ Па·с);

× – 60 % ацетона ($\varepsilon_r = 10.72$, $\eta = 0.2818 \times 10^{-3}$ Па·с);

— с использованием модели 1 – 1 ассоциации

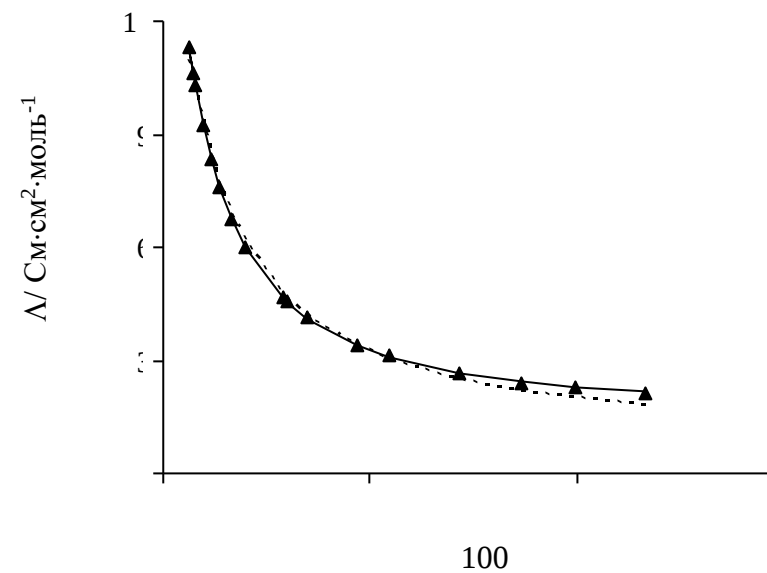


Рис. 3.5. Фореограмма $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в смеси 50 % ацетона – 50 % n -гексана ($\varepsilon_r = 8.76$, $\eta = 0.2791 \times 10^{-3}$ Па·с):

▲ – экспериментальные данные, 25.0 °С

— с учетом образования ионных тройников;

---- с использованием модели 1 – 1 ассоциации.

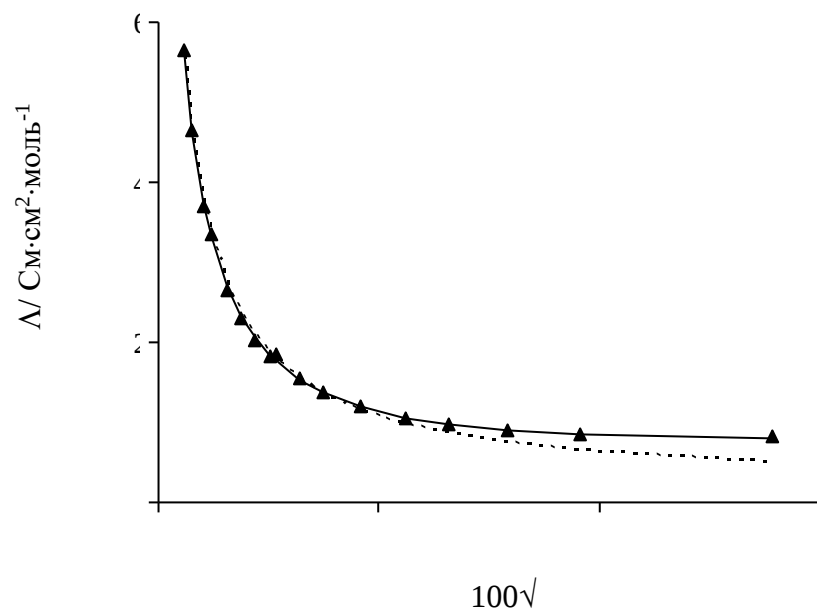


Рис. 3.6. Фореограмма $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в смеси 40 % ацетона – 60 % n -гексана ($\varepsilon_r = 6.99$, $\eta = 0.2791 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$):

▲ – экспериментальные данные, 25.0 °C;
 — с учетом образования ионных тройников;
 ---- с использованием модели 1 – 1 ассоциации.

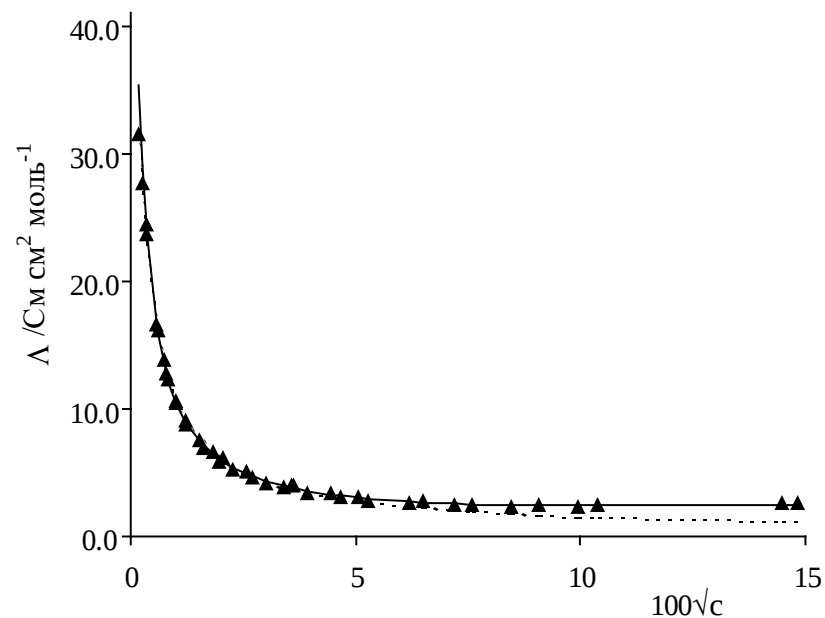


Рис. 3.7. Фореограмма $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в смеси 12.5 % ацетона – 87.5 % n -БА ($\varepsilon_r = 6.68$, $\eta = 0.8638 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$):

▲ – экспериментальные данные, 25.0 °C;
 — с учетом образования ионных тройников (вар. IIб табл. 3.4);
 ---- с использованием модели 1 – 1 ассоциации (вар. IIб табл. 3.4).

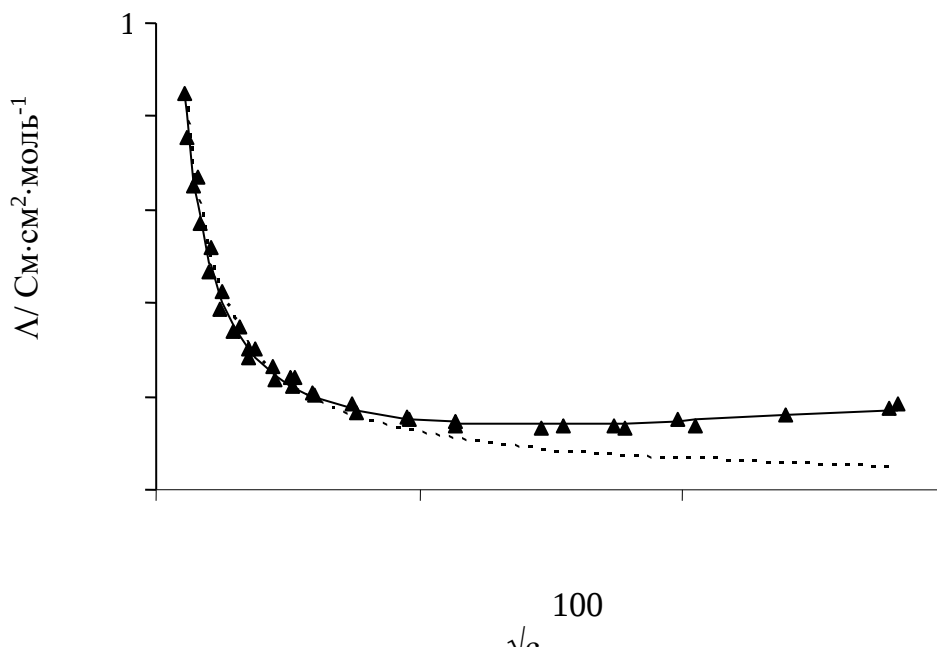


Рис. 3.8. Фореограмма $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в смеси 27 % ацетона – 73 % n -гексана ($\varepsilon_r = 4.99$, $\eta = 0.2804 \times 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$):

- ▲ – экспериментальные данные, 25.0 °C;
- по модели 1 – 1 ассоциации;
- с учетом образования ионных тройников.

3.2.3 Обработка кондуктометрических данных с привлечением модели образования ионных тройников. Согласно критерию Фуосса (уравнение (1.18)) существование ионных тройников во всех системах возможно уже при концентрациях рабочих растворов (табл. 3.3). Поэтому обработку данных электропроводности растворов $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в смесях как ацетон – n -БА, так и ацетон – n -гексан повторяли с учетом образования таких ассоциатов (варианты IIIa и IIIб табл. 3.2). Исключением были две смеси ацетон – n -гексан с содержанием ацетона 80 и 70 %, а также чистый ацетон. В смесях с содержанием ацетона 40 и 25 % в n -БА при четырехпараметровой оптимизации (Λ_0 , Λ_0^T , K_{ass} и K_T , вариант IIIa табл. 3.2) оптимального решения не было найдено – либо итерации не сходились, либо значения Λ_0 и Λ_0^T не имели физического смысла. Напротив, в смесях 60 и 50 % ацетона в n -гексане такой расчет был успешным (табл. 3.5).

Важно напомнить, что в системе ацетон – *n*-гексан при обработке данных в разбавленной области по модели 1 – 1 ассоциации величина R являлась оптимизируемым параметром, а затем полученное значение использовали в расчетах с учетом образования ионных тройников. При этом значения R изменялись в интервале от 1.0 до 2.2 нм (табл. 3.5). А так как наши расчеты показали незначительное влияние величины R на конечный результат, то целесообразным кажется принятие в системе ацетон – *n*-БА данного параметра равным 1.6 нм во всех вариантах расчета. Также в этой системе растворителей для достижения лучшего результата в дальнейших расчетах применяли трехпараметровую оптимизацию (Λ_0 , K_{ass} и K_T), предварительно задав Λ_0^T . Для этого мы использовали соотношение, предложенное Ходжо: $\Lambda_0^T = 0.693\Lambda_0$ [94]. В системе же ацетон – *n*-гексан оптимизация четырех параметров была успешной (табл. 3.5).

В смесях 40 % ацетона – 60 % *n*-БА ($\varepsilon_r = 10.97$) и 60 % ацетона – 40 % *n*-гексана ($\varepsilon_r = 10.72$) использование модели ионных тройников не улучшило конечные результаты. Напротив, в 25 %-ной смеси ($\varepsilon_r = 9.07$) в *n*-БА и 50 %-ной в *n*-гексане ($\varepsilon_r = 8.76$) некоторое улучшение при учете образования таких ассоциатов было достигнуто. Следует заметить, что значения Λ_0 и $\lg K_{ass}$ в этих смесях при ДП > 9, рассчитанные с учетом ионных тройников и без них (варианты IIб и IIIб), практически совпадают (табл. 3.4 и 3.5). Интересен и тот факт, что значение произведения Вальдена в смесях ацетон – *n*-БА остается практически постоянным, в то время как в системе ацетон – *n*-гексан разброс значений несколько больше (табл. 3.4 и 3.5).

В перечисленных четырех смесях и чистом ацетоне равновесия с хорошей точностью описываются моделью 1 – 1 ассоциации (рис. 3.3–3.5). Поэтому при обработке кондуктометрических данных *n*-Bu₄NPic в смесях с $\varepsilon_r > 10$ можно пренебречь образованием ионных тройников, несмотря на то, что большинство концентраций рабочих растворов существенно выше “порогового” значения $c_{кр}$ (табл. 3.3).

Все варианты расчетов по модели с ионными тройниками в смеси 12.5 % ацетона – 87.5 % *n*-БА ($\varepsilon_r = 6.68$) дали удовлетворительные результаты. Оптимизация по че-

тырем параметрам является наименее успешной, т.к. конечные результаты нестабильны и более зависимы от начальных приближений. Как и в предыдущем случае, использовали соотношение $\Lambda_0^T = 0.693\Lambda_0$. В результате трех- и четырехпараметровой оптимизации значения Λ_0 и K_{ass} практически одинаковы, а величины K_T и Λ_0^T немного отличаются (табл. 3.4).

В смеси 12.5 % ацетона – 87.5 % *n*-БА по сравнению с предыдущими случаями этой системы величина произведения Вальдена уменьшается (табл. 3.4). Поэтому далее проводили расчет при условии, что правило Вальдена (уравнение (1.48)) выполняется. Для предварительной оценки Λ_0 использовали наши данные в смесях с содержанием ацетона 25, 40 и 100 %. В результате получили среднее значение $\Lambda_0 = 77.41 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Затем проводили двухпараметровую оптимизацию, закладывая в расчет данное значение и соотношение $\Lambda_0^T = 0.693\Lambda_0$ (вариант IIIв). В этом случае погрешность определения неизвестных параметров немного больше, чем в двух предыдущих вариантах расчета (табл. 3.4).

В смесях 40 и 60 % ацетона в *n*-гексане оптимизированные значения Λ_0^T очень близки к величинам, полученным расчетным способом с помощью соотношения $\Lambda_0^T = 0.693\Lambda_0$ (табл. 3.5). Таким образом, использование этого соотношения, кажется целесообразным и в других случаях, когда четырехпараметровая оптимизация приводит к неустойчивым или физически необоснованным результатам.

Начиная со смесей, у которых ДП < 7 (12.5 % ацетона – 87.5 % *n*-БА и 40% ацетона – 60 % *n*-гексана), учет образования ионных тройников позволяет значительно улучшить описание экспериментальных данных (рис. 3.2, 3.6–3.8).

Попытка проведения обработки данных в *n*-БА путем оптимизации четырех параметров (вариант IIIа табл. 3.2) не удалась, т.к. полученное значение Λ_0 не имело физического смысла. Это объясняется небольшими значениями молярной проводимости рабочих растворов из-за малой доли свободных ионов в них. Одновременный поиск трех параметров (Λ_0 , K_{ass} и K_T) (вариант IIIб табл. 3.2) был успешен, но значение Λ_0 наоборот выглядит завышенным (табл. 3.4).

Далее, как это часто делали многие исследователи в растворителях с такими низкими значениями ДП, мы проводили расчеты после предварительного вычисления величины Λ_0 . Для этого применяли два различных способа (вариант III в табл. 3.2). В первом, используя правило Вальдена и данные в смесях с содержанием ацетона 25, 40 и 100 %, получили значение $\Lambda_0 = 66.64 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Во втором способе сначала по данным во всех смесях системы ацетон – *n*-БА, строили зависимость $\lg(\Lambda_0 \eta) = f(\epsilon_r^{-1})$ (рис. 3.9), затем экстраполяцией находили значение предельной молярной электропроводности соли в чистом *n*-БА: $\Lambda_0 = 28.71 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$. Первый способ привел к довольно удовлетворительным результатам, тогда как второй к данным, плохо описывающим эксперимент (рис. 3.2).

В смеси 27% ацетона – 73 % *n*-гексана оптимизация четырех параметров (Λ_0 , Λ_0^T , K_{ass} и K_T) была успешной (значение R задавалось после расчета по модели 1 – 1 ассоциации) (табл. 3.5). Как и в предыдущем случае, учет образования ионных тройников значительно улучшает конечные результаты (рис. 3.8).

Полученные величины констант ассоциации в двух практически изодиэлектрических растворителях (*n*-БА и смесь 27% ацетона – 73 % *n*-гексана) различаются на 0.5 логарифмических единиц. В смеси, содержащей ацетон, значение $\lg K_{ass}$ несколько меньше, чем в растворителе, в котором его нет: 7.10 и 6.60 соответственно (табл. 3.4 и 3.5).

Подобную закономерность можно проследить в данных, полученных Фуоссом и Дапрано [191] для *n*-Bu₄NPic в бинарных смесях 1,4-диоксана с ацетонитрилом и *p*-нитроанилином в интервале $3.8 < \epsilon_r < 12.1$. В растворителе с содержанием 6.96 % ацетонитрила ($\epsilon_r = 4.84$), величина $\lg K_{ass}$ составляет 7.07, а в смеси, содержащей 5.50 % *n*-нитроанилина, с меньшим значением ДП ($\epsilon_r = 4.76$), она ниже – 6.33 (табл. А.5 и А.6 Приложения А). Та же картина наблюдается для констант ассоциации *n*-Bu₄NPic в смеси 10 % нитробензола – 90 % тетрахлорметана ($\epsilon_r = 4.96$, $\lg K_{ass} = 7.33$) [171] и в хлорбензоле ($\epsilon_r = 5.63$, $\lg K_{ass} = 7.69$) [138] (табл. А.1 и А.3 Приложения А).

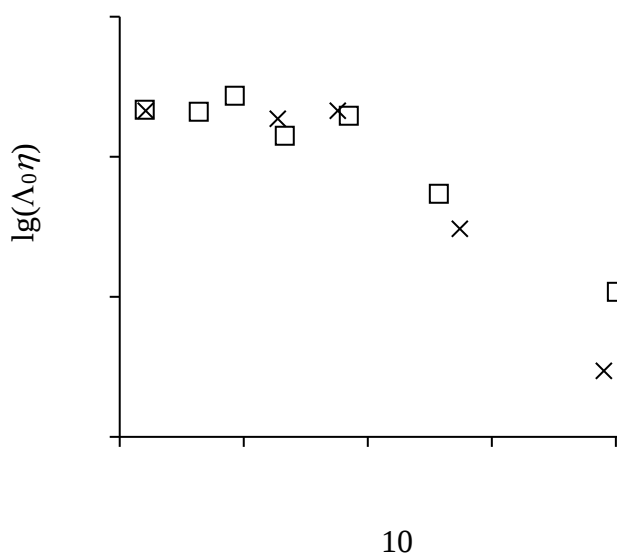


Рис. 3.9. Зависимость $\lg(\Lambda_0\eta)$ растворов $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ от $100/\varepsilon_r$ в смесях:

× – ацетон – n -БА;

□ – ацетон – n -гексан.

В близких по природе растворителях при увеличении ДП происходит уменьшение величины константы ассоциации: $\lg K_{ass}$ в хлорбензоле ($\varepsilon_r = 5.63$, $\lg K_{ass} = 7.69$) [138] и та же величина в смеси 50 % бензола – 50 % o -дихлорбензол ($\varepsilon_r = 6.04$, $\lg K_{ass} = 7.07$) [154] (табл. А.1 и А.4 Приложения А).

Вероятно, присутствие более полярного растворителя, который лучше сольватирует ионы, в средах с равными (или почти равными) величинами ε_r приводит к снижению величины $\lg K_{ass}$.

Приведенные данные для $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ демонстрируют, что в изодиэлектрических апротонных растворителях значения K_{ass} исследуемой соли достаточно близки. При этом в интервале низких ДП на конечный результат сильно влияет алгоритм расчета. При более высоких значениях ε_r зависимость величины K_{ass} для $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ от особенностей растворителя снижается. Так, в ряде изодиэлектрических смесей: n -бутиронитрил или $изо$ -бутиронитрил с 1,4-диоксан, бензол, CCl_4 , и тетрагидрофу-

ран, в интервале ДП от 10.14 до 10.79, $\lg K_{ass}$ варьируется от 3.88 до 3.62 при 25.0 °C [151, 192–193]. В нашей системе 60% ацетона – 40% *n*-гексана при $\varepsilon_r = 10.72$ – $\lg K_{ass} = 3.40$.

Во всех перечисленных литературных случаях авторы обрабатывали данные без учета образования ионных тройников и после предварительного расчета Λ_0 с помощью правила Вальдена (уравнение 1.48).

3.2.4 Обработка кондуктометрических данных с привлечением модели образования ионных квадруполь. Наконец, проводили ряд расчетов для проверки гипотезы образования в растворителях с самым низким значением ДП ионных квадруполь (уравнение (1.5)). На наличие таких агрегатов был проверен только *n*-БА. При обработке данных по модели ионных квадруполь (вариант IV табл. 3.2) значение Λ_0 предварительно находили по описанным выше двум способам (правило Вальдена и экстраполяция зависимости $\lg(\Lambda_0 \eta) = f(\varepsilon_r^{-1})$ (рис. 3.9)). В конечном итоге вектор искомых величин состоял только из констант равновесий: K_{ass} , K_T , K_Q (табл. 3.2).

Значения, хорошо описывающие экспериментальные данные, были достигнуты, но в этом случае неопределенность расчета $\lg K_Q$ высока. Как и раньше, гораздо лучшие данные получаются в результате расчетов с величиной Λ_0 , найденной по правилу Вальдена. Конечные значения $\lg K_{ass}$ и $\lg K_T$ (табл. 3.4) практически одинаковы при расчетах с квадрупольями и без них (варианты IV и IIIв соответственно). Полученные при обработке кондуктометрических данных результаты не могут ни подтвердить, ни опровергнуть присутствие квадруполь в растворе *n*-Bu₄NPic в *n*-БА.

В то же время Чен и Ходжо [93] при обработке данных по электропроводности *n*-Bu₄NPic в тетрагидрофуране ($\varepsilon_r = 7.58$), диметоксиэтаноле ($\varepsilon_r = 7.2$) и хлороформе ($\varepsilon_r = 4.8$) успешно использовали модель образования ионных тройников и предположение $K_T^+ = K_T^- = K_T$ (в наших обозначениях). При помощи уравнения Онзагера ими были получены значения $\lg K_T$ равные 1.76, 1.78 и 2.29 соответственно, которые несколько ниже полученных нами. В указанных растворителях этими авторами квадрупольи найдены не были [93].

Однако Гольдман и сотр. [155] при изучении распределения этой же соли между водой и ароматическими растворителями (бензол и хлорбензол), а также методом калориметрии доказали образование димеров и даже тройников ионных пар. Петручи и Эйринг [194] интерпретировали свои данные кондуктометрии, ультразвуковой и микроволновой диэлектрической релаксации для концентрированных растворов LiClO_4 в диметилевого эфира-500 оксида полиэтилена в терминах образования антипараллельных ионных пар, хотя кондуктометрические данные для этой соли, а также других электролитов в этилацетате ($\epsilon_r = 6.1$) успешно описаны с использованием только уравнений (1.2 – 1.4) [195].

Из сказанного можно сделать вывод, что для растворов некоторых электролитов модель равновесия, включающая уравнение (1.5), применима, в растворах же других электролитов равновесие описывается моделью образования агрегатов меньшего порядка. Но существование крупных агрегатов (уравнение (1.6), $n \gg 2$) в растворах $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в n -БА представляется сомнительным. Данные криоскопии в n -гексане и бензоле подтверждают, что для $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ такие частицы не типичны [2, 153]. Напротив, для тиоционата тетра- n -бутиламмония обнаружены даже частицы с $n = 32$ [46].

Однако раствор $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в n -БА с концентрацией 0.06 М мы все же исследовали методом динамического рассеяния света (ДРС) (Л.В. Кутузова, лаборатория проф. М. Балауфа, университет г. Байройт, Германия). Полученные при этом данные не показали крупных частиц, только ограниченное распределение частиц со средним диаметром 1.25 ± 0.19 нм. При значении кристаллографических радиусов ионов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ и Pic^- равными 0.495 и 0.410 нм соответственно [196, 197] и результатах исследования методом ДРС, существование больших ассоциатов в n -БА в довольно концентрированной области представляется маловероятным. Моделирование геометрии в вакууме методом AM1 (к.х.н. А.В. Лебедь) также показывает, что полученный диаметр частиц соответствует максимальному размеру для ионной пары в вакууме (рис. 3.10).

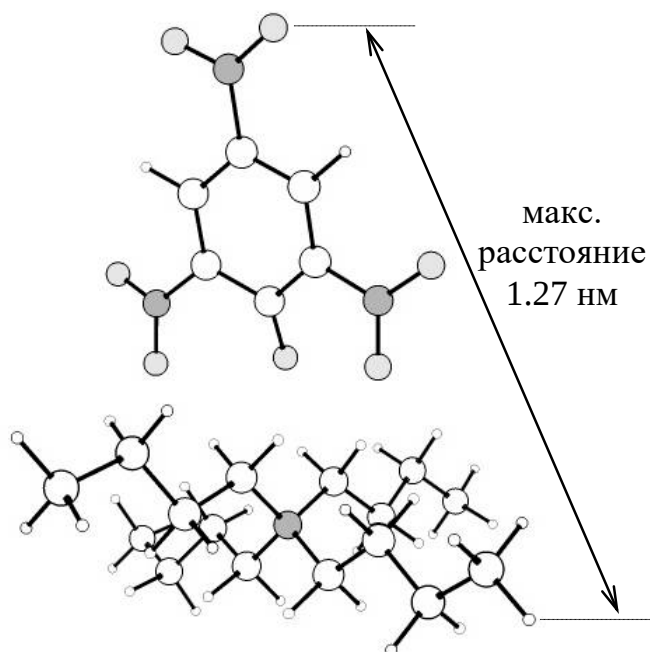


Рис. 3.10. Геометрия равновесия ионной пары $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в вакууме, рассчитанная по методу AM1.

3.2.5 Обсуждение полученных зависимостей $\lg K_{\text{ass}} = f(\varepsilon_r^{-1})$ для $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в исследованных системах растворителей. Как уже упоминалось выше, для $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в некоторых растворителях в интервале ДП от 34.69 до 5.04 наблюдается линейная зависимость $\lg K_{\text{ass}} = f(\varepsilon_r^{-1})$ (уравнения (1.56) и (1.57)) [75, 126–127]. Для тетрафенилбората тетра- n -бутиламмония в системе $\text{CH}_3\text{CN} - \text{CCl}_4$ Акаскина, Петручи и Фуосс наблюдали линейную зависимость $\lg K_{\text{ass}} = f(\varepsilon_r^{-1})$ вплоть до $\varepsilon_r = 4.80$ [198].

Но необходимо помнить, что значения K_{ass} практически во всех растворителях с низкой ДП ($\varepsilon_r < 8$) ранее были определены после предварительной оценки Λ_0 , обычно с помощью правила Вальдена. Как известно, этот способ расчета приводит к более высоким величинам как Λ_0 , так и K_{ass} , особенно если исследователи при этом не учитывают образование ионных тройников.

Обработка данных по проводимости $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в изученных в ходе диссертационной работы системах растворителей ацетон – n -БА и ацетон – n -гексан в интервале концентраций ($c = 3 \times 10^{-5} - 0.02$ М) и ε_r от 20.56 до (4.99 – 5.10) позволяет выявить некоторые закономерности.

При ε_r около 5 на фореограмме виден отчетливый минимум (рис. 3.2 и 3.8), и обработка данных без учета равновесия образования ионных тройников некорректна. Полученные константы образования таких частиц выше 10^2 (табл. 3.4 и 3.5).

При $\varepsilon_r = 6.7 - 7.0$ вышеупомянутый минимум отсутствует. Однако учет равновесия образования ионных тройников по-прежнему необходим, т.к. результаты расчета с ними лучше описывают экспериментальные данные. Значения $\lg K_T$ равны 1.9 – 2.0.

При $\varepsilon_r = 8.8 - 9.1$ расчет величин Λ_0 и K_{ass} с учетом образования ионных тройников и без них дает практически одинаковые результаты. Однако совместная оценка K_{ass} и K_T снова улучшает экспериментальные данные. Этот диапазон ДП можно рассматривать как промежуточный.

При $\varepsilon_r > 10$ образованием ионных тройников можно пренебречь и экспериментальные данные обрабатывать по модели 1 – 1 ассоциации, несмотря на то, что концентрации рабочих растворов превышают “пороговое” значение по Фуоссу (табл. 3.3).

В обеих изученных системах растворителей полученные нами зависимости $\lg K_{ass} = f(\varepsilon_r^{-1})$ для *n*-Bu₄NPic линейны (рис. 3.11). В системе ацетон – *n*-БА зависимость успешно описывается уравнением (3.2)

$$\lg K_{ass} = 0.269 + 34.63\varepsilon_r^{-1}, \quad r = 0.999, \quad (3.2)$$

а в системе ацетон – *n*-гексан – уравнением (3.3)

$$\lg K_{ass} = 0.521 + 30.84\varepsilon_r^{-1}, \quad r = 0.998. \quad (3.3)$$

В то же время использование уравнения, выведенного Мелвин-Хьюзом (уравнение (1.56)), приводит к довольно высокому значению $\lg K_{ass} = 8.56$ в *n*-БА и $\lg K_{ass} = 8.76$ в смеси 27 % ацетона в *n*-гексане. С другой стороны, расчет по уравнениям (3.2) и (3.3) для хлороформа с $\varepsilon_r = 4.80$ приводит к значениям $\lg K_{ass} = 7.48$ и 6.95 соответственно, в то время как Чен и Ходжо [93] для данной соли в этом растворителе сообщают величину $\lg K_{ass} = 7.40$.

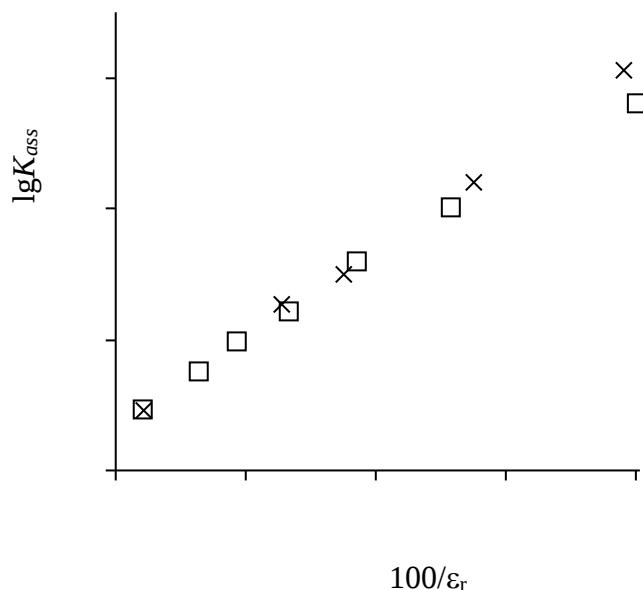


Рис. 3.11. Зависимость $\lg K_{ass}$ $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ от $100/\epsilon_r$ в смесях:

× – ацетон – n -БА;

□ – ацетон – n -гексан.

Если считать, что с уменьшением ДП растворителя в произведении Вальдена ($\Lambda_0\eta$) более обоснованно некоторое снижение, чем его постоянство [5, 109, 150, 199], то значение $\lg K_{ass} = 7.10$ (вариант IV табл. 3.4), основанное на экстраполяции зависимости $\lg(\Lambda_0\eta) = f(\epsilon_r^{-1})$ (рис. 3.8а), предпочтительнее. Однако для более обобщающих выводов необходимы еще исследования.

Дополнительно мы обработали по предложенной в работе модели данные электропроводности растворов $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в системе нитробензол- CCl_4 Хирша и Фуосса ([171], табл. А.3 приложения А) в диапазоне ϵ_r от 34.69 до 4.96. Значение R принимали равным 1.02 нм. Данные авторов [171] представлены в узком интервале концентраций в сравнительно разбавленной области, где вклад ионных тройников значительно меньше. Результаты расчетов приведены в табл. 3.6 и на рис. 3.12.

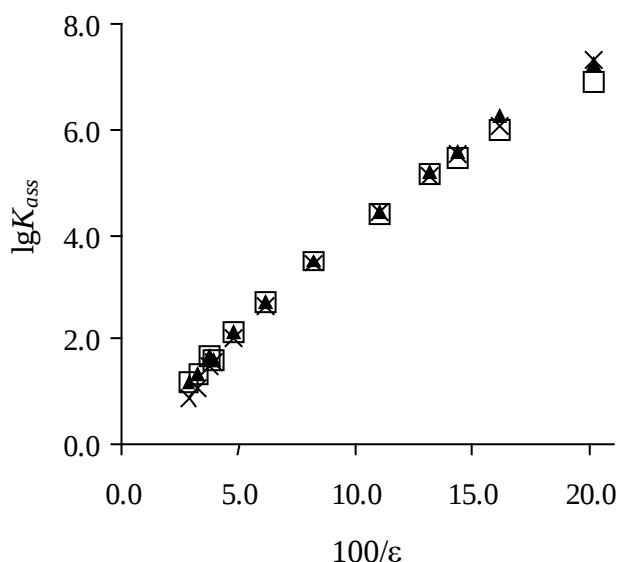


Рис. 3.12. Зависимость $\lg K_{ass}$ $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ от $100/\varepsilon_r$ в смеси нитробензол – CCl_4 при $25.0\text{ }^\circ\text{C}$:

× – данные авторов [171];

□ – данные, рассчитанные по модели 1 – 1 ассоциации;

▲ – данные, рассчитанные с учетом образования ионных пар и тройников.

Полученные нами величины K_{ass} в общем согласуются с результатами Хирша и Фуосса [171]. Без учета образования ионных тройников в смесях с низкими ДП рассчитанные значения K_{ass} и Λ_0 были ниже, чем при оптимизации четырех параметров (Λ_0 , Λ_0^T , K_{ass} и K_T). При использовании только данных в интервале ДП от 16.2 до 4.96 получаем почти линейную зависимость $\lg K_{ass}$ от ε_r^{-1} :

$$\lg K_{ass} = 0.751 + 33.11\varepsilon_r^{-1}, \quad r = 0.998. \quad (3.4)$$

Таблица 3.6

Результаты обработки кондуктометрических данных [171] для $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в системе нитробензол – тетрахлорметан при $25.0\text{ }^\circ\text{C}$

Содержание CCl_4 , %	ε_r	Тип расчета	Λ_0 / См см ² моль ⁻¹	Λ_0^T / См см ² моль ⁻¹	$\lg K_{ass}$	$\lg K_T$
----------------------------------	-----------------	----------------	--	--	---------------	-----------

0	34.69	A	27.82±0.01		1.17±0.03	
12.91	30.11	A	29.35±0.03		1.32±0.09	
24.93	26.17	A	31.11±0.02		1.66±0.03	
29.08	24.82	A	31.54±0.07		1.60±0.17	
41.45	20.71	A	33.44±0.03		2.12±0.02	
54.95	16.20	A	35.25±0.02		2.69±0.01	
67.60	12.09	A	36.32±0.26		3.48±0.02	
76.95	9.07	A	34.57±1.57		4.40±0.06	
		B	35.39±0.30	24.59±84.09	4.43±0.07	2.30±4.71
81.63	7.57	A	34.83±2.62		5.15±0.09	
		B	36.43±14.41	23.87±144.60	5.20±0.47	2.24±4.13
83.60	6.94	A	31.90±2.66		5.46±0.09	
		B	34.84±1.13	24.79±6.20	5.56±0.03	2.21±0.23
86.00	6.19	A	30.29±5.71		6.00±0.18	
		B	39.38±38.82	20.60±2.35	6.25±0.93	2.62±1.60
90.05	4.955	A	18.84±8.01		6.90±0.39	
		B	27.75±160.99	19.95±1402.12	7.26±5.39	2.53±237.95

Примечание: А – расчет по модели 1 – 1 ассоциации; В – расчет с учетом образования ионных пар и тройников.

Некоторое отклонение от линейности при более высоких величинах ε_r объясняется высоким содержанием активного высокополярного растворителя (нитробензола). Надо заметить, что наклон $\partial(\lg K_{ass})/\partial(\varepsilon_r^{-1})$ уравнений (3.2), (3.3) и (3.4) находится в диапазоне ~31-35.

В обеих изученных нами системах растворителей наблюдается отчетливое снижение произведения Вальдена ($\Lambda_0\eta$) при $\varepsilon_r \leq 7$ (рис. 3.9). Как уже упоминалось в разделе 1, такое явление неоднократно описывалось в литературе [5, 93, 198], были выведены и описаны теоретические [5, 199] и полу-эмпирические [109] уравнения (1.48, 1.52). С другой стороны, Эванс и др. [128] постулировали, что подобные зависимости в

основном нелинейные, и их кривизна зависит от возможных специфических эффектов растворителя, а результат экстраполяции в растворителях с более высокой ДП может отличаться.

Данные авторов [171] *n*-Bu₄NPic в смеси нитробензол – CCl₄ также отчетливо демонстрируют снижение в $(\Lambda_0\eta)$ (рис. 3.13).

В системе ацетон – *n*-гексан значение вязкости практически постоянно (табл. 2.1), поэтому уменьшение $(\Lambda_0\eta)$ со снижением ДП (рис. 3.9) связано исключительно с изменениями в Λ_0 , что следует рассматривать как подтверждение теоретической концепции “диэлектрического трения”, в соответствии с работой Фуосса [198] и теории, предложенной Цванцигом [200], Хаббардом и Онзагером и др. [201–202].

По методике, предложенной Е.М. Кузнецовой [196–197, 203], мы провели теоретический расчет предельной молярной электропроводности *n*-Bu₄NPic в *n*-БА. В зависимости от исходных справочных данных [5, 156, 163, 204–205] значения Λ_0 получены в пределах от 83.82 до 88.54 См·см²·моль⁻¹. Эти значения согласуются с величиной Λ_0 , полученной по варианту ШБ (табл. 3.4). Однако этот вариант приводит к явно завышенным значениям как Λ_0 , так и K_{ass} , несмотря на то, что полученные Λ рабочих растворов хорошо описывают экспериментальные данные. Однако с такими результатами и зависимость $\lg K_{ass} = f(\epsilon_r^{-1})$ отклоняется от линейности (рис. 3.11), и, в свете полученных данных в системе ацетон – *n*-гексан, ход зависимости $\lg(\Lambda_0\eta) = f(\epsilon_r^{-1})$ уже представляется иным.

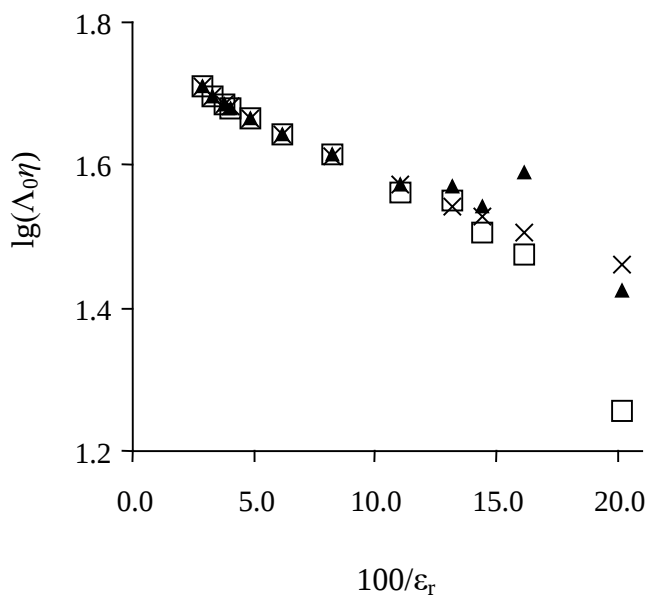


Рис.3.13. Зависимость $\lg(\Lambda_0\eta)$ от $100/\varepsilon_r$ $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в смеси нитробензол – CCl_4 :

× – данные авторов [171];

□ – данные, рассчитанные по модели 1 – 1 ассоциации;

▲ – данные, рассчитанные с учетом образования ионных пар и тройников.

3.3 Ассоциация ионов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ и Pic^- в 1-октаноле

При использовании протофобных растворителей мы исключали специфические взаимодействия между молекулами электролита и растворителя. В протолитическом растворителе, 1-октаноле ($\varepsilon_r = 9.85$), в результате обработки кондуктометрических данных для $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ мы получили следующий набор величин: $\Lambda_0 = 3.98 \pm 0.06$ $\text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, $\lg K_{\text{ass}} = 4.10 \pm 0.03$ и $R = 1.6 \pm 0.4$ нм. Данный растворитель достаточно часто используется в фармацевтическом анализе. Надо заметить, что при таком значении ДП, фореограмма (рис. 3.13) хорошо описывается моделью 1 – 1 ассоциации без привлечения гипотезы тройников. Данные по электропроводности растворов $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в 1-октаноле сведены в табл. Б.11 Приложения Б.

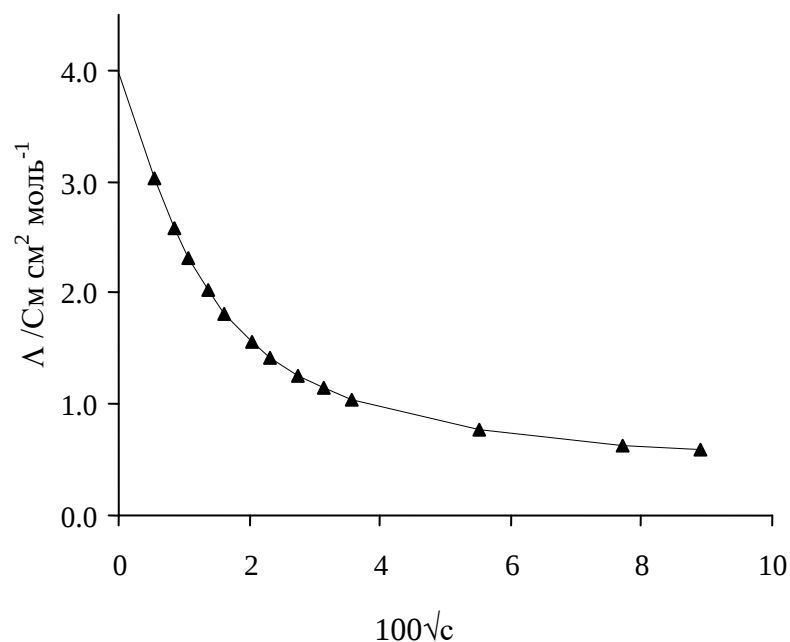


Рис. 3.13. Фореограмма n -Bu₄NPic в 1-октаноле ($\epsilon_r = 9.85$, $\eta = 7.36 \times 10^{-3}$ Па·с):

▲ – экспериментальные данные, 25.0 °С;

— с использованием модели 1 – 1 ассоциации.

Экспериментально рассчитанная величина $\lg K_{ass}$ ниже значения 4.97, предсказываемого уравнением, полученным Бош с сотруд. для n -Bu₄NPic в спиртах при 30 °С [127] (уравнение (1.57)), но хорошо согласуется со значением 4.21, предсказываемым уравнением Мелвин-Хьюза (уравнение (1.56)).

Результаты расчетов электропроводности растворов n -Bu₄NPic в 1-октаноле находятся в согласии с данными $\lg K_{ass} = 4.24$ и $\Lambda_0 = 2.01 \pm 0.01$ См·см²·моль⁻¹, полученными для 2,4-динитрофенолята калия в работе [206]. Величины предельной проводимости как n -Bu₄NPic, так и 2,4-динитрофенолята калия невелики из-за достаточно большой вязкости растворителя, а константы ассоциации обеих солей одного порядка.

3.4 Ассоциация иона Pic⁻ с катионами Et₄N⁺, СТА⁺ и СР⁺

в смеси 50 % ацетона – 50 % n -гексана

Использование пикратов с другими катионами дает возможность проверить предложенную в данной работе модель обработки кондуктометрических данных. Для этого выбрали такую смесь ацетона с *n*-гексаном, где обработку данных можно проводить как с привлечением учета образования ионных тройников, так и только по модели 1 – 1 ассоциации.

В смеси 50 % ацетона – 50 % *n*-гексана ($\varepsilon_r = 8.76$) мы проводили измерения электропроводности растворов Et₄NPic, СТАPic, СРPic. В первую очередь, как и в предыдущих случаях обработки данных в смесях ацетон – *n*-гексан, расчеты проводили с оптимизацией трех параметров K_{ass} , Λ_0 и R (тип А), затем оптимизировали четыре параметра (K_{ass} , K_T , Λ_0 и Λ_0^T), используя значение R из предыдущих расчетов (тип В). В табл. 3.8 приведены результаты обработки кондуктометрических данных растворов этих солей в указанной смеси, в табл. Б.12 – Б.14 Приложения Б сведены данные по электропроводности растворов солей в указанной смеси, а на рис. 3.14 – фореограммы солей.

Полученные константы ассоциации пикрата с ионами тетраэтил- и цетилтриметиламмония, а также цетилпиридиния свидетельствует о том, что при $\varepsilon_r = 8.64$ фореограммы описываются практически одинаково удачно как с учетом тройников, так и без них.

Таблица 3.8

Предельные молярные электропроводности и константы равновесий Et₄NPic, СТАPic, СРPic в смеси 50 % ацетона – 50 % *n*-гексана при 25.0 °C

Соль	Тип расчета	$\Lambda_0 / \text{См}$ $\text{см}^2 \text{ моль}^{-1}$	$\Lambda_0 \eta / \text{См}$	$\Lambda_0^T / \text{См}$	$\lg K_{ass}$	$\lg K_T$	$R / \text{нм}$
			дин с моль^{-1}	см^2 моль^{-1}			

Et ₄ NPic	A	<i>193±4</i>	<i>54.0</i>	–	<i>4.20±0.04</i>	–	<i>1.1±0.4</i>
	B	195±3	54.6	131±1	4.21±0.02	1.3±0.3	1.1
CTAPic	A	<i>123±4</i>	<i>34.4</i>	–	<i>4.35±0.08</i>	–	<i>1.2±0.6</i>
	B	131.5±0.4	36.8	74±4	4.44±0.01	2.05±0.13	1.2
CPPic	A	<i>134±4</i>	<i>37.5</i>	–	<i>4.38±0.11</i>	–	<i>1.2±0.6</i>
	B	143.4±0.3	40.2	105±8	4.48±0.01	1.8±0.4	1.2

Примечание: курсивом отмечены предварительные версии.

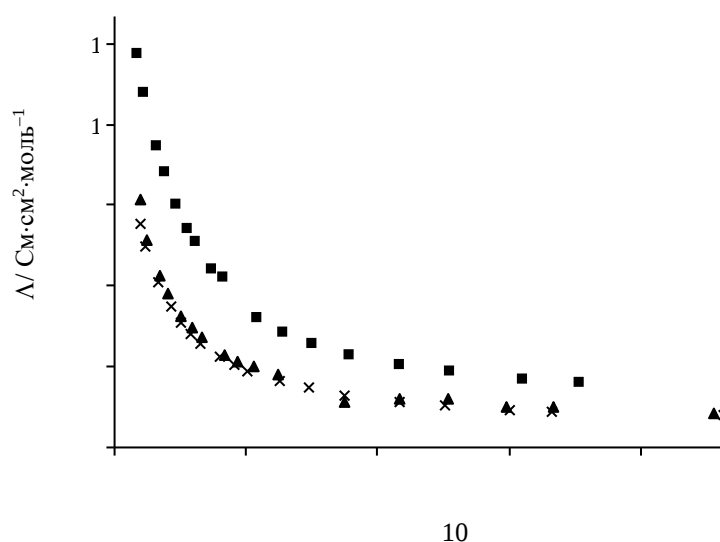


Рис. 3.14. Фореограммы пикратов аммония Et₄NPic, СТАPic, в 50 % ацетона – 50 % гексана ($\varepsilon_r = 8.64$, $\eta = 0.7140 \times 10^{-3}$ Па·с), 25 °С:

- ▲ – пикрата *N*-цетилпиридиния;
- – пикрата тетраэтиламмония;
- × – пикрата цетилтриметиламмония.

Результаты раздела 3 опубликованы в работах [А 2, А 3, А 5, А 6, А 7, А 8, А 10, А 11, А 12].

3.5 Выводы по разделу 3

На примере пикрата тетра-*n*-бутиламмония в системах ацетон – *n*-бутилацетат и ацетон – *n*-гексан в интервале относительных диэлектрических проницаемостей (ε_r) от 20.56 до 4.99 и концентраций от 0.3×10^{-4} до 7.8×10^{-2} М реализована модель описания ионных равновесий, которая позволяет даже при отсутствии минимума на фореограмме в растворителях с $\varepsilon_r < 7$ обнаруживать образование не только ионных пар, но и ионных тройников. Согласно предложенной модели, образование тройников становится заметным при концентрациях больших, чем это предсказывается по критерию Фуосса. Метод динамического рассеяния света подтвердил отсутствие в *n*-БА крупных агрегатов (с диаметром свыше 2 нм).

Применение бинарных апротонных смесей с плавно изменяющимся значением ε_r , а также изовязкостных растворителей указывает на снижение произведения Вальдена при $\varepsilon_r \leq 7$. Таким образом показана неправомерность использования правила Вальдена в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью.

При обработке кондуктометрических данных подход Ходжо совмещен с уравнением Ли–Уитона, которое на сегодняшний день считается наиболее подходящим для адекватного описания реального поведения ионов в растворе, имеет доступный аналитический вид и применимо к растворам симметричных, несимметричных и смешанных электролитов.

Предложен и апробирован способ дополнительной проверки правильности значения константы $1 - 1$ ассоциации, рассчитанного при низких значениях ε_r совместно с другими параметрами (Λ_0 , константы образования тройников и квадрупольей). Этот способ заключается в экстраполяции в пределах бинарной системы растворителей зависимости $\lg K_{ass} = f(\varepsilon_r^{-1})$, линейной в области доминирования данного равновесия, к низким значениям ε_r . Различие значений $\lg K_{ass}$ для *n*-Bu₄NPic в изодиэлектрических растворителях, а именно *n*-БА и 27 % ацетона – 73 % *n*-гексана, обусловлено в последнем случае наличием полярного растворителя (ацетона).

Фореограммы пикратов других катионов (тетраэтил- и цетилтриметиламмония, а также *N*-цетилпиридиния) уже при $\varepsilon_r = 8.8$ описываются практически одинаково успешно как с учетом ионных тройников, так и без них.

В протолитическом растворителе, 1-октаноле ($\varepsilon_r = 9.85$), экспериментальные кондуктометрические данные для пикрата тетра-*n*-бутиламмония хорошо описываются моделью 1 – 1 ассоциации без привлечения гипотезы тройников. Значения $\lg K_{ass}$ удовлетворительно ($\pm(0.2-0.3)$ логарифмических единицы) согласуются с зависимостью $\lg K_{ass} = f(\varepsilon_r^{-1})$ для системы ацетон – *n*-БА, но из зависимости $\lg(\Lambda_0\eta) = f(\varepsilon_r^{-1})$ данные для этого спиртового растворителя выпадают.

В целом развитый в диссертации подход позволяет понять целый ряд несогласованностей и противоречий в имеющихся на сегодняшний день литературных данных для аптротонных сред с низкими и средними диэлектрическими проницаемостями.

РАЗДЕЛ 4

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АССОЦИИ ИОНА ПИКРАТА С КАТИОНАМИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*В соответствии с поставленными целью и задачами исследования в данном разделе представлены электронные спектры поглощения пикрата тетра-*n*-бутиламмония в чистых и смешанных растворителях. Проведена идентификация спектров поглощения ионных ассоциатов и свободных ионов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$. Получены спектры поглощения $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в ацетоне, *n*-БА, 2-пропаноле и в смесях ацетон – *n*-БА, ацетон – изо-БА, ацетон – *n*-гексан, 2-пропанол – 1-октанол, 2-пропанол – *n*-БА и 2-пропанол – толуол, $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в ацетоне и в смесях ацетон – *n*-БА и CTA^+Pic^- , CPPic^- в смесях ацетон – *n*-гексан. В смеси 25 % ацетона – 75 % *n*-БА определена константа ассоциации ионов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ спектрофотометрическим методом.*

*Кроме того, представлены результаты по изучению влияния катионов металлов различной зарядности на электронный спектр поглощения $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в двух смешанных растворителях: 25 % ацетона – 75 % *n*-БА и 20 % 2-пропанола – 80 % толуола, а также влияния добавок различных ПАВ на спектр поглощения пикриновой кислоты в воде. Представлены результаты определения константы обмена между $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ и $n\text{-NaDS}$ в смеси 20 % 2-пропанола – 80 % толуола и константы связывания между HPic^- и мицеллами NaDS в воде.*

4.1 Измерение спектров поглощения $\text{Et}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ и $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в чистых растворителях и их смесях

Широкие спектрофотометрические исследования ионной ассоциации в различных водных и неводных растворителях проводились с помощью различных соединений, поглощающих в УФ-, видимой и ИК-области [6, 24, 121–124, 130–132, 207]. Как упоминалось в разделе 1, пикрат-ион Pic^- изменяет свой электронный спектр поглощения в результате образования ионных ассоциатов, поэтому соли пикриновой кисло-

ты довольно часто используют при исследованиях строения и свойств ионных пар и их сольватов методом спектрофотометрии. Пикриновая кислота (HPic) поглощает в ближнем ультрафиолете. Пикрат-ион окрашен глубже: максимум полосы приходится на область 360 – 380 нм, а поглощение доходит до 460 нм. Имеющиеся в литературе спектрофотометрические данные для пикратов можно классифицировать следующим образом. Ассоциаты с водородной связью, $\text{Pic}^- \cdot \text{HNR}_3$, поглощают не так, как свободные ионы, спектры поглощения сольватно-разделенных ионных пар $\text{Pic}^-_{\text{solv.}} \text{H}^+_{\text{solv.}}$ отличаются от спектров молекул HPic, а спектры поглощения контактных ионных пар $\text{Pic}^- \text{Na}^+$ отличаются от спектров свободных ионов [110–111, 124].

В известной нам литературе нет четкого ответа на вопрос: изменяется ли спектр пикрата в результате образования ионного ассоциата с четвертичными алкиламмониевыми ионами, либо с подобными им катионами с хорошо экранированным зарядом? Кольтгоф с сотр. [24] сообщают, что спектр $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в 2-пропанолe ($\epsilon_r = 20.3$) не изменяется в интервале концентраций от 2×10^{-5} до 10^{-3} М даже при добавлении 0.01 М раствора $n\text{-Bu}_4\text{NClO}_4$. Автор утверждает, что спектр ионных пар $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ такой же, как и ионов Pic^- , и приводит значения длины волны в максимуме поглощения $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}}$ и коэффициента молярного поглощения при этой длине волны E_{max} , равными 362 нм и $(16.3 \pm 0.2) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ соответственно.

Только Джилькерсон и Кендрик [125] для коэффициента молярного поглощения $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ при 380 нм в 2-бутаноне при 25 °С приводят зависимость от концентрации:

$$E = (19.4 \pm 0.004) \times 10^3 - (1.7 \pm 0.6) \times 10^5 c. \quad (4.1)$$

Мы исследовали растворы $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в 2-пропанолe в интервале концентраций от 1.04×10^{-5} до 5.01×10^{-4} М. Выполнение закона Ламберта–Бугера–Бера проверяли при различных концентрациях $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ ($c = 5.01 \times 10^{-4}$, 5.99×10^{-5} , 5.02×10^{-5} , 3.01×10^{-5} , 1.43×10^{-5} и 1.04×10^{-5} М) как при постоянной длине, но разном материале кюветы, так и при постоянном произведении концентрации электролита на длину кюветы $cl = \text{const}$. При этом соответствие длины кювет номиналу контролировали по измерениям оптических плотностей A водных растворов HPic таких же концентраций, т.к. в этом случае закон Бугера, как известно [6, 121, 131], выполняется точно. В 2-

пропаноле значение $\lambda_{\max}^{abs}$ *n*-Bu₄NPic равно 362 нм, а значение $E_{\max} = (16.4 \pm 0.3) \times 10^3$ М⁻¹·см⁻¹, что практически совпадает с данными Кольтгофа с сотр., хотя все же мы наблюдали небольшие отклонения от закона Бугера, доходящие до 4% величины коэффициента молярного поглощения E . Типичный спектр поглощения *n*-Bu₄NPic в 2-пропаноле приведен на рис. 4.1, а данные измерений оптической плотности раствора *n*-Bu₄NPic с концентрацией $c = 5 \times 10^{-5}$ М сведены в табл. В.1 Приложения В. В работе [127] для *n*-Bu₄NPic в этом же растворителе приведено значение $\lg K_{ass} = 3.18$, найденное методом кондуктометрии. Путем многочисленных итераций и второго приближения Дебая–Хюккеля для коэффициентов активности (уравнение 3.1) можно найти, что при $c = 1.43 \times 10^{-5}$ М степень диссоциации составляет 98 %, а при $c = 5.01 \times 10^{-4}$ М – 72% (варьирование значения расстояния максимального сближения R в пределах от 0.5 нм до 1.5 нм не влияло на результаты расчетов). Поэтому есть все основания отнести спектр при $c = 1 \times 10^{-5}$ М к спектру поглощения свободных ионов Pic⁻.

Дальнейшие исследования проводили, используя *n*-Bu₄NPic, Et₄NPic, СТАPic и СРPic при разных концентрациях и в различных растворителях, как в чистых: ацетоне, *n*-БА, 2-пропаноле и 1-октаноле, так и в смешанных: ацетоне с *n*-БА, ацетоне с *изо*-БА, ацетоне с *n*-гексаном, 2-пропаноле с 1-октанолом, 2-пропаноле с *n*-БА и 2-пропаноле с толуолом. Спектры поглощения пикратов в указанных растворителях и их смесях приведены на рис. 4.1 – 4.8, а данные измерений спектров сведены в табл. В.1 – В.10 Приложения В.

Характер спектров поглощения *n*-Bu₄NPic и Et₄NPic в ацетоне ($\varepsilon_r = 20.56$) идентичен спектрам поглощения ионов пикратов натрия и лития, имеющимся в литературе [129, 131-132]. При варьировании концентрации (от $5 \cdot 10^{-4}$ до $8 \cdot 10^{-6}$ М) спектры солей остаются неизменными. Естественно предположить, что во всех этих опытах регистрируется спектр свободных ионов Pic⁻ (рис. 4.1). Это согласуется с имеющимися в литературе значениями $\lg K_{ass}$ *n*-Bu₄NPic в ацетоне: 1.23-1.83 [114, 128, 180] и 1.93 (табл. 3.4 вар. IIб), полученными кондуктометрическим методом. Растворы *n*-Bu₄NPic и Et₄NPic в ацетоне подчиняются закону Ламберта–Бугера–Бера, максимум

поглощения приходится на 378 нм для обеих солей, а $E_{\max}$ равны (20.1 ± 0.3) и $(19.9 \pm 0.5) \times 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ соответственно.

Спектры поглощения $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в $n\text{-БА}$ ($\varepsilon_r = 5.10$) отличны по форме от спектров в ацетоне и 2-пропаноле. Наблюдается сдвиг максимума поглощения в коротковолновую область ($\lambda_{\max}^{\text{abs}} = 365\text{-}366 \text{ нм}$, $E_{\max} = (18.2 \pm 0.1) \times 10^3 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) и появление плеча (изгиба, инфлексии) в области 400-420 нм (рис.4.1). Варьирование концентраций в том же интервале также не дает существенных различий между спектрами. Принимая во внимание различие величин ДП указанных растворителей, можно предположить, что в $n\text{-БА}$ зарегистрирован спектр ионных ассоциатов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ (рис.4.1).

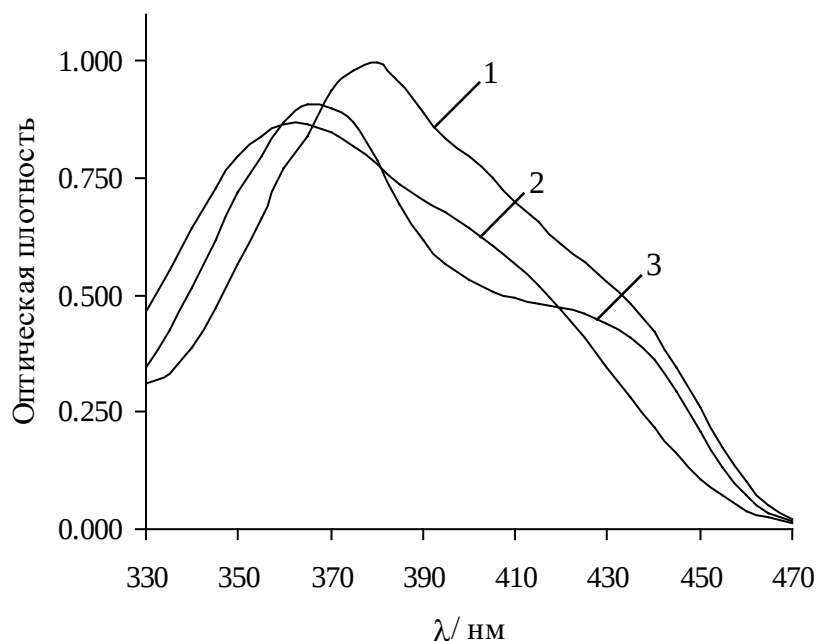


Рис. 4.1. Спектры поглощения $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ ($c = 5 \times 10^{-5} \text{ М}$) при 24-25 °С:

- 1 – в ацетоне;
- 2 – в 2-пропаноле;
- 3 – в $n\text{-бутилацетате}$.

При плавном варьировании состава смешанного растворителя ацетон – $n\text{-БА}$ при фиксированной концентрации $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ происходит увеличение интенсивности полосы поглощения и постепенное смещение $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$ от 366 нм в смеси 3.6 % ацетона –

96.4 % *n*-БА до 378 нм в чистом ацетоне, которые обусловлены главным образом изменением степени диссоциации (табл. 4.1, рис. 4.2а). Изменения в спектрах поглощения Et₄NPic при варьировании состава растворителя идентичны изменениям, происходящим в спектрах поглощения *n*-Bu₄NPic (табл. 4.1, рис. 4.2б).

Таблица 4.1

Значения $\lambda_{\max}^{abs}$ и $E_{\max}$ *n*-Bu₄NPic и Et₄NPic ($c=5 \times 10^{-4}$ М) в смесях ацетон – *n*-БА

ω (масс.) ацетона/ %	<i>n</i> -Bu ₄ NPic		Et ₄ NPic	
	$\lambda_{\max}^{abs}$ / нм	$E_{\max} \times 10^{-3} / \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\lambda_{\max}^{abs}$ / нм	$E_{\max} \times 10^{-3} / \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
3.6	366	19.26	366	18.65
10	368	18.92	368	18.68
25	374	19.17	374	19.07
50	377-378	19.88	376	19.72
100	378	20.20	377-378	19.80

Похожую картину наблюдали с *n*-Bu₄NPic в смесях 2-пропанол – 1-октанол (рис. 4.3а). В этом случае изменения в спектрах менее выражены, т.к. значение ДП растворителей менялось в интервале от 18.3 до 9.85. Максимум поглощения смещался от 358 нм в смеси 3.8 % 2-пропанола – 96.2 % 1-октанола до 362 нм в чистом 2-пропанол. Значения $E_{\max}$ в смесях изменялись незначительно.

В спектре соли в чистом 1-октанол практически отсутствует изгиб в области 400–420 нм в отличие от спектра в *n*-БА (рис.4.3б). Путем добавления к 2-пропанолу толуола или *n*-БА мы получили более выраженный спектр ассоциатов *n*-Bu₄NPic благодаря значительному снижению ДП растворителя (рис.4.3б).

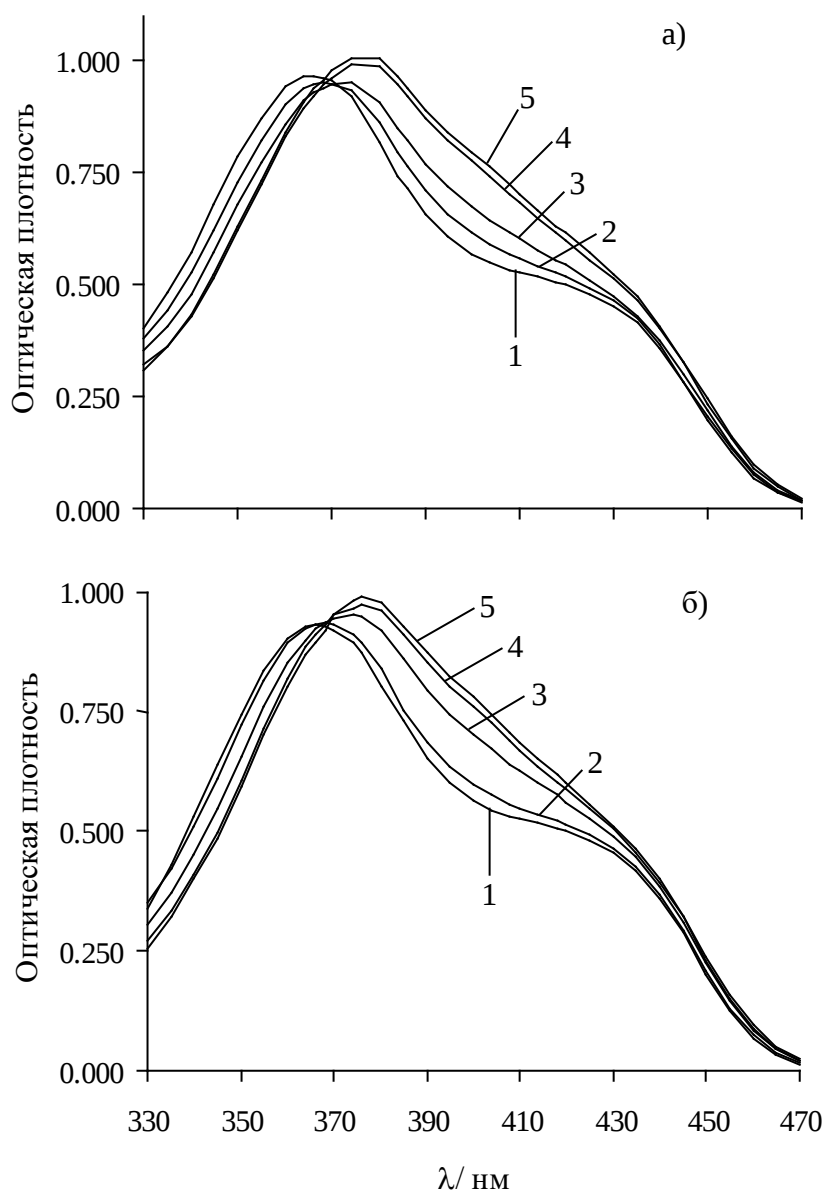


Рис. 4.2. Спектры поглощения *n*-Bu₄NPic (а) и Et₄NPic (б) в смесях ацетон – *n*-БА при 18-20 °С ($c = 5 \times 10^{-4}$ М), ω (масс.), % ацетона:

1 – 3.6 %;

2 – 10 %;

3 – 25 %;

4 – 50 %;

5 – 100 %.

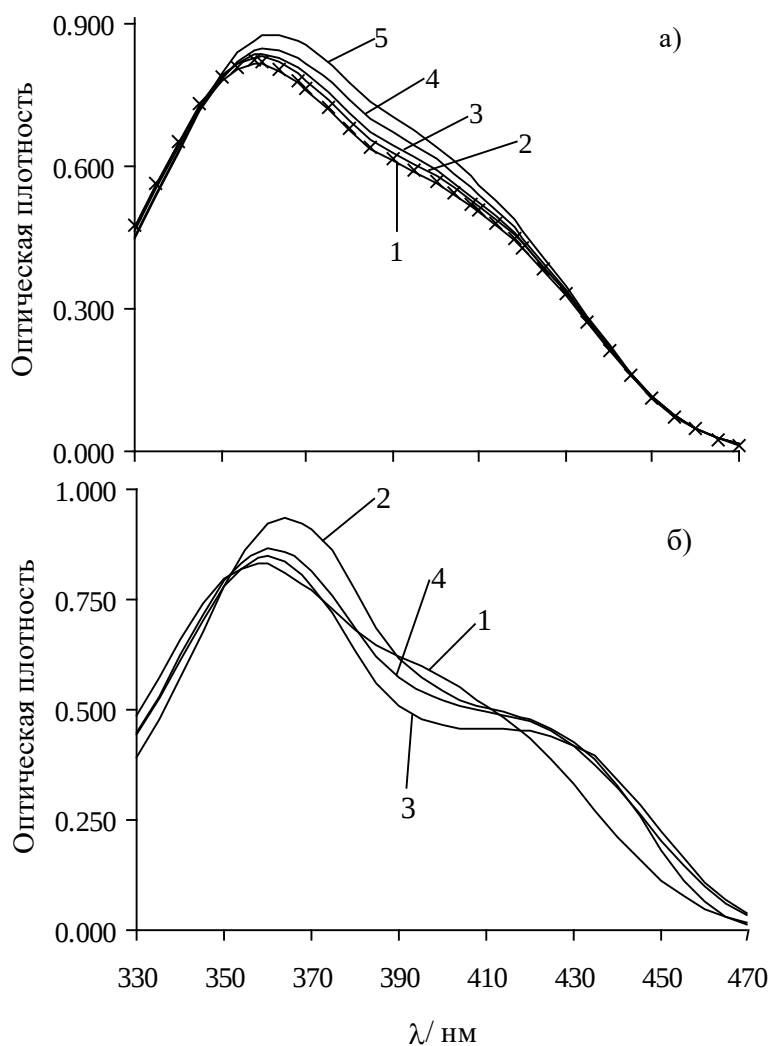


Рис. 4.3. Спектры поглощения *n*-Bu₄NPic ($c = 5 \times 10^{-4}$ М) в смесях 2-пропанол – 1-октанол (а) и спиртосодержащих растворителях (б) при 18-20 °С:

а) ω (масс.), % 2-пропанола: × – 3.8 %;

1 – 5 %;

2 – 10 %;

3 – 20 %;

4 – 50 %;

5 – 100 %;

б) 1 – 1-октанол;

2 – 3.6 % 2-пропанола – 96.4 % *n*-БА;

3 – 3.6 % 2-пропанола – 96.4 % толуола;

4 – 20 % 2-пропанола – 80 % толуола.

Спектр *n*-Bu₄NPic в смеси 10 % ацетона – 90 % *n*-гексана схож по форме со спектром в *n*-БА – изгиб находится в области 400-420 нм (рис. 4.4). При варьировании состава в системах ацетон – *n*-гексан в спектрах соли также происходят изменения, подобные ранее наблюдаемым (рис. 4.4). Максимум поглощения смещается от 362 нм в смеси 10 % ацетона – 90 % *n*-гексана до 376 нм в смеси 70 % ацетона – 30 % *n*-гексана (табл. 4.2). При этом значения $E_{\max}$ изменяются мало.

Таблица 4.2

Значения $\lambda_{\max}^{abs}$ и $E_{\max}$ *n*-Bu₄NPic ($c=5 \times 10^{-4}$ М) в смесях ацетон – *n*-гексан

ω (масс.) ац./ %	10	20	30	40	50	60	70
$\lambda_{\max}^{abs}$ / нм	362	365	367	370	375	375	376
$E_{\max} \times 10^{-3} / \text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	19.66	18.57	18.55	18.54	18.73	19.16	19.40

Были измерены электронные спектры поглощения СТАPic, СРPic в смесях ацетон – *n*-гексан как при варьировании состава смеси, так и варьировании концентрации соли. Вид спектральных кривых перечисленных солей аналогичен виду кривых *n*-Bu₄NPic (рис. 4.5). Амиров с сотр. в работе [176] упоминает, что “...катион пиридиния не ассоциирует с пикрат-ионом даже в таком умеренно полярном растворителе как диметилсульфоксид...”. Вероятно в смесях ацетон – *n*-гексан ассоциация усиливается либо за счет значительного снижения ДП растворителя, либо за счет появления заместителя.

Данные измерений спектров растворов *n*-Bu₄NPic в ацетоне, *n*-БА и 2-пропаноле сведены в табл. В.1, в смесях ацетон – *n*-БА – в табл. В.2, в смесях 2-пропанол – 1-октанол – в табл. В.4, в смесях ацетон – *n*-гексан – в табл. В.5, в смесях 2-пропанола с *n*-БА и толуолом – в табл. В.6, растворов Et₄NPic в смесях ацетон – *n*-БА – в табл. В.3, растворов СТАPic и СРPic в смесях ацетон – *n*-гексан – в табл. В.7 Приложения В.

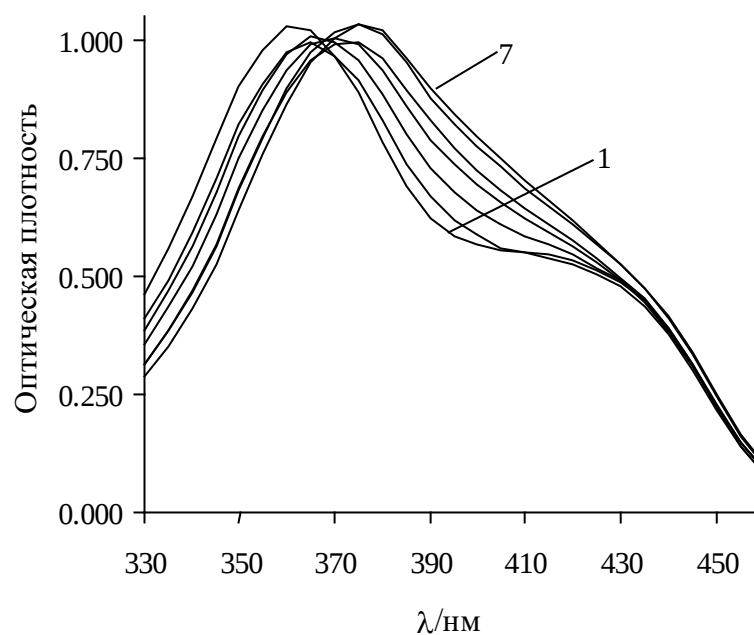


Рис. 4.4. Спектры поглощения $n\text{-Bu}_4\text{NPr}$ в смесях ацетон – n -гексан при 18-24 °С ($c = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$), ω (масс.), % ацетона:

- 1 – 10 %;
- 2 – 20 %;
- 3 – 30 %;
- 4 – 40 %;
- 5 – 50 %;
- 6 – 60 %;
- 7 – 70 %.

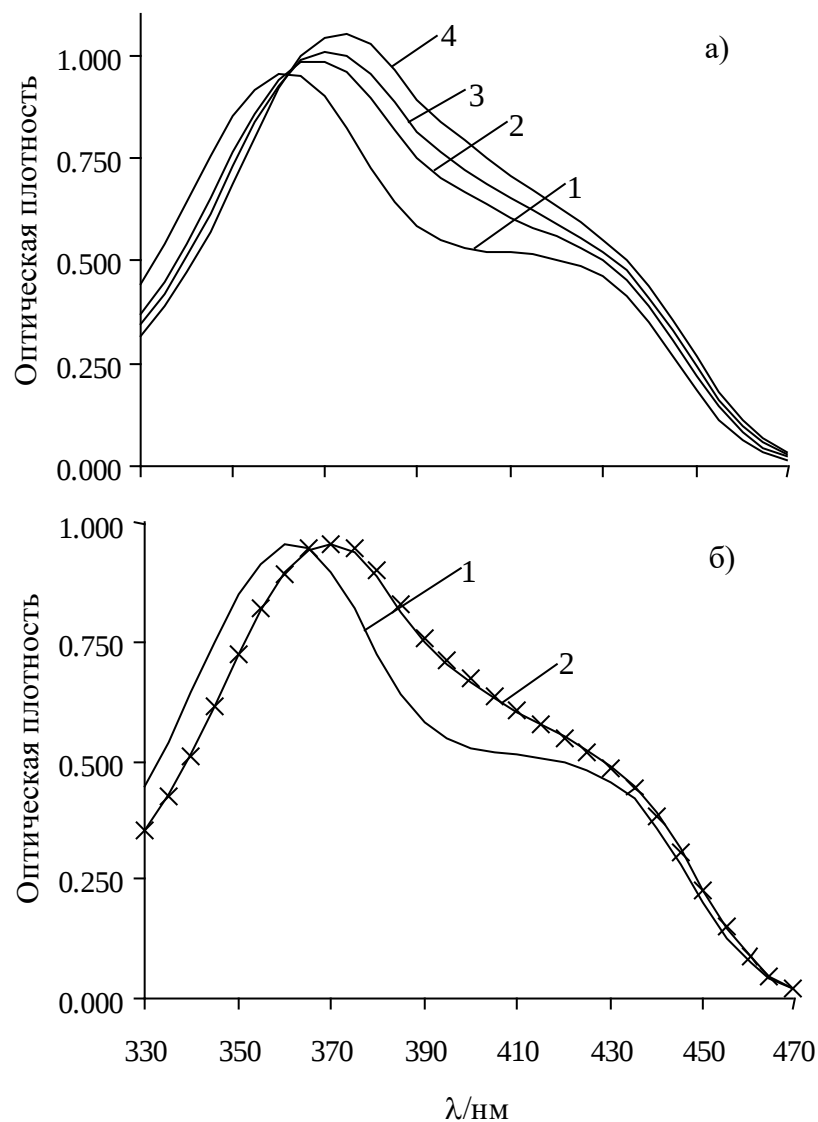


Рис. 4.5. Спектры поглощения СТАРiс (а), СРРiс (б) в смесях ацетон – *n*-гексан ($c = 5 \times 10^{-4}$ М), ω (масс.), % ацетона:

а) $t = 25$ °С: 1 – 20 %;

2 – 40 %;

3 – 50 %;

4 – 60 %;

б) $t = 21$ °С: 1 – 20 %;

2 – 40 %;

× – 50 %.

Однако в наблюдаемые общие спектральные эффекты может вносить вклад сольватохромия. Следовательно, только данные, наблюдаемые при фиксированном составе растворителя, дают основание для разграничения спектров свободных ионов Pic^- и их ассоциатов с $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$.

Как уже упоминалось, спектры растворов $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в чистых растворителях остаются неизменными при варьировании концентрации соли в доступном диапазоне, что не позволяет определить константу равновесия. Поэтому мы выбрали несколько фиксированных составов смешанного растворителя, где, на наш взгляд, наиболее вероятно существование одновременно как свободных ионов, так и ионных пар при изменении концентрации соли. В этих смесях измеряли спектры поглощения $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в интервале концентраций от $c = 8 \times 10^{-4}$ М до $c = 2 \times 10^{-5}$ М. Подбор состава смешанного растворителя в основном проводили на примере $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$. В системе ацетон – n -БА использовали смеси с содержанием ацетона $\omega = 15, 20$ и 25 % (рис. 4.6). Анализ спектров поглощения показал, что в смеси 25 % ацетона – 75 % n -БА при варьировании концентрации соли разрешение спектров свободных ионов и ассоциатов достаточно для оценок их равновесных концентраций (рис. 4.6в). Это дает возможность для определения $K_{\text{асс}}$ электролита в этом смешанном растворителе.

Далее мы, опираясь на данные, полученные из предыдущего эксперимента, в системе ацетон – $изо$ -БА выбрали составы с массовой долей кетона $25, 30$ и 40 %. В данной системе наиболее подходящей является смесь с содержанием ацетона 30 % (рис. 4.7). В этой смеси аналогично же ведет себя Et_4NPic . В системе ацетон – n -гексан после подобных измерений подходящего состава не было найдено, т.к. изменения между спектральными кривыми при варьировании концентрации оказались слишком малы (рис. 4.8).

Данные измерений спектров растворов $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ при варьировании концентрации при постоянстве состава смеси систем ацетон – n -БА, ацетон – $изо$ -БА и ацетон – n -гексан сведены в табл. В.8 – В.10 Приложения В.

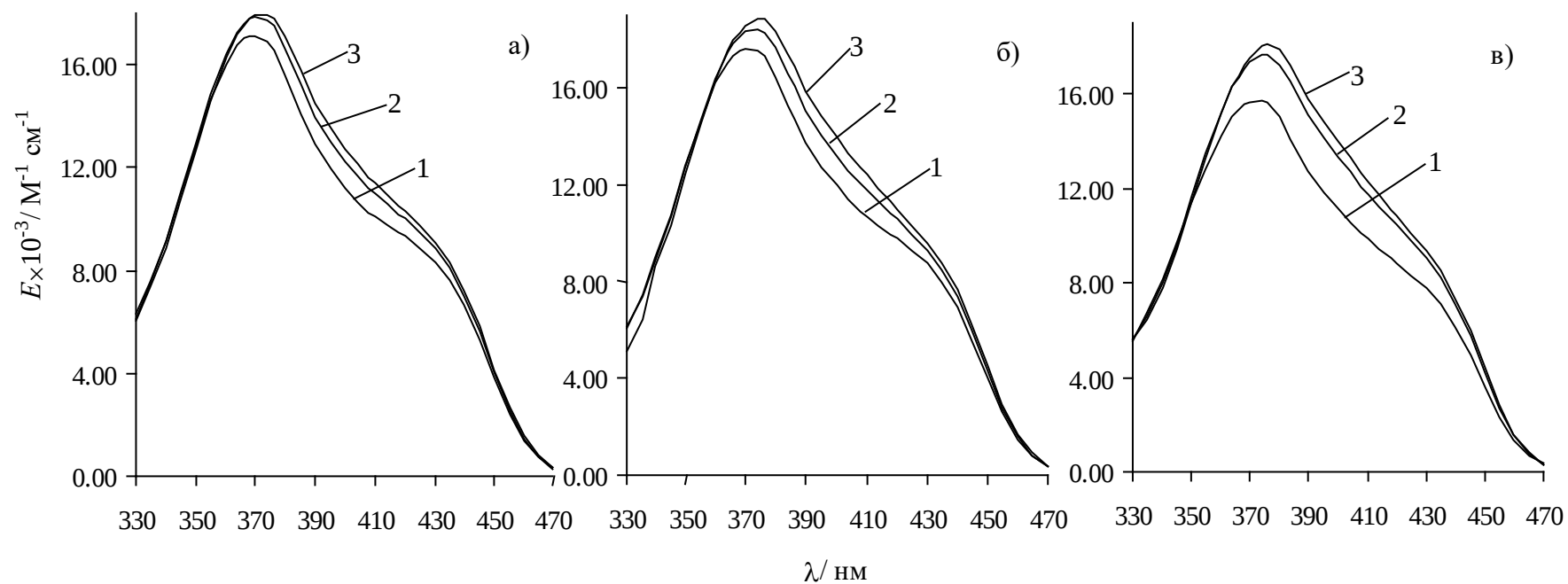


Рис. 4.6. Спектры поглощения *n*-Bu₄NPris в смесях ацетон – *n*-БА при 18-20 °С:

а) 15 % ацетона;

б) 20 % ацетона;

в) 25 % ацетона: для а), б) и в): 1 – $c = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$;

2 – $c = 6 \times 10^{-5} \text{ M}$;

3 – $c = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$.

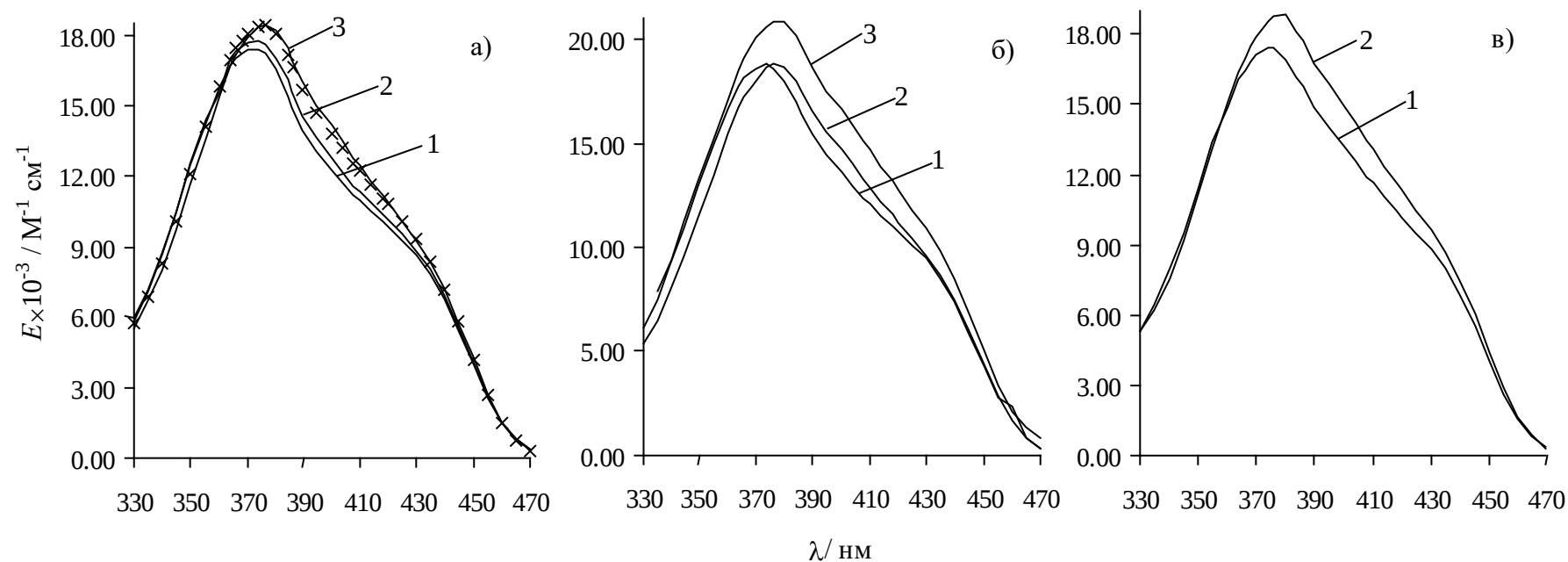


Рис. 4.7. Спектры поглощения *n*-Bu₄NPic в смесях ацетон – *изо*-БА при 18-20 °С:

а) 25 % ацетона: 1 – $c = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$;

2 – $c = 3 \times 10^{-4} \text{ M}$;

3 – $c = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$;

x – $c = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

б) 30 % ацетона: 1 – $c = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$;

2 – $c = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$;

3 – $c = 2 \times 10^{-6} \text{ M}$.

в) 40 % ацетона: 1 – $c = 8 \times 10^{-4} \text{ M}$;

2 – $c = 2 \times 10^{-5} \text{ M}$;

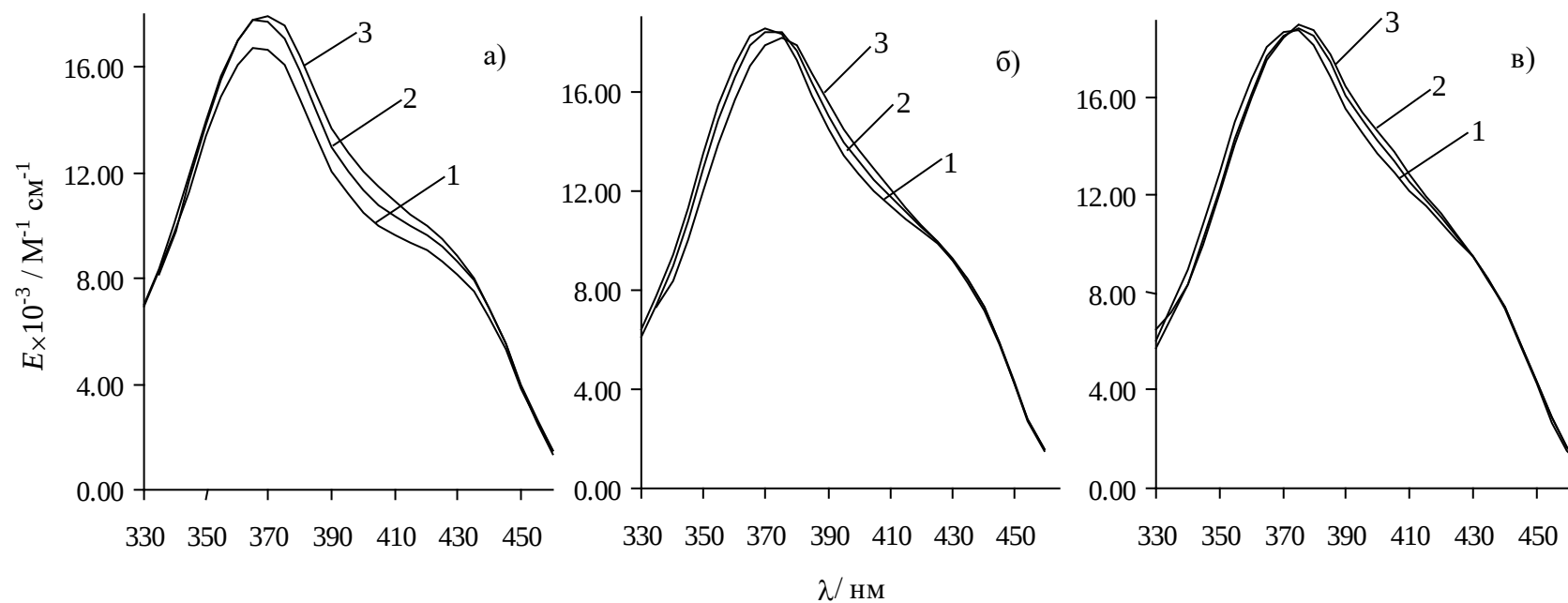


Рис. 4.8. Спектры поглощения *n*-Bu₄NPic в смесях ацетон – *n*-гексан при 22 °С:

а) 30 % ацетона: 1 – $c = 4.4 \times 10^{-4} \text{ M}$;

2 – $c = 6.7 \times 10^{-5} \text{ M}$;

3 – $c = 4.8 \times 10^{-6} \text{ M}$.

б) 40 % ацетона: 1 – $c = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$;

2 – $c = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$;

3 – $c = 5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$.

в) 50 % ацетона: 1 – $c = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$;

2 – $c = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$;

3 – $c = 5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Полученные спектры поглощения показали, что ассоциация иона Pic^- с тетраалкил-аммониевыми катионами вызывает небольшие изменения, но все же вид спектров ионных пар и свободных ионов различен. Напротив, ассоциация с катионами металлов приводит к довольно большим изменениям в электронных спектрах поглощения [130, 132].

4.2 Реакции двойного солевого обмена

Дополнительную информацию об ассоциации ионов в растворах электролитов могут дать реакции солевого обмена. Дипольный момент ионной пары $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ довольно высок: $\mu = 15.3 \text{ D}^3$ [208–209]. Поэтому реакционная способность ионов пикратов сохраняется и должна проявиться в процессах обмена иона $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ на другие катионы из-за “рыхлого” характера двойников $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ [241, с.42]. Как показали наши исследования, в растворителях с достаточно низкой ДП $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ существует практически полностью в виде ассоциатов. В литературе встречаются примеры введение ионов щелочного металла в раствор пикрата тетраэтиламмония в ацетонитриле и бензонитриле с целью определения константы ассоциации пикрата металла [91].

Для наших исследований выбрали два разных состава смешанных растворителей с низким значением ДП. Первый растворитель – это смесь 2-пропанола с толуолом при содержании спирта 20 %, которую можно рассматривать, по Фиалкову [5], как “условно-универсальную”. Этот растворитель характеризуется значением ε_r , равным 3.59. При содержании 2-пропанола 20 % дополнительное усиление диссоциации за счет сольватации пикрата молекулами спирта вряд ли может существенно повлиять на степень диссоциации соли (рис.4.3б). Спектр поглощения $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в данной смеси растворителей при концентрациях соли $c = 2.86 \times 10^{-5}$ и $5.97 \times 10^{-5} \text{ M}$ остается неизменным: при значениях $\lambda_{\text{max}}^{\text{abs}} = 360\text{--}365 \text{ нм}$ $E_{\text{max}} = (16.4 \pm 0.1) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Факт выполнения закона Бугера с учетом значения ДП указывает на то, что получен спектр ионного ассоциата. Попытки добиться дальнейших изменений в спектре пу-

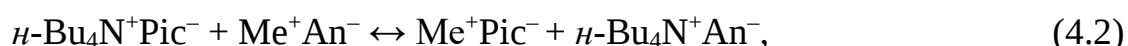
³ $1 \text{ D} = 3.3356 \times 10^{-30} \text{ Кл м.}$

тем введения избытка тетра-*n*-бутиламмония в виде его иодида ограничены растворимостью этой соли.

Второй растворитель – это смесь, состоящая из 25 % ацетона и 75 % *n*-БА. В этой смеси с $\varepsilon_r = 9.07$ при концентрации $c = 5.0 \times 10^{-4}$ М степень диссоциации соли составляет около 30 %, т.е. *n*-Bu₄NPic существует как в ассоциированной, так и в неассоциированной формах, но все же преобладают ассоциаты *n*-Bu₄N⁺Pic[−] (рис. 4.5в). Поэтому сильные спектральные эффекты, вызванные добавлением солей металлов, должны быть частично приписаны обменным реакциям.

На рис. 4.9 приведены типичные спектры поглощения при введении избытка солей металлов в растворы *n*-Bu₄NPic в смеси 25 % ацетона – 75 % *n*-БА и на рис. 4.10 и 4.11 – в смеси 20 % 2-пропанола – 80 % толуола, а данные измерений спектров сведены в табл. В.11 – В.15 Приложения В.

Введение многократного избытка однозарядных катионов натрия и лития в раствор *n*-Bu₄NPic (в ацетонсодержащей смеси в виде перхлоратов NaClO₄ и LiClO₄, а в спиртосодержащей в виде ацетата лития LiAc и *n*-додецилсульфата натрия NaDS) приводит к появлению спектров (рис. 4.9а, 4.10а, 4.10б), схожих с наблюдаемыми Измайловым и Гуревич [130-132] в разбавленных растворах Pic[−] в ацетоне и ацетонитриле в присутствии NaClO₄ ($c = 2 - 3$ М). Авторы приписывали полученный спектр поглощения ассоциатам Na⁺Pic[−]. Очевидно, что равновесие (4.2) смещается вправо:



где Me⁺ – ион натрия или лития,

An[−] – соответствующий анион.

Кольтгофф и Чантони в работе [111] оспаривали это заключение. Однако, позже [24] подобные данные они же, как и другие авторы [123, 125, 148], интерпретировали в терминах образования ассоциатов пикратов и других нитрофенолятов с ионами металлов. Ходжо и сотр. наблюдали похожие изменения в спектрах Pic[−] и 2,5-динитрофенолята в ацетонитриле при добавлении LiClO₄ [91, 93]. Мы также считаем, что наиболее вероятная причина изменений в спектре – это вытеснение иона *n*-Bu₄N⁺ из ионной пары *n*-Bu₄N⁺Pic[−] катионом металла.

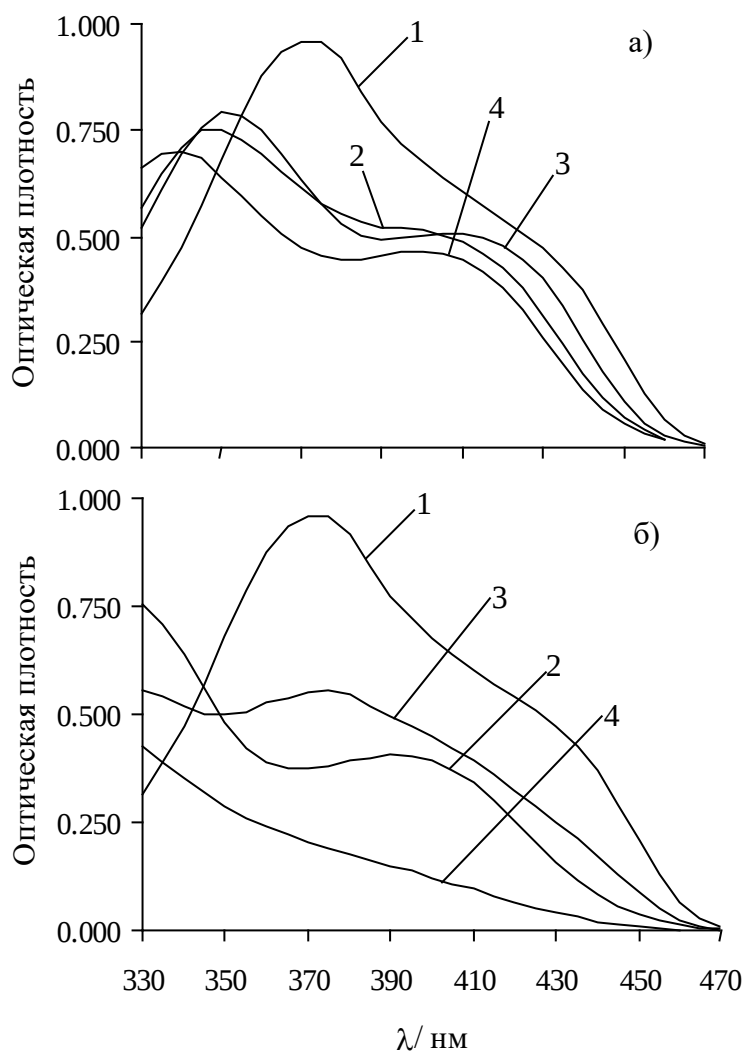


Рис. 4.9. Спектры поглощения $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ ($c = 5.0 \times 10^{-4}$ М) в смеси 25 % ацетона – 75 % $n\text{-BA}$ с добавлением некоторых солей при 18-24 °С:

1 – без добавления;

а) 2 – $c(\text{LiClO}_4) = 1.3 \times 10^{-3}$ М;

3 – $c(\text{NaClO}_4) = 1.2 \times 10^{-3}$ М;

4 – $c(\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2) = 2.8 \times 10^{-3}$ М;

б) 2 – $c(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 2.6 \times 10^{-3}$ М;

3 – $c(\text{Ho}(\text{NO}_3)_3) = 1.6 \times 10^{-3}$ М;

4 – $c(\text{Th}(\text{NO}_3)_4) = 1.5 \times 10^{-3}$ М.

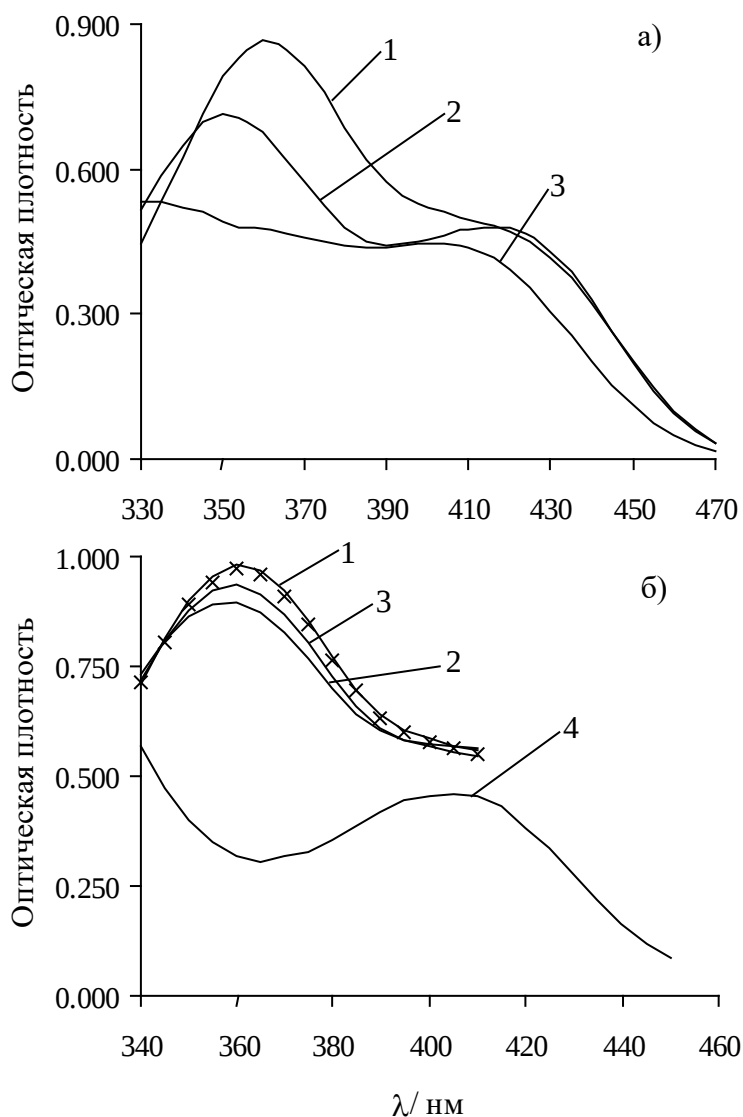


Рис. 4.10. Спектры поглощения $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в смеси 20 % 2-пропанола – 80 % толуола с добавлением некоторых солей при 20-25 °С:

1 – без добавления:

а) $c(n\text{-Bu}_4\text{NPic}) = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$: 2 – $c(\text{NaDS}) = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$;

3 – $c(\text{Mg}(\text{DS})_2) = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$;

б) $c(n\text{-Bu}_4\text{NPic}) = 6.2 \times 10^{-5} \text{ M}$: 2 – $c(\text{LiAc}) = 8.5 \times 10^{-4} \text{ M}$;

3 – $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 9.1 \times 10^{-4} \text{ M}$;

4 – $c(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 7.7 \times 10^{-4} \text{ M}$;

× – $c(\text{La}(\text{Ac})_3) = 6.1 \times 10^{-4} \text{ M}$.

При добавлении тетрафенилбората натрия NaBPh_4 к раствору $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в смеси спирта с толуолом выпадает осадок (вероятно, тетрафенилбората тетра- n -бутиламмония), но спектр фильтрата (рис.4.11) совпадает по форме со спектром, полученным при добавлении NaDS (рис.4.10а), что подтверждает отнесение его к пикрату натрия.

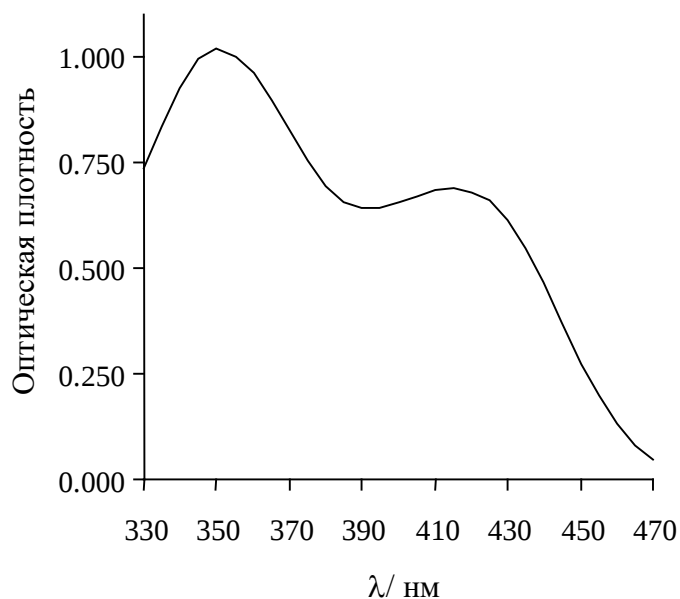
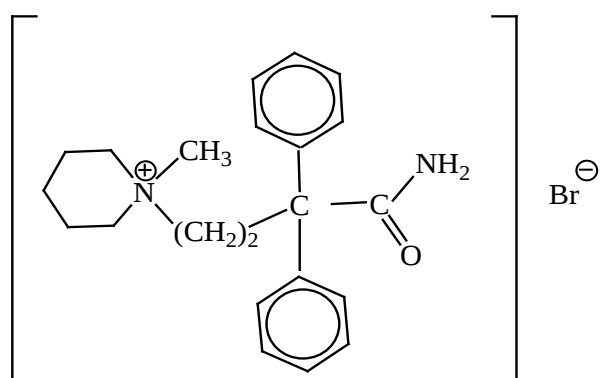


Рис. 4.11. Спектр поглощения $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в смеси 20 % 2-пропанола – 80 % толуола при добавлении NaBPh_4 при 22 °С.

Радиус иона $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ по литературным данным составляет 0.495–0.500 нм [196 – 197], что в несколько раз превышает радиусы ионов вводимых металлов. Естественно, что деформация электронной системы пикрата даже в контактной ионной паре $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ может быть значительнее, чем в



сольватно-разделенной с маленьким катионом металла. Катион фенилпивериния еще крупнее, чем ион $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$, но область локализации положительного заряда, вероятно, несколько хуже защищена от специфических взаимодействий. Поэтому при добавлении к

раствору $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в обеих смесях избытка фенилпивериний бромида небольшие изменения в спектрах все же наблюдаются (рис.4.12). Данные измерений спектров растворов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в смеси 25 % ацетона – 75 % $n\text{-BA}$ при добавлении фенилпивериний бромида сведены в табл. В.16 Приложения В.

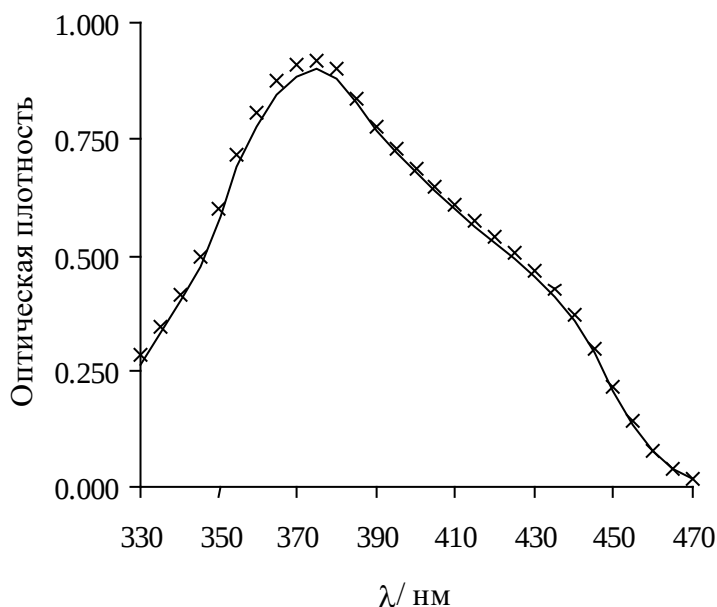
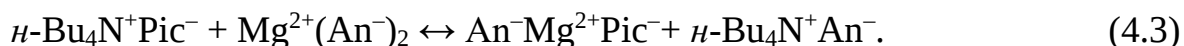


Рис. 4.12. Спектр поглощения $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ ($c = 4.9 \times 10^{-5}$ М) в смеси 25 % ацетона – 75 % $n\text{-BA}$ при добавлении фенилпивериний бромида при 25 °С:

— $c(\text{ФПВr}) = 0$;

× – $c(\text{ФПВr}) = 4.8 \times 10^{-4}$ М.

Добавление избытка двухзарядного иона магния (в виде перхлората $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ или $n\text{-додецилсульфата}$ $\text{Mg}(\text{DS})_2$) приводит к еще более резким изменениям в спектрах поглощения пикрата (рис. 4.9б, 4.10а). Наиболее вероятным представляется доминирование равновесия:



Заметно меньше изменяются спектры в присутствии ионов свинца Pb^{2+} , введенных в спиртосодержащую смесь в виде нитрата (рис. 4.10б).

При внесении же трехзарядных катионов лантана (в виде нитрата $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ в обеих смесях) вид спектра $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ меняется ещё сильнее (рис. 4.9б, 4.10б). Вряд ли причиной сильного изменения спектров можно считать гидролиз ионов La^{3+} следами влаги или тем более сольволиз ацетоном или 2-пропанолом (с последующим протонированием Pic^- до HPic), т.к. по форме спектр пикрата в присутствии ионов La^{3+} совершенно не совпадает со спектром пикриновой кислоты [6, 122, 130-132], а напоминает спектры ассоциатов с двухзарядными катионами [123], но с более выраженными изменениями.

Интересно, что введение в раствор $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в смеси 20 % 2-пропанола – 80 % толуола катионов La^{3+} , но уже в виде уксуснокислой соли $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, практически не влияет на спектр пикрата (рис. 4.10б). Очевидной причиной этого является высокая устойчивость ассоциата La^{3+} с ацетат-ионом, что согласуется с известным свойством трехзарядных катионов лантаноидов образовывать прочные комплексы состава 1 : 3 с карбоксилатными ионами.

Добавление в растворы $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в смеси 25 % ацетона – 75 % $n\text{-BA}$ катионов гольмия и тория (в виде нитратов $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$) также приводит к достаточно сильным изменениям в спектрах. Причем введение четырехзарядного тория Th^{4+} полностью смещает полосу поглощения в коротковолновую область, и спектр становится похожим на спектр поглощения молекул пикриновой кислоты (рис. 4.9б). В случае многозарядных ионов металлов можно ожидать очень сложную стехиометрию и трудно предвидеть, какое равновесие будет доминирующим в том или ином случае. Так, возможно сосуществование в растворах разных по типу ассоциатов, например, $\text{DS}^-\text{Mg}^{2+}\text{Pic}^-$, $(\text{NO}_3^-)_2\text{La}^{3+}\text{Pic}^-$, $\text{NO}_3^-\text{La}^{3+}(\text{Pic}^-)_2$, $\text{Mg}^{2+}(\text{Pic}^-)_2$, $\text{La}^{3+}(\text{Pic}^-)_3$, $\text{Th}^{4+}(\text{Pic}^-)_3$ и т.д. Кроме того, нельзя полностью исключить наличие в составе ассоциатов еще и молекулы (молекул) растворителя. Поэтому полученные результаты носят характер предварительных наблюдений.

В другом спиртовом растворителе, 1-бутаноле ($\epsilon_r = 17.1$), прозрачном в УФ-области, ионы лантана также вызывают сильные изменения в спектре пикрата, однако избыток La^{3+} в этом случае был значительно больше (рис. 4.13). Данные измерений спектров сведены в табл. В.17 Приложения В.

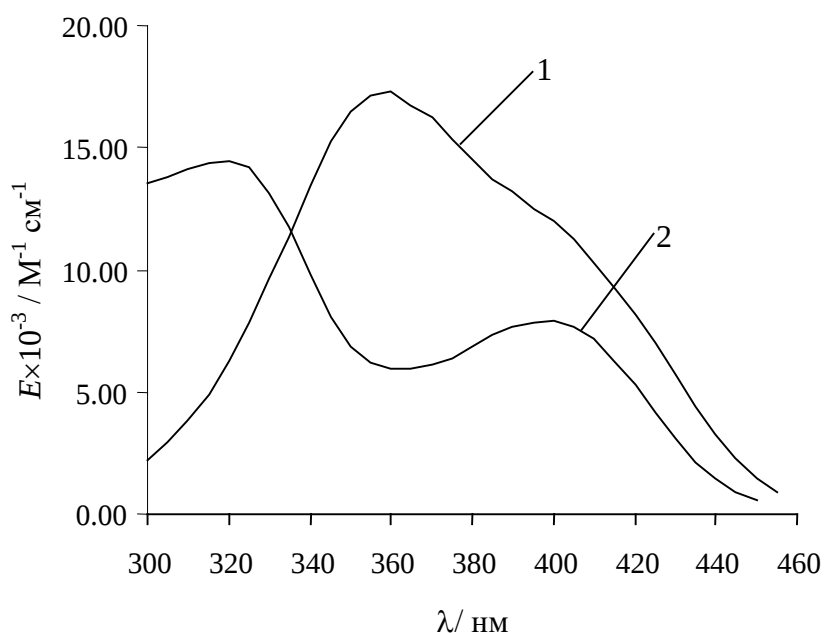
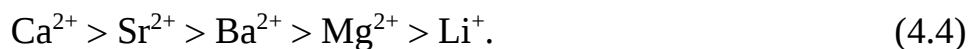


Рис. 4.13. Спектры поглощения *n*-Bu₄NPic ($c = 1.1 \times 10^{-5}$ M) в 1-бутаноле с добавлением La(NO₃)₃ при 25 °C:

1 – $c(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 0$;

2 – $c(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 2.5 \times 10^{-3}$ M.

Кортюм и Андрусов в работе [201] приводят классификацию катионов щелочноземельных металлов по степени воздействия на полосу поглощения пикрата в метаноле в следующем виде:



При этом авторами ввиду сравнительно высокого значения ДП растворителя ($\epsilon_r = 32.6$) было сделано предположение об образовании только 1 – 1-ассоциатов: $\text{Me}^{2+}\text{Pic}^-$ [123]. Общие константы ассоциации с ионом Pic^- для всех двухзарядных катионов найдены примерно одинаковыми [123]. Эти авторы объясняют спектральные эффекты заменой одной молекулы метанола в сольватной оболочке пикрата на катион металла, причем образующийся ассоциат, в противоположность “бьеррумовской” ионной паре, они называют “ионным диполем” [123]. По современной терминологии, это – контактная ионная пара. Положение иона Mg^{2+} в этом ряду можно

объяснить тем, что из-за малого размера и высокой напряженности локального электрического поля он настолько хорошо сольватирован, что, возможно, входит в ионную пару с одной молекулой CH_3OH .

По степени влияния на спектр пикрата таких кислот Льюиса, т.е. многозарядных катионов металлов Me^{z+} , на основании полученных данных аналогично Кортюму и Андрусову в смеси 20 % 2-пропанола – 80 % толуола можно вывести следующую последовательность (в скобках ионный радиус, пм [210]):

$$\text{Pb}^{2+}(120) < \text{Li}^+(68), \text{Na}^+(97) < \text{Mg}^{2+}(66) < \text{La}^{3+}(114). \quad (4.5)$$

В смеси 25 % ацетона – 75 % *n*-БА последовательность выглядит несколько иначе:

$$\text{Li}^+(68), \text{Na}^+(97) < \text{Ho}^{3+}(91) < \text{Mg}^{2+}(66) < \text{La}^{3+}(114) < \text{Th}^{4+}(102). \quad (4.6)$$

Очевидно, в случае ионов металлов роль играет не только радиус и заряд, но и электронная структура катиона. По значениям отношения $z_{\text{ion}}/r_{\text{ion}}$ исследованные катионы располагаются в ряды, отличные от рядов (4.5 и 4.6). При использовании как традиционного в теории ЖМКО критерия мягкости катиона по Арланду, σ_A , так и безразмерного критерия по Семенову, σ_A^* [211], перечисленные катионы металлов располагаются в похожие ряды. В спиртосодержащей смеси это выглядит так:

$$\text{Pb}^{2+}(0.301) < \text{H}^+(0.155) < \text{Na}^+(0.149) < \text{Mg}^{2+}(0.109) < \text{La}^{3+}(0.038) < \text{Li}^+(-0.021), \quad (4.7)$$

а в ацетоновом растворителе:

$$\text{Th}^{4+}(0.156) < \text{Ho}^{3+}(0.152) < \text{Na}^+(0.149) < \text{Mg}^{2+}(0.109) < \text{La}^{3+}(0.038) < \text{Li}^+(-0.021). \quad (4.8)$$

В скобках – значения σ_A^* [211]. Таким образом, ряд (4.7) отличается от ряда (4.5) главным образом положением ионов Li^+ и La^{3+} , а различие рядов (4.8) и (4.6) более существенное. Вероятно, в последнем случае заметна роль донорно-акцепторных взаимодействий. Взаимодействие с пикрат-ионом может, при наличии точных значений констант ассоциации и спектральных сдвигов, служить альтернативным критерием силы кислот Льюиса Me^+ .

В то же время, добавление дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6) в растворы *n*- $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$, содержащие катионы натрия и лантана, почти полностью возвращает спектр поглощения к прежнему виду (рис. 4.14, 4.15). Подобная картина, наблю-

дававшаяся в двух смешанных растворителях, напоминает результаты Кольтгофа с сотр. [24]. Это демонстрирует различие между взаимодействиями (пикрат – катион металла) в контактной и сольватно-разделенной ионной паре. Очевидно, возникает ассоциат аниона с ионом металла, разделенный краун-эфиром, т.е. образуются так называемые, краун-разделенные ионные пары [1, 24].

Исключением являются ионы лития и магния. Введение 12-краун-4 в раствор, содержащий $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ и ионы лития или магния, не вызывает изменений в спектрах поглощения. В качестве растворителей для этих целей использовали как смесь 25 % ацетона – 75 % $n\text{-BA}$, так и чистый ацетон, а в раствор, состоящий из $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ и ионов магния, пробовали ввести ДЦГ18К6, но попытки не увенчались успехом (рис. 4.16 – 4.18).

Вероятная причина – это малый размер катионов лития и магния и высокая напряженность локального электрического поля, и как следствие – плотная сольватная оболочка. В растворе, скорее всего, находятся сольватно-разделенные ионные пары пикрата лития (магния) и возможно в комплексе с краун-эфиром, но изменений в спектрах это равновесие не вызывает, как в случае с натрием и лантаном.

Данные измерений спектров растворов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$, содержащих добавки солей металлов и краун-эфиров, в чистых и смешанных растворителях сведены в табл. В.18 – В.22 Приложения В.

Предпринятое нами исследование позволяет лучше понять природу взаимодействия в ассоциате $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$. Однако представленные данные показывают, что сам по себе характер изменения спектров поглощения не всегда позволяет делать однозначные выводы о типе ионных ассоциатов. В самом деле, спектр пикрата в ассоциате с маленьким катионом, связанным в комплекс с краун-эфиром – фактически в сольватно-разделенном ассоциате, – может сильнее отличаться от спектра свободного пикрата, чем в контактной ионной паре с крупным и слабо сольватированным органическим катионом, заряд которого сильно делокализован.

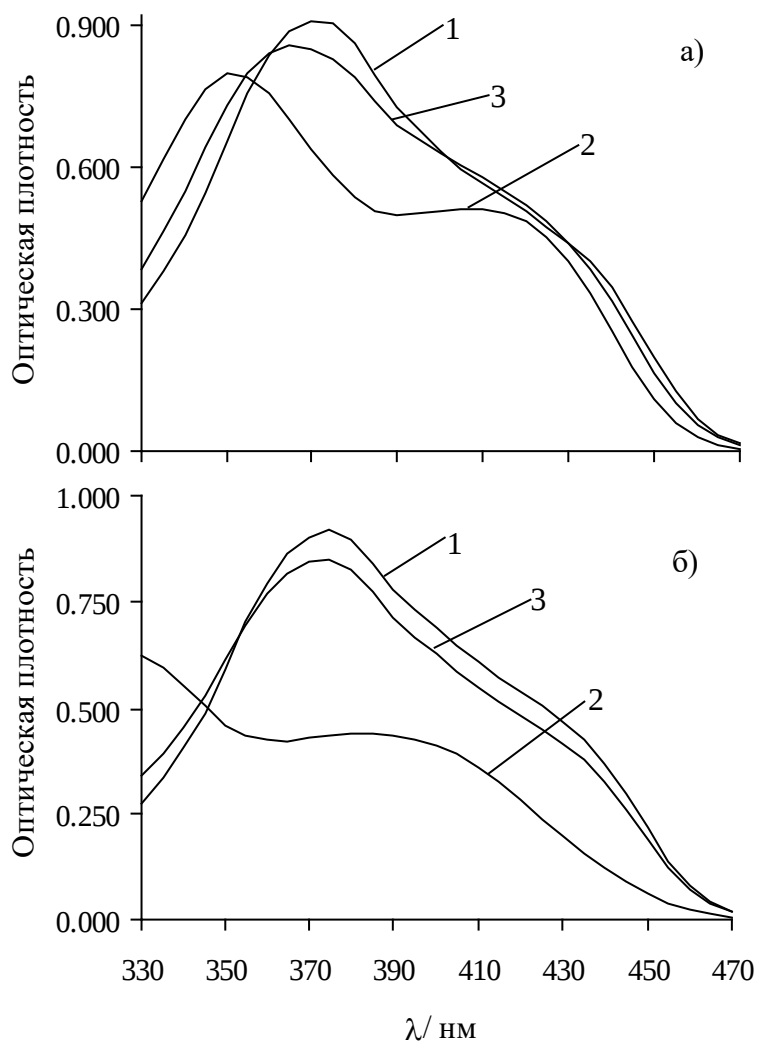


Рис. 4.14. Спектры поглощения *n*-Bu₄NPic в смеси 25 % ацетона – 75 % *n*-БА с добавлением NaClO₄ (а), La(NO₃)₃ (б) и ДЦГ18К6 при 18-23 °С:

1 – без добавления;

а) $c(n\text{-Bu}_4\text{NPic}) = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$: 2 – $c(\text{NaClO}_4) = 1.2 \times 10^{-3} \text{ M}$;

3 – $c(\text{NaClO}_4) = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$, $c(\text{ДЦГ18К6}) = 6.2 \times 10^{-3} \text{ M}$;

б) $c(n\text{-Bu}_4\text{NPic}) = 5.1 \times 10^{-5} \text{ M}$: 2 – $c(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 2.8 \times 10^{-4} \text{ M}$;

3 – $c(\text{La}(\text{NO}_3)_3) = 2.1 \times 10^{-4} \text{ M}$, $c(\text{ДЦГ18К6}) = 1.4 \times 10^{-3} \text{ M}$.

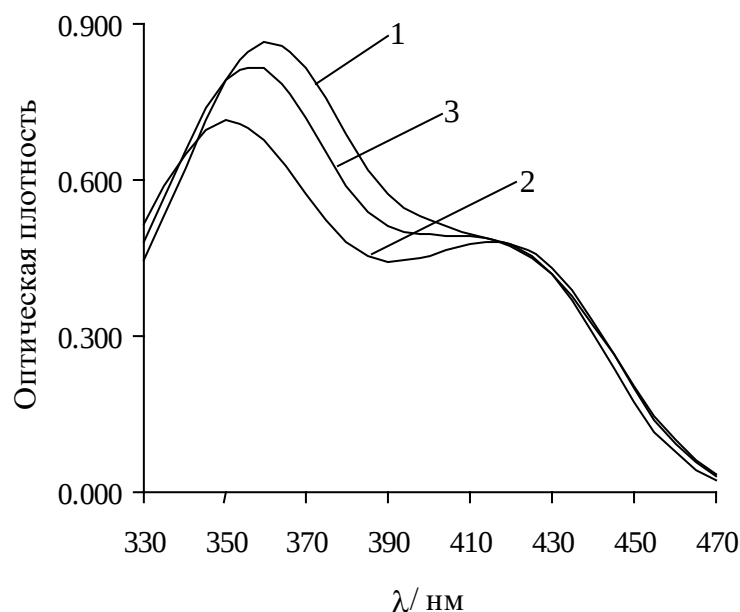


Рис. 4.15. Спектры поглощения $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ ($c = 5.0 \times 10^{-4}$ М) в смеси 20 % 2-пропанола – 80 % толуола с добавлением NaDS и ДЦГ18K6 при 21 °С:

- 1 – без добавления;
- 2 – $c(\text{NaDS}) = 1.3 \times 10^{-3}$ М;
- 3 – $c(\text{NaDS}) = 1.3 \times 10^{-3}$ М,
 $c(\text{ДЦГ18K6}) = 3.7 \times 10^{-3}$ М.

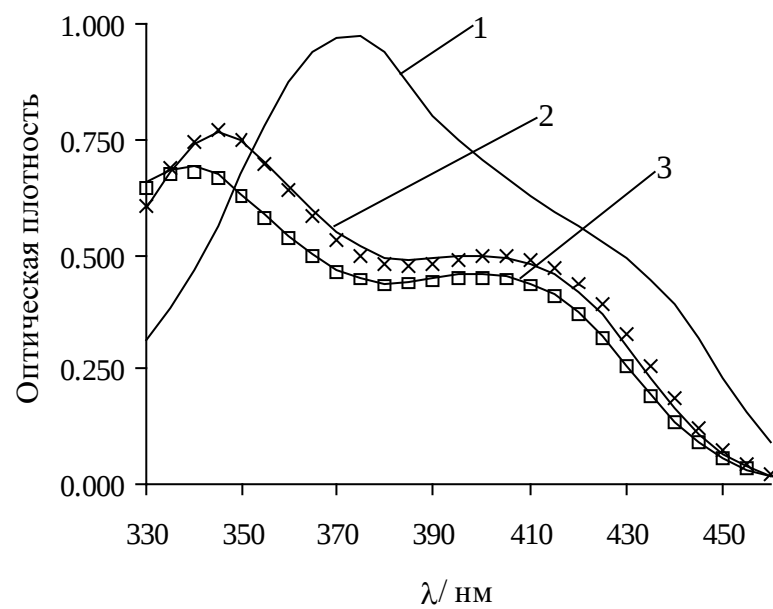


Рис. 4.16. Спектры поглощения $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ ($c = 4.9 \times 10^{-4}$ М) в смеси 25 % ацетона – 75 % $n\text{-BA}$ с добавлением LiClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и 12-краун-4 при 24 °С:

- 1 – без добавления;
- 2 – $c(\text{LiClO}_4) = 2.6 \times 10^{-3}$ М;
- 3 – $c(\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2) = 2.8 \times 10^{-3}$ М;
- × – $c(\text{LiClO}_4) = 2.6 \times 10^{-3}$ М,
 $c(12\text{K4}) = 1.3 \times 10^{-2}$ М;
- – $c(\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2) = 2.8 \times 10^{-3}$ М,
 $c(12\text{K4}) = 1.3 \times 10^{-2}$ М.

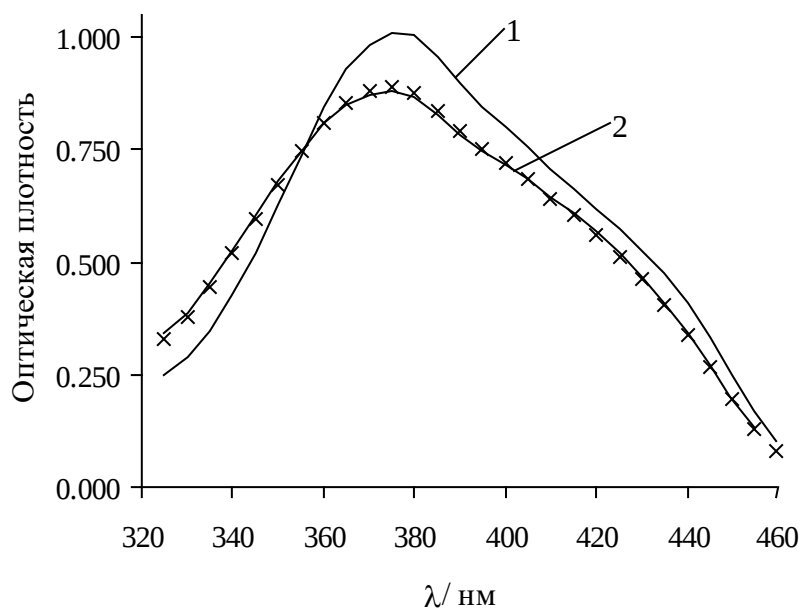


Рис. 4.17. Спектры поглощения *n*-Bu₄NPic ($c = 4.9 \times 10^{-4}$ М) в ацетоне с добавлением LiClO₄ и 12-краун-4 при 20 °С:

1 – без добавления;

2 – $c(\text{LiClO}_4) = 3.2 \times 10^{-3}$ М ;

× – $c(\text{LiClO}_4) = 3.1 \times 10^{-3}$ М,

$c(12\text{K4}) = 2.4 \times 10^{-2}$ М.

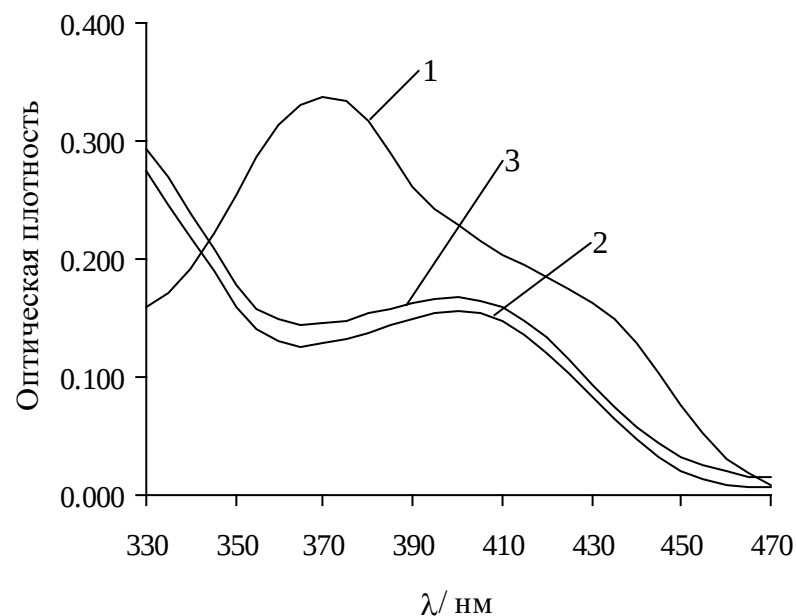


Рис. 4.18. Спектры поглощения *n*-Bu₄NPic ($c = 3.0 \times 10^{-3}$ М) в смеси 25 % ацетона – 75 % *n*-БА с добавлением Mg(ClO₄)₂ и ДЦГ18К6 при 27 °С:

1 – без добавления;

2 – $c(\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2) = 4.5 \times 10^{-3}$ М;

3 – $c(\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2) = 4.5 \times 10^{-3}$ М, $c(\text{ДЦГ18К6}) = 2.3 \times 10^{-2}$ М.

Анализ литературных данных [1, 4, 41], а также полученные нами результаты показывают, что более детальное спектральное и кондуктометрическое исследование ионной ассоциации с участием многозарядных ионов может выявить еще большее разнообразие образующихся частиц.

4.3 Определение константы ассоциации ионов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ и Pic^- в смеси 25 % ацетона – 75 % $n\text{-BA}$

Спектрофотометрическое определение констант ассоциации наталкивается на ряд затруднений, обусловленных особенностями спектров. Вследствие довольно малых различий между спектрами свободного пикрат-иона и его ассоциата с $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ -ионом необходимо работать при соизмеримых концентрациях указанных форм. В чистом $n\text{-BA}$ это достигается лишь путем чрезмерного разбавления, а в ацетоне – путем сильного концентрирования. И то, и другое крайне неблагоприятно сказывается на точности спектральных измерений. Поэтому вычисление констант равновесия из спектральных данных в растворе $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ едва возможно. Наверное, не случайно ассоциация пикратов тетраалкиламмония исследовалась ранее практически исключительно методом кондуктометрии. Однако после тщательного поиска (см. выше) нами была найдена смесь растворителей, а именно 25 % ацетона и 75 % $n\text{-BA}$, в которой определение константы ассоциации $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ представлялось нам возможным. В данной смеси при большом разбавлении растворов соли содержание свободных ионов Pic^- весьма высоко, в то время как в концентрированном растворе очень мало.

В работе Измайлова и сотр. [129, 131 – 132] описан способ смещения равновесия в сторону образования ионных пар Na^+Pic^- путем внесения избытка неабсорбирующей соли с одноименным ионом (NaClO_4). В результате внесения нами в раствор $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ ($c = 4 \times 10^{-4} \text{ M}$) избытка ионов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+$ в виде иодида ($c = 4 \times 10^{-5} \text{ M}$) выпадает осадок. Поэтому за спектр ассоциатов в первом приближении принимали спектр самого концентрированного раствора, а за спектр ионов – спектр самого разбавленного раствора.

Спектрофотометрическое определение значения K_{ass} осуществлялось по стандартной методике [182]. Из возможных равновесий учитывалось только образование ионных пар (уравнение 1.2). Как показали кондуктометрические данные, это равновесие преобладает в растворе $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в данной смеси. Тогда, основываясь на математическом выражении закона Ламберта–Бугера–Бера (4.9)

$$A = Elc, \quad (4.9)$$

где l – толщина поглощающего слоя,

уравнении Оствальда (1.31) и втором приближении Дебая–Хюккеля для коэффициентов активности (3.1), получаем выражение для вычисления термодинамической константы ассоциации:

$$\lg K_{ass} = \lg \left(\frac{1-\alpha}{\alpha^2 c} \right) + \frac{2A\sqrt{\alpha c}}{1 + BR\sqrt{\alpha c}}. \quad (4.10)$$

При расчетах делали допущение, что коэффициенты активности ионных пар равны единице: $f_{ass} \cong 1$.

Электронные спектры поглощения измеряли для растворов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в интервале концентраций от $c = 4 \times 10^{-6}$ до $c = 8 \times 10^{-4}$ М при 25.0 °С (рис. 4.19). В качестве аналитических позиций использовали пять длин волн в интервале $\lambda = 380 - 405$ нм. Расчеты проводили следующим образом. Во-первых, для выбранных длин волн значения степени диссоциации α рассчитывали, используя уравнение:

$$\alpha = \frac{E - E_{ass}}{E_{Pic} - E_{ass}} \quad (4.11)$$

где E_{Pic} – коэффициенты экстинкции свободных ионов Pic^- ,

E_{ass} – коэффициенты экстинкции ионных пар $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$,

E – коэффициенты экстинкции рабочего раствора при данной концентрации c .

Так получали среднее значение α и $\lg K_{ass}$ для каждой рабочей концентрации. Такое упрощение неизбежно, т.к. спектры свободных ионов и ионных ассоциатов недостаточно разрешены для одновременного расчета значений E_{ass} и/или E_{Pic} и K_{ass} . Для

оценки α можно использовать только концентрационный интервал $c = (417-4.85) \times 10^{-6}$ М.

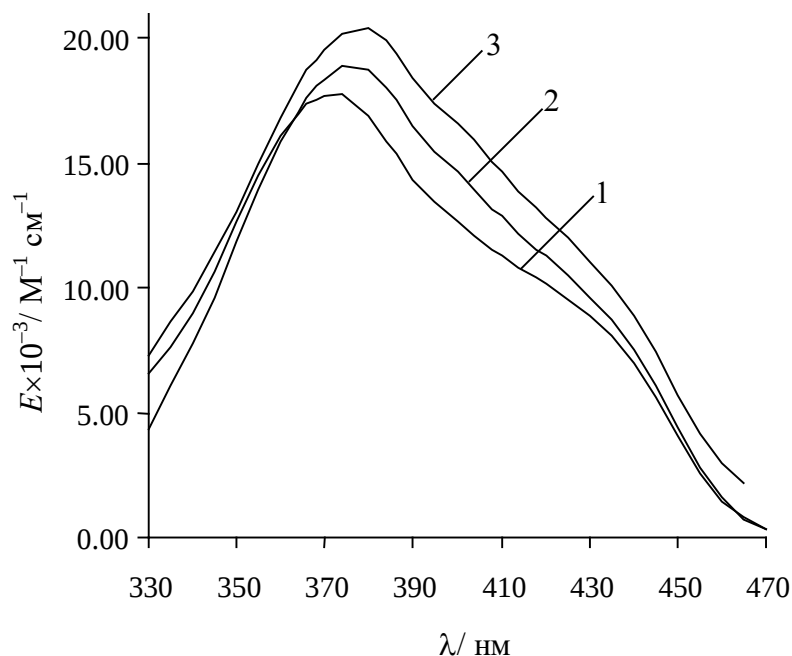


Рис. 4.19. Спектры поглощения $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в смеси 25 % ацетона – 75 % $n\text{-BA}$ при определении константы ассоциации (25.0 °C):

1 – $c = 8.0 \times 10^{-4}$ М;

2 – $c = 2.0 \times 10^{-5}$ М;

3 – $c = 1.5 \times 10^{-6}$ М.

На основании трех различных экспериментальных серий после первой аппроксимации получили усредненное значение $\lg K_{\text{ass}} = 4.41$. Затем, используя это значение, путем многочисленных итераций уточняли степень диссоциации в самом разбавленном и самом концентрированном растворах, что позволило улучшить значения коэффициентов экстинкции крайних форм E_{Pic} и E_{ass} . Так получалось новое значение $\lg K_{\text{ass}}$. Расчет повторяли до тех пор, пока расхождения между итерации были минимальными. В конечном итоге такой длительный расчет дал значение $\lg K_{\text{ass}} = 4.0 \pm 0.2$. Данные коэффициентов экстинкции $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ для расчета константы ассоциации в смеси 25 % ацетона – 75 % $n\text{-BA}$ приведены в табл. 4.3.

Подобные различия между спектральными кривыми свободных ионов и ионных ассоциатов были обнаружены и в других смешанных растворителях, однако в них, к сожалению, возможна только грубая оценка константы ассоциации.

Для Et_4NPic в смеси 25 % ацетона – 75 % *n*-БА на основании одной экспериментальной серии после первой аппроксимации получили значение $\lg K_{\text{ass}} = 4.4$, практически такое же, как и для *n*- Bu_4NPic . Дальнейший расчет с уточнением E_{Pic} и E_{ass} не проводили.

Наши исследования показывают, что взаимодействие пикрат-иона с Bu_4N^+ , в отличие от взаимодействия с ионами металлов, вызывает в спектре только малые изменения. Кроме того, наблюдаемые небольшие изменения могут быть вызваны не только ионной ассоциацией, но и являться эффектом “ионной атмосферы”. Как результат “спектроскопическое” значение K_{ass} может быть завышено.

Джиллькерсон с сотр. [147] предполагал подобное явление при объяснении данных, полученных для LiPic в 2-бутаноне спектрофотометрическим и кондуктометрическим методами. Однако, в следующей своей работе [149] авторы отклонение “спектроскопического” значения K_{ass} от “кондуктометрического” отнесли к ошибкам при определении E_{ass} в условиях избытка ионов Li^+ или к другим возможным причинам. В 2-пропанолe константы ассоциации LiPic , полученные указанными методами, совпадают [125, 148].

Ходжо с сотр. [91] для определения K_{ass} LiPic в ацетонитриле ($\epsilon_r = 35.9$) и бензонитриле ($\epsilon_r = 25.2$) также использовали спектрофотометрический и кондуктометрический методы. В ацетонитриле результаты, полученные обоими методами, совпадают. Однако “спектроскопическое” значение K_{ass} авторы получали в результате обработки спектров поглощения растворов, состоящих из Et_4NPic и избытка LiClO_4 . В бензонитриле совпадение значений констант ассоциации несколько хуже. В этом растворителе Ходжо с сотр. спектрофотометрическим методом найдены не только константы образования ионных пар Li^+Pic^- , но и тройников $(\text{Li}^+)_2\text{Pic}^-$ [91].

Таблица 4.3

Зависимость коэффициентов экстинкции растворов *n*-Bu₄N⁺Pic⁻ от длины волны в смеси 25 % ацетона – 75 % *n*-БА при 25.0 °C

$c \times 10^5 / \text{M}$	1 серия				
	$E \times 10^{-3} / \text{M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для $\lambda / \text{нм}$				
	380	385	390	395	400
0.381	18.29	17.24	16.14	15.12	14.40
0.667	18.26	17.12	16.04	15.14	14.34
2.050	17.86	16.67	15.54	14.55	13.80
4.174	17.94	16.32	14.75	14.16	13.38
6.413	17.71	16.44	15.18	14.40	13.55
20.46	16.76	15.40	14.30	13.31	12.45
41.65	16.46	15.25	14.11	13.16	12.38
64.08	15.82	14.55	13.56	12.65	11.81

$c \times 10^5 / \text{M}$	2 серия				
	$E \times 10^{-3} / \text{M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для $\lambda / \text{нм}$				
	385	390	395	400	405
0.702	18.11	16.94	15.84	15.02	14.18
1.995	18.06	16.70	15.61	14.82	13.89
4.678	17.54	16.27	15.26	14.48	13.63
19.93	17.26	15.80	14.72	13.86	13.03
39.86	16.78	15.39	14.33	13.53	12.78
59.10	15.35	14.30	13.36	12.63	11.88
497.8	15.10	13.77	12.75	12.07	11.26

3 серия

$c \times 10^5 / \text{M}$	$E \times 10^{-3} / \text{M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для $\lambda / \text{нм}$				
	385	390	395	400	405
0.486	18.59	17.29	16.20	15.45	14.51
0.809	18.22	16.91	15.92	15.14	14.33
1.979	18.00	16.60	15.55	14.76	13.92
3.003	17.99	16.69	15.72	14.46	13.94
4.042	17.88	16.50	15.50	14.67	13.82
20.00	17.25	15.74	14.63	13.69	12.91
50.59	16.48	15.06	14.07	13.35	12.54

В нашем случае значение ε_r растворителя гораздо ниже ($\varepsilon_r = 9.07$), чем в 2-бутаноне ($\varepsilon_r = 18$), и влияние ионной атмосферы (или эффекты поля) на спектр пикрата может быть более существенным. Однако значения константы ассоциации $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$, полученные нами в смеси 25 % ацетона – 75 % $n\text{-BA}$ методами спектрофотометрии и кондуктометрии, практически совпадают: $K_{ass}^{cf} = (0.63\text{--}1.58) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ и $K_{ass}^{cond} = (0.93\text{--}1.07) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ (табл. 3.4 вариант Пб).

Для систем с низкими ДП ($\varepsilon_r < 10$) данные по электропроводности растворов представляются более подходящими для получения количественных результатов, несмотря на трудности в учете влияния электролита на ε_r растворителя и соответственно на коэффициенты активности [13] и на отклонение коэффициентов активности ионных пар от единицы [212].

4.4 Определение константы обмена между Bu_4NPic и NaDS в смеси 20 % 2-пропанола – 80 % толуола

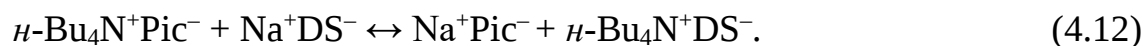
Как следует из наших данных, сильные спектральные эффекты, вызванные введением солей металлов в растворы $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в растворителях с низкими ДП, объясняют-

ся обменными реакциями между ассоциатом $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ и ассоциатом металла (рис. 4.9 – 4.13). Изучение таких равновесий может служить основой для количественной оценки равновесий солевого обмена. Поэтому мы попытались на примере равновесия между $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ и NaDS в растворителе с низким значением ϵ_r определить соответствующую константу обмена.

Согласно подходу Гордона, основанному на оценке кулоновских взаимодействий для сферических ионов [4, с. 530], в системе, содержащей большой и малый катионы, а также большой и малый анионы, большей устойчивостью характеризуются ассоциаты ионов близких размеров. Ион DS^- мы рассматривали как малый, имея в виду только ионную группировку, так как n -додецильный радикал во взаимодействии фактически не участвует. В качестве растворителя использовали выбранную ранее смесь 20 % 2-пропанола – 80 % толуола.

При таком ДП растворителя ($\epsilon_r = 3.59$) можно ожидать достаточно больших значений констант ассоциации $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$. Так, экстраполяция уравнения Мелвин-Хьюза (уравнение (1.56)) приводит к значению $\lg K_{\text{ass}} = 12.3$. Экстраполяция по зависимости (1.57) ведет также к высокому значению $\lg K_{\text{ass}} = 12.8$. Даже если полученные оценочные величины завышены, например, на три логарифмических единицы, то при концентрации $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ $c = 5 \times 10^{-5}$ М недиссоциированными будут 99.7 % соли, т.е. при спектрофотометрическом исследовании с диссоциацией соли можно не считаться вовсе.

Опираясь на полученные данные, мы предполагали, что в смеси $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ с NaDS в смешанном растворителе 2-пропанола с толуолом доминирующим является следующее равновесие:



Для определения концентрационного значения константы обмена между $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ и NaDS в указанном бинарном растворителе готовили исходные и рабочие растворы. Концентрацию $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ в рабочих растворах фиксировали $c = (5.1\text{--}5.9) \times 10^{-5}$ М, а концентрацию NaDS варьировали в пределах от 2.5×10^{-5} до 4.7×10^{-4} М. Спектральные кривые снимали в интервале длин волн от 350 до 415 нм с шагом в 5 нм. В

расчетах использовали только пять длин волн в диапазоне 365-385 нм. За спектр ионного ассоциата *n*-Bu₄NPic принимали спектр раствора, не содержащий NaDS, а за спектр ионного ассоциата NaPic – усредненный спектр растворов с концентрацией NaDS $c = 3.5 \times 10^{-4}$, 4.2×10^{-4} и 4.7×10^{-4} М, т.е. в условиях таких избытков NaDS, при которых спектр поглощения более уже не изменяется. Измерения проводили совместно с Е.М. Никифоровой.

Оптимальные условия для определения константы обмена подбирали на основании двух предварительных серий экспериментов. Полученные данные для шести значений общих концентраций *n*-Bu₄NPic и шести значений общих концентраций NaDS обрабатывали по уравнениям (4.13) и (4.14):

$$K_{обм} = \frac{c(Bu_4NPic) \times Q}{c(NaDS) \times (1 + Q^{-1}) - c(Bu_4NPic)}, \quad (4.13)$$

$$Q = \frac{E_{асс}(Bu_4NPic) - E}{E - E_{асс}(NaPic)}, \quad (4.14)$$

где E – значение коэффициента молярного поглощения *n*-Bu₄NPic в рабочем растворе. Спектральные кривые растворов (*n*-Bu₄NPic + NaDS) в смеси 20 % 2-пропанола – 80 % толуола приведены на рис. 4.20, а данные коэффициентов экстинкции в этих растворах сведены в табл. 4.4.

В конечном итоге получено значение $K_{обм} = 0.74 \pm 0.14$. По-видимому, процесс является доминирующим, хотя не исключено и образование обращенных мицелл NaDS в данном смешанном растворителе. В соответствии с представлениями Гордона [4], константа равновесия (4.12) должна быть меньше единицы, что не противоречит полученному нами значению $K_{обм}$. Лишь большой избыток NaDS обеспечивает полное превращение пикрата тетра-*n*-бутиламмония в пикрат натрия.

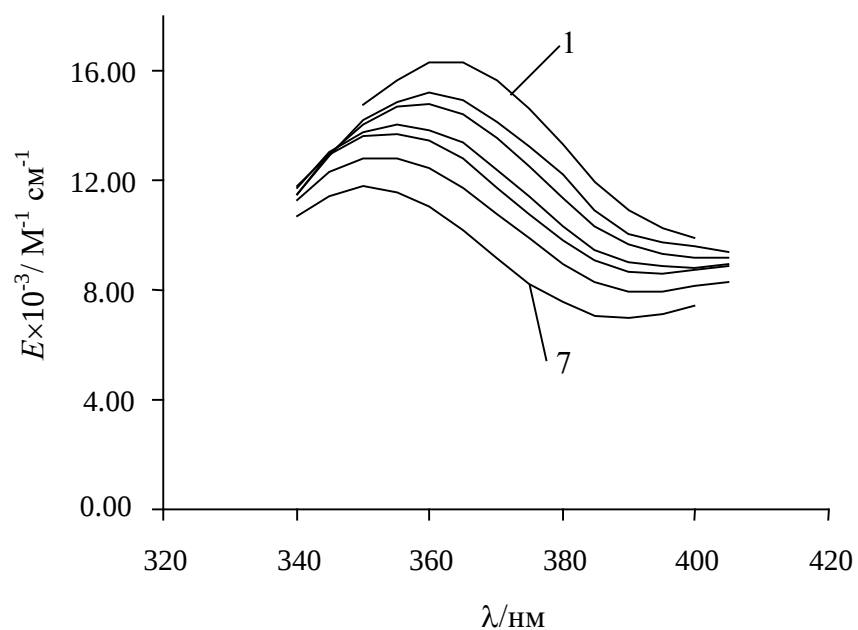


Рис. 4.20. Спектры поглощения растворов (*n*-Bu₄NPic + NaDS) в смеси 20 % 2-пропанола – 80 % толуола при определении константы обмена (25.0 °C): $c(n\text{-Bu}_4\text{NPic}) = (5.1\text{--}5.9) \times 10^{-5} \text{ M}$

1 – $c(\text{NaDS}) = 0$;

2 – $c(\text{NaDS}) = 2.5 \times 10^{-5} \text{ M}$;

3 – $c(\text{NaDS}) = 5.9 \times 10^{-5} \text{ M}$;

4 – $c(\text{NaDS}) = 9.7 \times 10^{-5} \text{ M}$;

5 – $c(\text{NaDS}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ M}$;

6 – $c(\text{NaDS}) = 2.2 \times 10^{-4} \text{ M}$;

7 – $c(\text{NaDS}) = 4.7 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Таблица 4.4

Зависимость коэффициентов экстинкции растворов (*n*-Bu₄NPic + NaDS) от длины волны в смеси 20 % 2-пропанола – 80 % толуола при 25.0 °C

$c \times 10^5 / \text{M}$		$E \times 10^{-3} / \text{M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для $\lambda / \text{нм}$				
<i>n</i> -Bu ₄ NPic	NaDS	365	370	375	380	385
5.97	0	16.34	15.56	14.75	13.11	11.79
5.89	2.45	14.97	14.17	13.27	12.27	10.92
5.39	4.00	14.45	13.58	12.56	11.39	10.36
5.75	9.71	13.38	12.38	11.43	10.37	9.48
5.91	14.7	12.80	11.74	10.79	9.86	9.09
5.63	21.7	11.70	10.81	9.92	8.97	8.31
6.72	47.0	10.20	9.19	8.22	7.56	7.08

4.5 Взаимодействие NPic с мицеллами ПАВ в воде

Соли органических ионов с длинными углеводородными радикалами ассоциируют в разбавленных водных растворах. Такие соединения получили название коллоидных дифильных поверхностно-активных веществ (ПАВ) благодаря своей способности изменять поверхностное натяжение растворителя и образовывать мицеллы. В зависимости от знака заряда гидрофильной части поверхностно-активного иона различают катионные ПАВ, анионные, неионогенные и амфолитные ПАВ. Строению, динамике и свойствам мицелл посвящено большое число работ [176, 213–215]. Схема строения сферической мицеллы в воде представлена на рис. 4.21.

Экспериментальное изучение мицеллярных растворов базируется на различных методиках в зависимости от специфики исследуемых сред. В то же время, красители являются универсальными реагентами для изучения свойств ультрамикрогетерогенных систем и поверхностей раздела фаз благодаря чувствительности своих спектральных и кислотно-основных свойств к природе микроокружения.

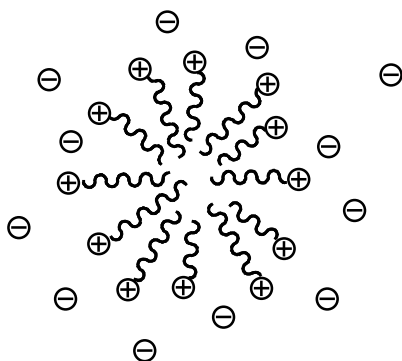


Рис. 4.21. Схематическое изображение сферической мицеллы катионного ПАВ.

В данной работе ставилась задача изучения возможности использования в качестве зонда пикриновой кислоты при исследовании растворов мицелл ПАВ. Пикраты тетраалкиламмония мало растворимы в воде, в отличие от хорошей растворимости НРіс. Из катионных ПАВ выбрали цетилтриметиламмоний бромид (СТАВr) и цетилпиридиний хлорид (СРCl), из анионных ПАВ – *n*-додецилсульфаты натрия (NaDS) и магния ($\text{Mg}(\text{DS})_2$) ввиду их широкого применения на практике. Измерения спектров НРіс во всех растворах ПАВ проводили при температуре 25 °С. Исключение составляли растворы, содержащие $\text{Mg}(\text{DS})_2$: в этом случае измеряли при 35.0 °С, т.к. точка Крафта для $\text{Mg}(\text{DS})_2$ составляет 31.5 °С.

При добавлении НРіс к мицеллярным растворам анионных ПАВ изменений в спектрах поглощения не наблюдалось (рис. 4.22). В растворах такого типа ПАВ связывание ионов Pіс^- возможно либо за счет гидрофобных взаимодействий, либо за счет взаимодействия с катионами металлов. При этом критерием связывания могут служить изменения в спектре поглощения ионов Pіс^- сравнительно со спектром в воде. Нельзя также забывать о возможном связывании и молекул НРіс, полоса поглощения которых смещена в УФ-область. Однако мы считаем, что вследствие полной диссоциации ($\text{p}K_{\text{diss}} = 0.82$ [129]) в нейтральном водном растворе (дистиллированная вода, рН 6–7) НРіс присутствует в основном в виде ионов Pіс^- [52, 109, 129, 131, 176, 187].

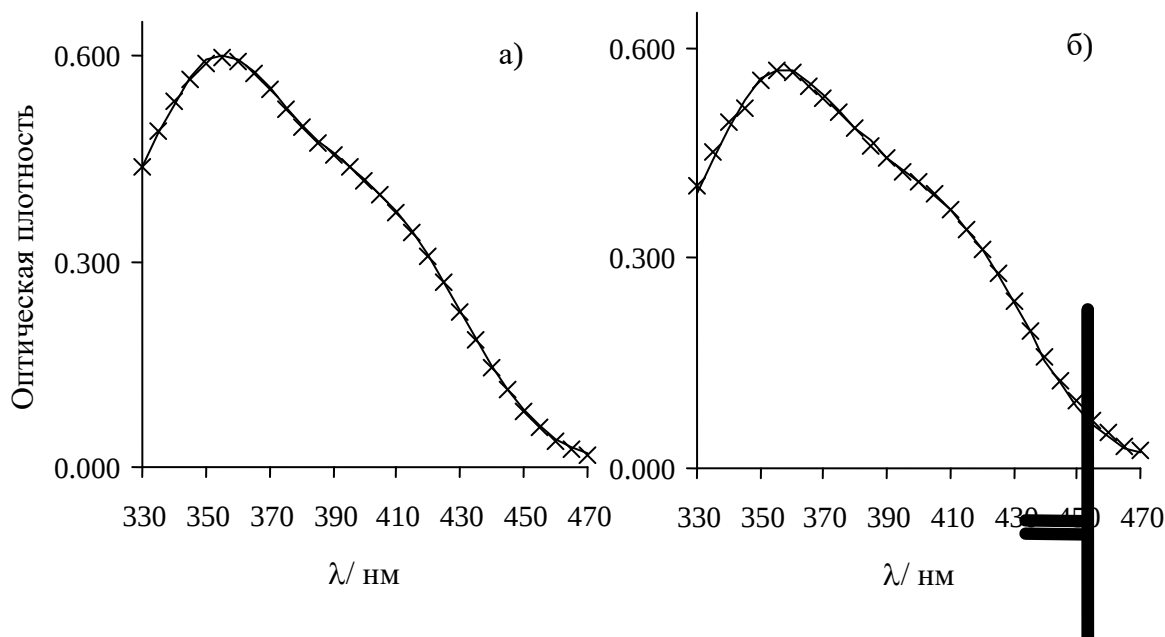


Рис. 4.22. Спектры поглощения HPic ($c = 4 \times 10^{-5}$ М в воде) в водных растворах анионных ПАВ:

- а) $\times$ – $c(\text{NaDS}) = 1 \times 10^{-2}$ М при 25.0 °С;
 б) $\times$ – $c(\text{Mg}(\text{DS})_2) = 5 \times 10^{-2}$ М при 35.0 °С.

В растворах катионных ПАВ возможно связывание ионов Pic^- положительно заряженной поверхностью мицелл. Вероятно, именно этот процесс вызывает наблюдаемые изменения в спектрах растворов мицелл СТАВr и СРСl при введении HPic – появление плеча (изгиба) в области 390-420 нм (рис. 4.23). В спектре водного раствора (HPic + СТАВr) в этой области появляется уже небольшой максимум поглощения (рис. 4.23а). Характер полученных нами спектров поглощения идентичен спектрам, полученных в работе [176] при исследовании взаимодействия HPic с СТАВr и СРВr в воде. Авторы в области концентраций ПАВ выше $c = 1.5 \times 10^{-3}$ М наблюдаемый спектр приписывают поглощению новых частиц – мицелл ПАВ, солюбилизировавшим малорастворимый осадок СТАPic или СРPic. Меньшие изменения в спектре раствора (HPic + СРВr), чем раствора (HPic + СТАВr), авторы объясняют разными размерами головных групп молекул ПАВ.

Внесение HPic в растворы не сферических мицелл, а анизометрических, так называемых, цилиндрических (раствор СТАВr с добавлением KBr) или “нитеподобных”

(раствор СТАBr с добавлением NaTos), приводит к двум перекрывающимся полосам поглощения в спектрах полученных растворов с максимумам в области 350-355 и 415-420 нм (рис. 4.23б).

Данные измерений спектров НРiс в мицеллярных растворах ПАВ сведены в табл. В.23 Приложения В.

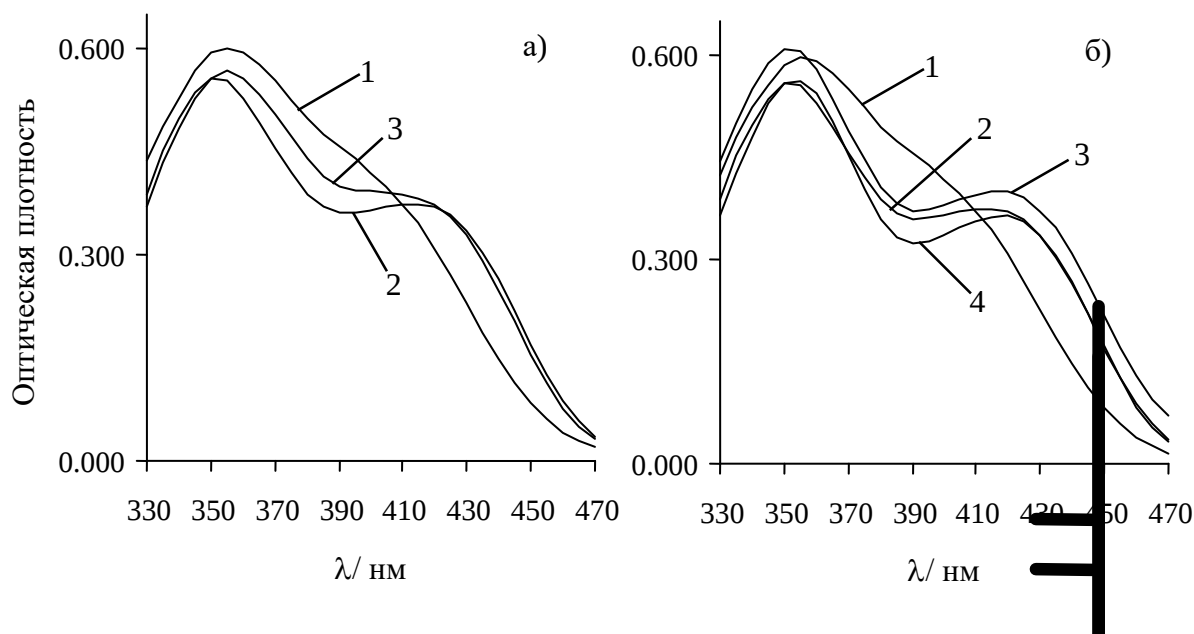


Рис. 4.23. Спектры поглощения НРiс ($c = 4 \times 10^{-5}$ М) в растворах катионных ПАВ:

а) 1 – без ПАВ;

2 – $c(\text{СТАBr}) = 1 \times 10^{-2}$ М;

3 – $c(\text{CРCl}) = 1 \times 10^{-2}$ М;

б) 1 – без ПАВ;

2 – $c(\text{СТАBr}) = 1 \times 10^{-2}$ М;

3 – $c(\text{СТАBr}) = 1 \times 10^{-2}$ М, $c(\text{KBr}) = 1$ М;

4 – $c(\text{СТАBr}) = 1 \times 10^{-2}$ М, $c(\text{NaTos}) = 8 \times 10^{-3}$ М.

Наблюдаемые нами спектры НРiс в мицеллярных растворах катионных ПАВ (рис. 4.23б) по форме напоминают спектры ассоциатов $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в *n*-БА (рис. 4.1)

или Na^+Pic^- в смесях 25 % ацетона – 75 % *n*-БА и 20 % 2-пропанола – 80 % толуола (рис. 4.9а, 4.10а).

Системы, содержащие краситель и ПАВ, широко используются в различных областях химии, как с целью модификации свойств красителей, так и для исследования поведения других организованных систем.

4.5.1 Определение константы связывания между HPic и мицеллами NaDS . Пикрат-ион часто применяют в качестве спектрофотометрического зонда при изучении переноса ионных ассоциатов катионов металлов и тетраалкиламмония из воды в органические растворители в виде комплексов с полиоксиэтиленовыми соединениями с открытой цепью или с краун-эфирами [25, 49, 51, 53, 216]. Поэтому важно знать характеристики равновесий, находящихся в растворах ПАВ с красителями, например, “кажущуюся” константу ионизации.

Кислотно-основные равновесия индикаторных красителей можно выразить общей схемой $\text{HR}^z \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{R}^{z-1}$. Для описания влияния мицелл ПАВ на этот процесс используют концепцию так называемой “кажущейся” константы ионизации K_a^a [213–214]. Эта величина определяется по стандартной спектрофотометрической методике [182, 217] с потенциометрическим контролем pH водной фазы, pH_w , таким же образом, как если бы индикатор HPic был введен в раствор, не содержащий ПАВ.

Показатель кажущейся константы pK_a^a выражается как

$$pK_a^a = pH_w + \lg \left[\frac{[\text{HR}_m^z]}{[\text{R}_m^{z-1}]} \right]_t = pH_w + \lg \frac{A_{R^{z-1}} - A}{A - A_{HR^z}} \quad (4.15)$$

где $A_{R^{z-1}}$ и A_{HR^z} – оптические плотности раствора HPic при данной длине волны в условиях полного превращения красителя в одну из граничных форм. Индекс t означает, что равновесные концентрации сопряженных форм индикатора в мицеллярной фазе относятся ко всему объему раствора. Величина pH_w рассчитывается по уравнению

$$pH_w = pH_{cm.} + \frac{\Delta DC_{cm.} - \Delta DC_i}{\Theta}, \quad (4.16)$$

где $\text{pH}_{\text{см.}}$ – значение pH стандартного буферного раствора,

$\text{ЭДС}_{\text{см.}}$ и ЭДС_i – электродвижущая сила цепи с переносом стандартного буферного раствора и рабочих растворов,

величина Θ – по формуле $\Theta = \frac{\text{ЭДС}_{\text{см.}}^1 - \text{ЭДС}_{\text{см.}}^2}{\text{pH}^1 - \text{pH}^2}$.

При этом влияние псевдофазы отражается в разности pK_a^a и pK_a^w , что и является критерием связывания свободных ионов поверхностью мицелл.

Для определения значения константы связывания между HPic и поверхностью мицелл NaDS готовили исходные и рабочие растворы. Концентрацию HPic в рабочих растворах фиксировали $c = 5.0 \times 10^{-5}$ М, а концентрацию NaDS – 5.0×10^{-2} М. Ионную силу в рабочих растворах поддерживали равной 0.05 М. Спектры предельно кислого и предельно щелочного растворов измеряли в интервале длин волн от 250 до 470 нм (рис. 4.24), а спектры остальных растворов от 340 до 370 нм с шагом 5 нм. Данные измерений оптической плотности и ЭДС рабочих растворов сведены в табл. В.24 Приложения В.

Для расчета выбирали три аналитические длины волны: 350, 355 и 360 нм и для каждого раствора усредняли значения pK_a^a . Однако полученные в конечном итоге результаты (табл. 4.5) свидетельствуют о том, что связывания между HPic и поверхностью мицелл NaDS не происходит.

Таблица 4.5

Значения кажущихся констант ионизации pK_a^a HPic ($c = 5.0 \times 10^{-5}$ М) в водных растворах NaDS ($c = 5.0 \times 10^{-2}$ М) при 25.0 °С

рН	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4
pK_a^a	0.49	0.54	0.54	0.43	0.69	0.73

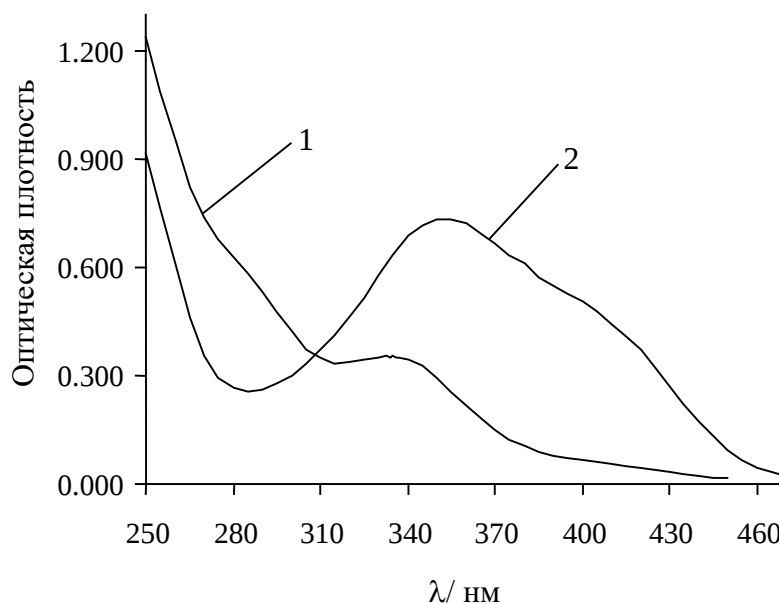


Рис. 4.24. Спектры поглощения HPic ($c = 5.0 \times 10^{-5}$ M) в мицеллярном растворе NaDS ($c = 5.0 \times 10^{-2}$ M) при 21 °C:

1 – предельно кислый раствор ($c(\text{HCl}) = 2$ M),

2 – предельно щелочной раствор (pH = 12).

Результаты раздела 4 опубликованы в работах [А 1, А 3, А 6, А 7, А 8, А 9, А 10, А 11].

4.6 Выводы по разделу 4

Вопреки распространенному мнению, спектры поглощения ассоциатов пикрат-ионов с тетраалкиламмониевыми катионами значительно отличаются от спектров поглощения свободных ионов. В изученных чистых и смешанных растворителях, а именно: 1-октаноле, *n*-БА, смесях ацетона с *n*-БА, *изо*-БА и *n*-гексаном, 2-пропанола с 1-октанолом, толуолом и *n*-БА в спектрах ассоциатов пикратов как тетраалкиламмония, так и *N*-цетилпиридиния в области 400-420 нм появляется изгиб (плечо).

В смеси 25 % (масс.) ацетона – 75 % *n*-БА разрешение спектров *n*-Bu₄NPic оказалось достаточным для оценки константы ассоциации K_{ass} . Значение $\lg K_{ass} = 4.0 \pm 0.2$ *n*-

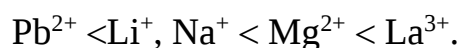
$\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$, полученное спектрофотометрическим методом, совпадает с кондуктометрическим значением $\lg K_{\text{асс}} = 4.00 \pm 0.03$.

3. Взаимодействие катионов металлов с ионом пикрата в органических растворителях (смесях ацетона с *n*-бутилацетатом, 2-пропанола с толуолом, в 1-бутаноле) приводит к смещению полосы поглощения на 20 и более нанометров, в области же 390-420 нм появляется второй максимум, характерный для ионных ассоциатов. Такая сильная кислота Льюиса, как ион тория (IV), полностью смещает полосу поглощения в коротковолновую область, напоминая спектр пикриновой кислоты. По степени воздействия на спектр пикрата катионы металлов можно расположить в следующие ряды:

в смеси 25 % (масс.) ацетона – 75 % *n*-БА



в смеси 20 % (масс.) 2-пропанола – 80 % толуола



4. В смеси 20 % 2-пропанола – 80 % толуола константа обмена $K_{\text{обм.}}$ между ассоциатами $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ и *n*-додецилсульфата натрия (*n*-DSNa) составляет $K_{\text{обм.}} = 0.74 \pm 0.14$. По-видимому, процесс солевого обмена является доминирующим.

5. Добавление ионов пикрата к мицеллярным растворам анионных ПАВ (*n*-DSNa, $(\text{DS})_2\text{Mg}$) не вызывает видимых изменений в спектре поглощения, напротив, введение пикрата в мицеллярные растворы катионных ПАВ приводит к появлению второго максимума поглощения, характерного для ионных ассоциатов. Связывания ионов пикрата с поверхностью мицелл *n*-DSNa не происходит.

РАЗДЕЛ 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ АССОЦИАЦИИ ИОНОВ ПИКРАТА И КАЛИЯ

*В данном разделе представлены электронные спектры поглощения пикрата калия в смесях ацетон – *n*-БА. В смеси 50 % (масс.) ацетона – 50 % *n*-БА определена константа ассоциации для $K\text{Pic}$ спектрофотометрическим и кондуктометрическим методами.*

Давно уже было известно, что при взаимодействии анионов пикратов с катионами металлов спектральные эффекты значительны и даже позволяют оценивать константы ассоциации [123, 125, 131–132, 147, 149]. Нами также был продемонстрирован целый ряд подобных эффектов как в апротонных, так и спиртовых средах (рис. 4.9–4.11, 4.13). В случае многозарядных катионов (Th^{4+}) спектр пикрата приближается к спектру пикриновой кислоты.

С другой стороны, нами было показано, что при взаимодействии ионов Pic^- и Bu_4N^+ в апротонном смешанном растворителе, состоящем из 25 % ацетона и 75 % *n*-БА, изменения в спектрах оказались достаточными для оценки константы ассоциации. Полученная из спектральных данных константа ассоциации *n*- Bu_4NPic в данном растворителе совпадает со значением, найденным кондуктометрическим методом.

Как уже упоминалось ранее (см. раздел 1), для пикратов щелочных металлов известны работы, в которых для нахождения констант ассоциации ионов этих солей в различных растворителях использовали либо один метод, либо одновременно несколько, например, спектрофотометрический и кондуктометрический [25, 91, 125, 131–132, 147–149]. Значения констант ассоциации, полученные двумя этими методами, могут как совпадать, так и различаться. Возможное объяснение заключается в том, что кондуктометрический метод дает константу равновесия между свободными ионами и ионными парами, а спектрофотометрический – в зависимости от особен-

ностей системы – позволяет отличить свободные ионы либо от всех типов ионных пар, либо только от контактных.

Для полноты картины представлялось необходимым определить константу ассоциации пикрата с катионом металла двумя методами в таком же или близком по составу растворителе. В качестве такого металла был выбран калий, так как в этом случае ассоциация отражается на спектре пикрата не намного сильнее, чем в случае тетра-*n*-бутиламмония. Для ионов Li^+ и даже Na^+ спектральные эффекты более выражены. Значения констант соответствующих ионных равновесий в различных растворителях определены многими исследователями [91, 125, 131, 132, 147, 149]. Диссоциация пикрата калия (KPic) ранее изучалась также в связи с исследованиями комплексообразования иона K^+ с краун-эффирами в неводных средах [24, 218].

Для определения константы ассоциации ($\text{K}^+ + \text{Pic}^- \rightleftharpoons \text{K}^+\text{Pic}^-$) была выбрана смесь ацетона с *n*-БА в той области значений ε_r , где есть основания предполагать практическое отсутствие ионных тройников, и в то же время ассоциация ионов достаточно проявляется в спектрах, что может быть зарегистрирована в удобном для точных измерений концентрационном диапазоне. Основой для выбора состава смешанного растворителя послужили данные, полученные ранее для *n*- Bu_4NPic в этой же системе. А именно, при массовой доле ацетона 25 и 40 % ($\varepsilon_r = 9.07$ и 10.97 соответственно) равновесие успешно удастся описать без привлечения модели ионных тройников (см. раздел 3). Также известно, что диссоциация пикратов щелочных металлов в неводных растворителях слабее, чем пикратов тетраалкиламмония [5, 114, 125, 127–128, 219]. Так, например, в ацетоне для *n*- Bu_4NPic авторами приводятся значения $\lg K_{\text{ass}}$ от 1.23 до 1.83 [114, 180, 128], а для KPic – 2.46 [180].

В итоге в качестве наиболее подходящей для исследования кондуктометрическим и спектрофотометрическим методами была выбрана смесь, состоящая из 50 % (масс.) ацетона и 50 % *n*-БА ($\varepsilon_r = 12.64$).

5.1 Кондуктометрическое изучение ионной ассоциации KPic

Данные по электропроводности растворов KPic в смеси 50 % ацетона – 50 % *n*-БА сведены в табл. Б.16 приложения Б, а на рис. 5.1 приведена фореограмма KPic в указанной смеси.

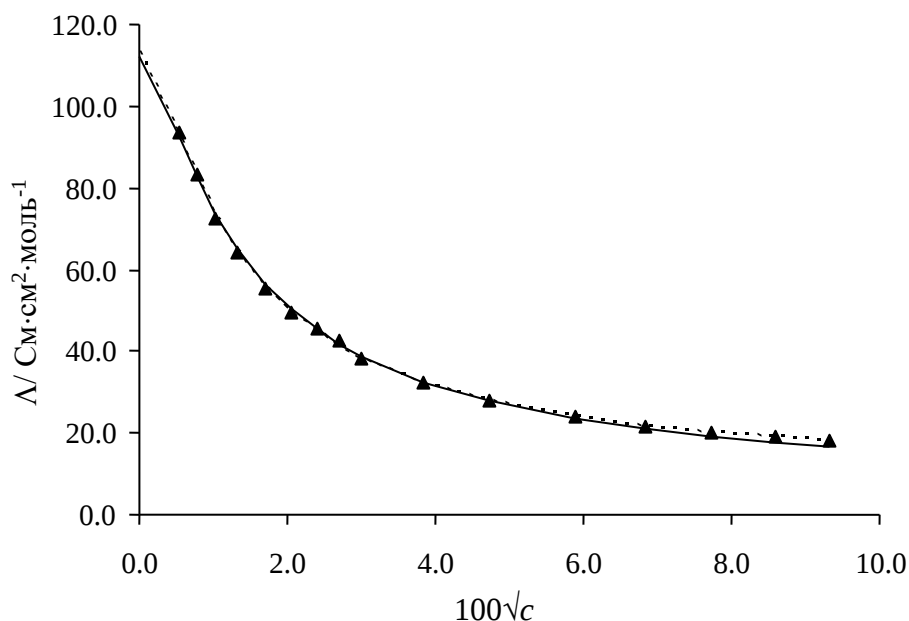


Рис. 5.1. Фореограмма KPic в смеси 50 % ацетона – 50 % *n*-БА:

▲ – экспериментальные данные;

— данные, рассчитанные по модели 1 – 1 ассоциации;

----- данные, рассчитанные с использованием модели тройников.

Обработку экспериментальных данных проводили, как описано выше (см. Раздел 3). На первом этапе расчет проводили в предположении образования только ионных пар (уравнение 1.2). Оптимизируемыми параметрами в этом случае были константа ассоциации K_{ass} , предельная молярная проводимость ионов Λ_0 и расстояние максимального сближения R (вариант IIа табл. 3.2). Также были проведены расчеты с поиском двух неизвестных параметров (K_{ass} и Λ_0), а R фиксировали, варьируя значение в пределах 0.8 – 1.6 нм. Последние расчеты показали, что значение параметра R

пренебрежимо мало влияет на значения K_{ass} и Λ_0 , и результат трехпараметрового расчета был принят как окончательный. Результаты этого и последующих расчетов сведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1

**Константы ассоциации и предельные молярные проводимости КРiс в смеси
50 % ацетона – 50 % *n*-БА при 25.0 °С**

Модель	R / нм	$\lg K_{ass}$	Λ_0 / См·см ² ·моль ⁻¹	$\lg K_T$	Λ_0^T / См·см ² ·моль ⁻¹
	0.8	3.88±0.04	112±3	—	—
1 – 1 Ассо- циация	0.96±0.2	3.88±0.04	112±3	—	—
	1.2	3.89±0.04	112±3	—	—
	1.6	3.88±0.04	112±3	—	—
Образование	0.75±0.4	3.91±0.02	113.7±1.5	1.8±0.2	80.5±2.5
тройников	0.96	3.92±0.02	113.6±1.5	1.7±0.2	78.8

На следующем этапе обработку повторяли с учетом возможного образования ионных тройников. К оптимизируемым параметрам добавили еще константу образования ионного тройника из иона и ионной пары (уравнение 1.3 и 1.4) и величину предельной молярной проводимости ионных тройников Λ_0^T . Следует заметить, что в данном случае удалось провести такой одновременный расчет пяти неизвестных параметров, хотя это является, скорее исключением, чем правилом. Для снижения числа оптимизируемых параметров, как и ранее, мы ввели ограничения: величину предельной молярной проводимости тройников принимали равной $\Lambda_0^T = 0.693\Lambda_0$ [91–93], а параметр R – тому же значению, что и при расчете без тройников, т.е. $R = 0.96$ нм. Результаты расчетов при обоих подходах хорошо согласуются.

Из полученных результатов можно заключить, что, с одной стороны, наблюдается существенное улучшение в конечных результатах после учета образования ионных тройников при обработке экспериментальных данных. С другой стороны, содержание ионных тройников в растворах весьма невелико, и расчетные значения K_{ass} и Λ_0

совпадают в пределах погрешности как при учете образования тройников, так и без последнего. Например, при максимальной для спектрофотометрического эксперимента концентрации $c = 7.5 \times 10^{-4}$ М содержание тройников не превышает 1%. Если провести расчеты только до этой концентрации, то привлечение гипотезы ионных тройников приводит к неудовлетворительным погрешностям, а для модели 1 – 1 ассоциации результаты (K_{ass} и Λ_0) абсолютно идентичны таковым, полученным во всем концентрационном интервале с использованием модели, учитывающей также и наличие ионных тройников.

Нами были собраны некоторые значения $\lg K_{ass}$ и Λ_0 для КРіс, полученные кондуктометрическим методом разными авторами в растворителях с различной склонностью сольватировать катион (табл. А.25 Приложения А), а затем по этим данным построена зависимость $\lg K_{ass} = f(\varepsilon_r^{-1})$ (рис.5.2). Отчетливой закономерности не наблюдается. Значения $\lg K_{ass}$, полученные авторами в работе [220], приведены только в табл. А.25 Приложения А из-за сомнений в их достоверности (см. ниже).

В кетонах кондуктометрические данные для КРіс указывают на монотонное возрастание значения $\lg K_{ass}$ со снижением ε_r : $\lg K_{ass} = 2.46\text{--}2.54$ [24, 180] в ацетоне ($\varepsilon_r = 20.56$); $3.37\text{--}3.79$ [149, 220] в 2-бутаноне ($\varepsilon_r = 18.01$); в 4-метил-2-пентаноне (метилизобутилкетон) 4.42 [221] ($\varepsilon_r = 12.92$). Таким образом, найденное нами при помощи кондуктометрии значение 3.89 в исследуемой смеси ацетона с БА ($\varepsilon_r = 12.64$) хотя и следует общей тенденции, но все же заметно ниже значения, опубликованного Жиллярмом и Кольтгофом [221] для практически изодиэлектрического растворителя. Однако недавно было показано [222], что значение $\lg K_{ass}$ *n*-Bu₄NPіс в 4-метил-2-пентаноне в работе [221], по-видимому, завышено на $0.2\text{--}0.3$ единицы.

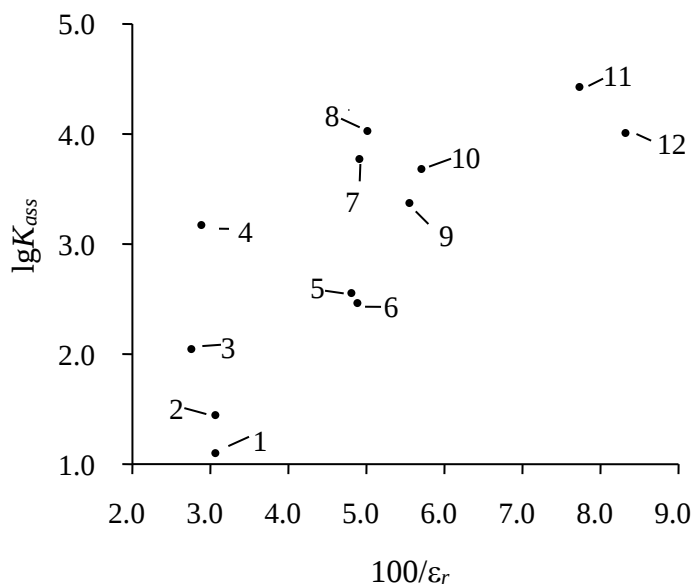


Рис. 5.2. Зависимость $\lg K_{ass}$ КРіс от $100/\epsilon_r$ в индивидуальных растворителях по литературным данным (табл. А.25):

- 1, 2 – метанол;
- 3 – ацетонитрил;
- 4 – нитробензол;
- 5, 6 – ацетон;
- 7, 8 – 2-пропанол;
- 9 – 2-бутанон;
- 10 – 1-бутанол;
- 11 – метилизобутилкетон;
- 12 – пиридин.

5.2 Спектрофотометрическое изучение ионной ассоциации КРіс

Предварительно в смесях ацетон – *n*-БА в диапазоне массовых долей кетона от 25 до 60 % проводили измерения электронных спектров поглощения КРіс при варьировании как состава растворителя, так и концентрации электролита (рис. 5.3а, 5.3б на примере смеси 30 % ацетона – 70 % *n*-БА). Полученные результаты подтверждают литературные данные [24, 220] о различии спектров ионных ассоциатов K^+Pic^- и

свободных ионов Pic^- . Все изменения в спектрах аналогичны эффектам, зарегистрированным в случае $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ и Et_4NPic (рис. 4.2, 4.6), но носят несколько более выраженный характер. Данные измерений спектров сведены в табл. В.25 – В.27 Приложения В.

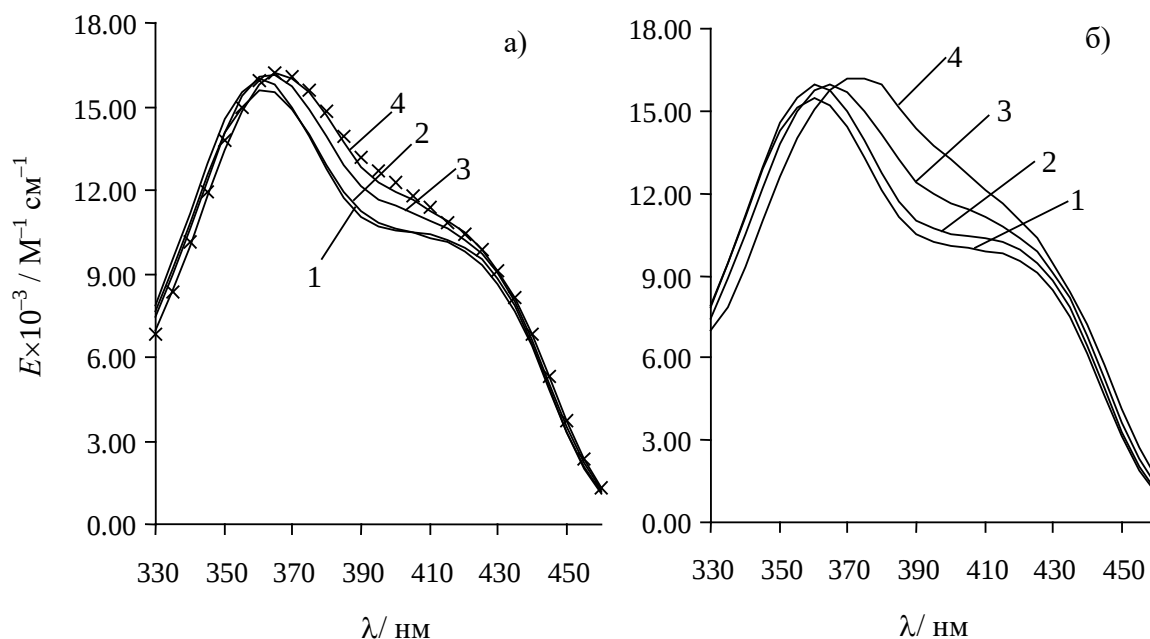


Рис. 5.3. Спектры поглощения KPic в смесях ацетон – $n\text{-BA}$ при 19-20 °С:

а) $c = 5.5 \times 10^{-4} \text{ M}$: 1 – 30 % (масс.) ацетона;

2 – 35 %;

3 – 40 %;

4 – 45 %;

× – 50 %;

б) в смеси 30 % ацетона – 70 % $n\text{-BA}$: 1 – $c = 7.2 \times 10^{-4} \text{ M}$;

2 – $c = 5.1 \times 10^{-4} \text{ M}$;

3 – $c = 5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$;

4 – $c = 5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Методика спектрофотометрического определения константы ассоциации была такая же, как и для $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ (см. раздел 4). Из возможных равновесий учитывалось толь-

ко образование ионных пар, т.к. кондуктометрические данные показали, что данное равновесие является преобладающим. Для вычисления термодинамической константы диссоциации использовали уравнение (4.10).

Электронные спектры поглощения рабочих растворов KPic измеряли при выбранных четырех длинах волн: 385, 390, 395 и 400 нм в интервале концентраций от $c = 5.30 \times 10^{-6}$ до $c = 7.36 \times 10^{-4}$ М при 25 °С. Готовили четыре различные экспериментальные серии, из которых две носят предварительный характер. Обработку результатов измерений остальных двух серий проводили, минимизируя сумму квадратов отклонений рассчитанных значений коэффициентов молярного поглощения (E) от экспериментальных при выбранной длине волны. Расчетные значения E при данной концентрации c получали, используя зависимость (4.11). В качестве коэффициентов молярного поглощения ионов Pic⁻ (E_{pic}) использовали значения для *n*-Bu₄NPic, измеренные при $c = (3.60-3.67) \times 10^{-5}$ М, поскольку для этой соли в данном смешанном растворителе $\lg K_{ass} = 3.0$ и $\alpha = 98\%$ (при $c = 4 \times 10^{-5}$ М).

Оптимизируемыми параметрами являются значения $\lg K_{ass}$ и коэффициентов молярного поглощения ионных пар K⁺Pic⁻ (E_{ass}) пикрата калия. Результаты измерений и расчетов представлены в табл. 5.2, пример аппроксимации представлен на рис. 5.4. Полученные значения $\lg K_{ass}$ находятся в пределах 4.17–4.25. Однако оценки погрешности аппроксимации дают интервальное значение $\lg K_{ass} = 4.2 \pm 0.3$. При этом различие E_{pic} и E_{ass} больше, чем в случае *n*-Bu₄NPic, что согласуется с представлением о более сильном взаимодействии иона Pic⁻ с ионом K⁺ по сравнению с большим органическим катионом.

Таким образом, константы ассоциации, полученные двумя методами, в целом (в пределах погрешности) согласуются между собой.

Джилкерсон с сотр. [125, 148] при изучении поведения пикратов лития и натрия в 2-пропанолу двумя методами получили практически одинаковые значения констант ассоциации: для NaPic кондуктометрическим методом $\lg K_{ass} = 3.65$, спектрофотометрическим – 3.63; для LiPic – 3.75 и 3.73 соответственно. Хотя ранее при исследо-

вании этих же и некоторых других пикратов в 2-бутаноне ими были получены хуже совпадающие значения констант ассоциации [147, 149].

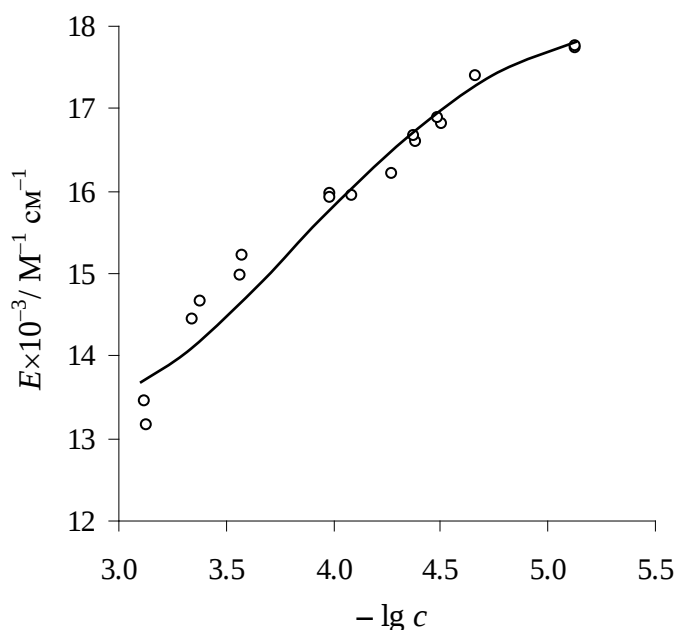


Рис. 5.4. Аппроксимация экспериментальной зависимости коэффициентов молярного поглощения растворов KPic при 385 нм от $\lg c$ электролита.

Нами были обработаны спектрофотометрические данные Джилькерсона и сотр. для NaPic с использованием приведенного выше алгоритма как в 2-пропанолe [125], так и 2-бутаноне [147]. Совпадение результатов было в пределах 0.01–0.04 единиц. Более значительными были расхождения средних значений в случае пикрата цезия в 2-бутаноне [147] ($\lg K_{\text{ass}} = 2.6$ против 2.9 у Джилькерсона), что можно объяснить гораздо худшим разрешением полос поглощения пикрата и ионного ассоциата Cs^+Pic^- . В недавней работе [220] Эль-Доссоки для NaPic и KPic в 2-бутаноне опубликованы практически совпадающие значения $\lg K_{\text{ass}}$, найденные спектрофотометрическим и кондуктометрическими методами: 4.07 и 3.94 для NaPic и 3.93 и 3.79 для KPic. Автор резюмирует, что константа ассоциации, найденная методом спектрофотометрии, выше, чем рассчитанная из кондуктометрических данных. Однако, во-первых, превышение составляет всего лишь 0.12 логарифмических единиц с неопределенностью в K_{ass} около 5 % [220].

Таблица 5.2

Зависимость коэффициентов молярного поглощения растворов КРіс от длины волны в смеси 50 % ацетона – 50 % БА при 25.0 °С

$c \times 10^5 / \text{M}$	$E \times 10^{-3} / \text{M}^{-1} \text{ см}^{-1}$ для $\lambda / \text{нм}$			
	385	390	395	400
0.744	17.75	16.58	15.64	14.83
2.188	17.40	16.24	15.19	14.56
3.152	16.82	15.88	14.91	14.23
3.282	16.88	15.66	14.86	14.22
4.127	16.61	15.50	14.66	14.00
4.203	16.66	15.58	14.65	14.06
5.330	16.20	14.64	14.39	13.71
8.254	15.94	14.87	14.28	13.63
10.318	15.96	14.97	14.18	13.57
10.421	15.92	15.17	14.38	13.65
26.427	15.21	14.25	13.53	13.06
27.347	14.98	14.00	13.40	12.93
41.536	14.66	13.78	13.12	12.68
45.378	14.44	13.58	12.99	12.57
73.612	13.15	12.36	11.86	11.54
75.149	13.45	12.71	12.22	11.91
$E_{pic} \times 10^{-3} / \text{M}^{-1} \text{ см}^{-1}$	18.70	17.50	16.31	15.57
$E_{ass} \times 10^{-3} / \text{M}^{-1} \text{ см}^{-1}$	11.6	10.9	10.8	10.7
$\lg K_{ass}$	4.20	4.17	4.18	4.25

Во-вторых, Джилькерсон и Кендрик [149] в том же растворителе кондуктометрическим методом получили для КРіс более низкое значение $\lg K_{ass} = 3.37$. В-третьих, достоверность приведенных в [220] экспериментальных данных вызывает сомнение. Приведенные данные молярной проводимости растворов КРіс выше предельной за-

висимости по теории Дебая-Хюкеля-Онзагера, т.е. экспериментальная кривая расположена ниже, чем кривая по уравнению электропроводности Онзагера (1.25) для полностью диссоциированных электролитов (рис. 5.5).

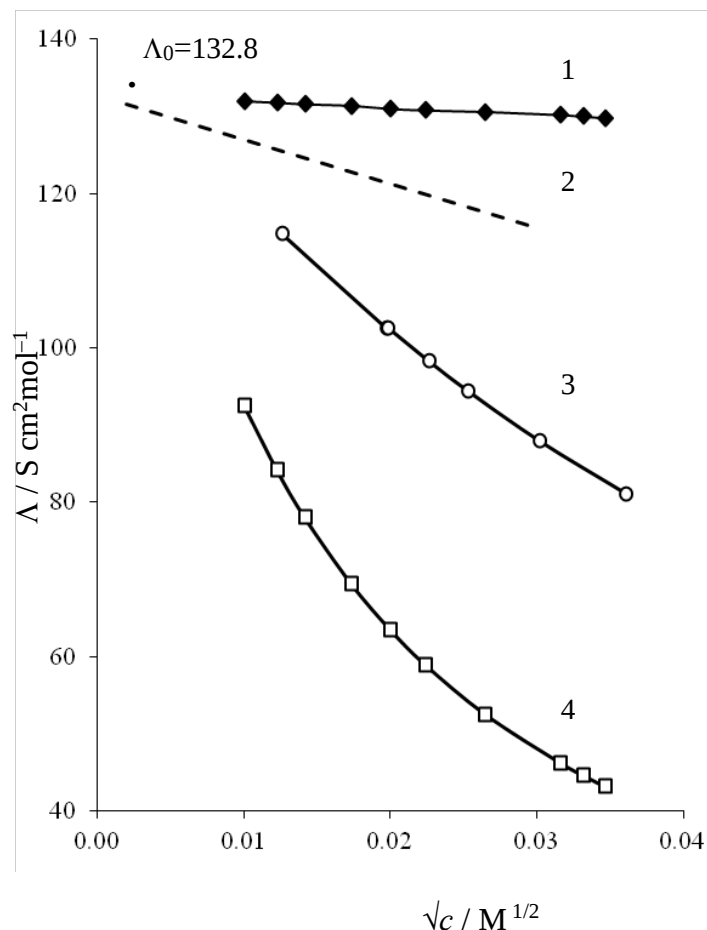


Рис.5.5. Фореограмма КРіс в 2-бутаноне:

- 1 – экспериментальные данные [220];
- 2 – кривая по уравнению электропроводности Онзагера (1.25);
- 3 – экспериментальные данные, приведенные в [149];
- 4 – молярная электропроводность, рассчитанная по уравнению Ли-Уитона и значений K_{ass} и Λ_0 , приведенных в [220].

Нами была рассчитана возможная экспериментальная фореограмма с использованием уравнения Ли-Уитона и значений $K_{ass} = 6.21 \times 10^3 M^{-1}$ и $\Lambda_0 = 132.82 \text{ См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$, приведенных автором [220] (рис. 5.5). На том же самом рисунке показаны данные Джилькерсона и Кендрик [149]. И как наглядно демонстрирует рис. 5.5, данные, опубликованные в работе [220], вызывают сомнения в их достоверности.

В настоящее время данные взаимодействия аниона Pic^- с однозарядными катионами металлов не дают никаких доказательств систематических различий между значениями констант ассоциации, определяемых методами кондуктометрии и спектрофотометрии.

Результаты раздела 5 опубликованы в работах [А 4, А 6].

5.3 Выводы по разделу 5

Для пикрата калия в смеси 50 % (масс.) ацетона – 50 % *n*-БА ($\epsilon_r = 12.64$) кондуктометрические данные можно успешно описать, используя только модель 1 – 1-ассоциации. Содержание ионных тройников в растворах весьма невелико, и расчетные значения K_{ass} и Λ_0 совпадают в пределах погрешности как при учете образования тройников, так и без последнего.

Константы ассоциации ионов пикрата и калия в смеси 50 % (мас.) ацетона – 50 % *n*-БА, полученные спектрофотометрическим и кондуктометрическим методами, в целом согласуются между собой (в пределах погрешности), хотя неопределенность константы, найденной спектрофотометрически, заметно больше.

Полученные значения коэффициентов молярного поглощения ионных ассоциатов *n*- $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ и K^+Pic^- в изученном растворителе различаются, что согласуется с представлением о более сильном взаимодействии иона пикрата с ионом металла.

ВЫВОДЫ

С использованием кондуктометрического и спектрофотометрического методов развит подход к моделированию ионных равновесий ионофоров в апротонных средах со средней и низкой относительной диэлектрической проницаемостью (ε_r) на примере пикрата тетра-*n*-бутиламмония и других пикратов, для которых специфические взаимодействия сведены к минимуму. Применение бинарных смесей с плавно изменяющимся значением ε_r , а также изовязкостных растворителей позволило разработать методологию построения модели равновесий, совместив подход Ходжо с уравнением Ли–Уитона для обработки кондуктометрических данных.

На примере пикрата тетра-*n*-бутиламмония в системах ацетон–*n*-бутилацетат и ацетон – *n*-гексан в интервале ε_r от 20.56 до 5.10 и концентраций от 0.3×10^{-4} до 7.8×10^{-2} М реализована модель описания ионных равновесий, которая позволяет даже при отсутствии минимума на фореограмме в растворителях с $\varepsilon_r \leq 7$ обнаруживать образование не только ионных пар, но и ионных тройников. Согласно предложенной модели, образование тройников становится заметным при концентрациях бóльших, чем это предсказывается по критерию Фуосса.

Варьирование состава смешанного растворителя указывает на снижение произведения Вальдена при $\varepsilon_r < 7$. Еще нагляднее это демонстрирует зависимость предельной молярной электропроводности электролита (Λ_0) от ε_r в бинарной смеси растворителей с близкими значениями вязкости. Таким образом доказывается неправомерность использования правила Вальдена в растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью.

Предложен и апробирован способ дополнительной проверки правильности значения константы 1 – 1-ассоциации, рассчитанного при низких значениях ε_r совместно с другими параметрами (Λ_0 , константы образования тройников и квадруполей). Этот способ заключается в экстраполяции в пределах бинарной системы растворителей зависимости $\lg K_{\text{ass}} = f(\varepsilon_r^{-1})$, линейной в области доминирования данного равновесия, к низким значениям ε_r .

Фореограммы пикратов других катионов (тетраэтил- и цетилтриметиламмония, а также *N*-цетилпиридиния) уже при $\varepsilon_r = 8.8$ описываются практически одинаково успешно как с учетом ионных тройников, так и без них.

Смещение полосы поглощения иона пикрата в органических растворителях (смесях ацетона с *n*-бутилацетатом, 2-пропанола с толуолом, в *n*-бутаноле) под действием катионов металлов, особенно многозарядных, составляет 20 и более нанометров, причем появляется второй максимум, характерный для ионных ассоциатов. При взаимодействии же с такой сильной кислотой Льюиса, как ион тория (IV), полоса поглощения полностью смещается в коротковолновую область, напоминая спектр пикриновой кислоты.

При условии достаточного разрешения полос поглощения ионов и ионных ассоциатов наблюдается согласованность значений K_{ass} , полученных при помощи спектрофотометрии как для пикрата тетра-*n*-бутиламмония в смеси 25 масс. % ацетона – 75 масс. % *n*-бутилацетата ($\varepsilon_r = 9.07$), так и для пикрата калия в смеси 50 масс. % ацетона – 50 масс. % *n*-бутилацетата ($\varepsilon_r = 12.54$), со значениями, найденными кондуктометрическим методом.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Ионы и ионные пары в органических реакциях: пер. с англ. / под ред. И.П. Белецкой. – М.: Мир, 1975. – 424 с.
- Мищенко К.П. Вопросы термодинамики и строение водных и неводных растворов электролитов / К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий. – Л.: Химия, 1968. – 351 с.
- Робинсон Р.А. Растворы электролитов: пер. с англ. / Р.А. Робинсон, Р. Стокс. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 646 с.
- Органическая химия растворов электролитов: пер с англ. / [Дж. Гордон, М.Г. Гольдфельд, А.А. Соловьянов, И.П. Белецкая]. – М.: Мир, 1979 – 712 с.
- Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю.Я. Фиалков – Л.: Химия, 1990. – 239 с.
- Измайлов Н. А. Электрохимия растворов: учеб. пособие для ВУЗов / Н.А. Измайлов. – Харьков: изд-во ХГУ, 1959. – 958 с.
- Взаимодействие хромофоров в разнородных ассоциатах катионного и анионного полиметиновых красителей в воде / А.А. Ищенко, Н.А. Деревянко, С.В. Попов [и др.] // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1997. – №5. – С. 950-955.
- Баскакова А.Ф. Изучение ионной ассоциации солей полинитроалканов в растворах: автореф. дисс. на соискание степени канд. хим. наук: спец. 0.72 “Органическая химия” / А.Ф. Баскакова. – М., 1970. – 25с.
- Кудрявцева И.В. Термодинамика и строение водных растворов нитрата тетрабутиламмония и некоторые сопоставления с его растворами в метаноле: автореф. дисс. на соискание степени канд. хим. наук: спец. 073 “Физическая химия” / И.В. Кудрявцева. – Ленинград, 1970. – 27 с.
- Соловьев С.Н. Термодинамические характеристики ионной ассоциации и закономерности в сольватации электролитов в водных, неводных и смешанных растворах по калориметрическим данным: автореф. дисс. на соискание степени док. хим. наук: спец. 02.00.01 “Неорганическая химия”, 02.00.04 “Физическая химия”./ С.Н. Соловьев. – Москва, 1996. – 32 с.

Kay R.L. The effect of solvent structure on the mobility of symmetrical ions in aqueous solution / R.L. Kay, D.F. Evans // J. Phys. Chem. – 1966. – V. 70, №7. – P. 2325-2335.

Мищенко К.П. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. IV. Термодинамика и строение концентрированных растворов роданистого тетрабутиламмония в бензоле по данным тензиметрических измерений / К.П. Мищенко, Г.М. Полторацкий // Ж. структ. химии. – 1964. – Т. 5, №1. – С. 23-29.

Сухотин А.М. Вопросы теории растворов электролитов в средах с низкой диэлектрической проницаемостью / А.М. Сухотин. – Л.: ГХИ, 1959. – 95 с.

Сухотин А.М. Об особенностях изотерм электропроводности 1-1-валентных солей в растворах с низкой диэлектрической проницаемостью / А.М. Сухотин, Е.М. Рыжков // Ж. физ. химии. – 1960. – Т. 34, №4. – С. 762-767.

Abbott A. Electrochemistry in media of low dielectric constant / A. Abbott // Chem. Soc. Rev. – 1993. – V. 22, №6. – P. 435-440.

Демлов Э. Межфазный катализ / Э. Демлов, З. Демлов – М.: Мир, 1987. – 485 с.

Семенченко В.К. Физическая теория растворов / В.К. Семенченко. – М.: Гостехтеориздат, 1941. – 344 с.

Salt effects and ion-pairs in solvolysis / S. Winstein, E. Clippinger, A.N. Fainberg, G. C. Robinson. // J. Am. Chem. Soc. – 1954. – V. 76, №9. – P. 2597-2596.

Шварц М. Ионы и ионные пары / М. Шварц // Успехи химии. – 1970. – Т. 39, №7. – С. 1260-1275.

Шварц М. Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона: пер. с англ. / М. Шварц. – М.: Мир, 1971. – 669 с.

Sadek H. Electrolyte-solvent interaction. VI. Tetrabutylammonium bromide in nitrobenzene-carbon tetrachloride mixtures / H. Sadek, R.M. Fuoss // J. Amer. Chem. Soc. – 1954. – V. 76, №23. – P. 5905-5909.

Grunwald E. Interpretation of data obtained in nonaqueous media / E. Grunwald // Anal. Chem. – 1954. – V. 26, №11. – P. 1696-1701.

Смид И. Структура сольватированных ионных пар / И. Смид // Успехи химии. – 1973. – Т. 62, №5. – С. 799-826.

Chantooni M.K. Transfer activity coefficients between some dipolar aprotic solvents and alcohols of salts composed of various anions and potassium complexed with bis(4,4'(5')-t-butylbenzo)-18-crown-6 / M.K. Chantooni, J.M. Kolthoff, G. Roland // *Aust. J. Chem.* – 1983. – V. 36, №9 – P. 1753-1765.

Electronic spectra of ion pairs of picrate ion with alkali-metal polyether complexes in non-aqueous solvent / K. Sawada, F. Chigira, K. Satoh, T. Komatsuzaki // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1997. – V. 93, №10. – P. 1903-1908.

Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений: тезисы докл. XIII Всесоюзного чугуевского совещания. // Всесоюз. хим. общество им. Д.И.Менделеева, ин-т общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова. – М.: Наука, 1978. – С.250.

Chan L.L. Complexation of lithium, sodium, and potassium carbanion pairs with polyglycol dimethyl ethers (glymes). Effect of chain length and temperature / L.L. Chan, K.H. Wong, J. Smid // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1970. – V. 92, №7. – P. 1955-1963.

Boche G. Penetrated ion pairs: a new form of ion pair / G. Boche // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* – 1992. – V. 31, №6. – P. 731-732.

Проникнутые ионные пары: влияние противоионов на дезактивацию красителей / А.К. Зайцев, Г.Б. Шустер, Ю.А. Сломинский, А.И. Толмачев // *Хим. физика.* – 1994. – Т. 13, №6. – С. 74-82.

Penetrated ion pairs: photochemistry of cyanine dyes within organic borates / X. Yang, A. Zaitsev, B. Sauerwein [et al.] // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1992. – V. 114, №2. – P. 793-795.

Koska N.A. Penetrated ion pairs: structure and properties of (N,N'-dimethyl)dimethylindocarbocianine tetrakis(phenylethynyl)borate in solution and the Solid State / N.A. Koska, S.R. Wilson, G.B. Schuster // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1993. – V. 115, №24. – P. 11628-11629.

Фролов Ю.Г. Влияние внутримолекулярной водородной связи на сольватацию солей аминов / Ю.Г. Фролов, В.В. Сергиевский, Т.В. Уварова // *Тр. МХТУ им. Менделеева.* – 1966. – Вып. 51. – С. 201-205.

Майрановский С.Г. Свойства растворов тетразамещенных солей аммония. Их влияние на электродные процессы / Электросинтез и биоэлектрохимия. Сер.: Прогресс электрохимии органических соединений. – М.: Наука. – 1975. – 341 с.

Fuoss R.M. Properties of electrolytic solutions. IX. Conductance of some salts in benzene / R.M. Fuoss, Ch.A. Kraus // J. Amer. Chem. Soc. – 1933. – V. 55, №9. – P. 3614-3620.

Kraus Ch.A. Properties of electrolytic solutions. I. Conductance as influenced by the dielectric constant of the solvent medium / Ch.A. Kraus, R.M. Fuoss // J. Amer. Chem. Soc. – 1933. – V. 55, №1. – P. 21-36.

Fuoss R.M. Properties of electrolytic solutions. III. The dissociation constant / R.M. Fuoss, Ch.A. Kraus // J. Amer. Chem. Soc. – 1933. – V. 55, №3. – P. 1019-1028.

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. – V.11, №11. – P. 3243 – 3254.

Regis A. Ir study solutions of lithium trifluoroacetate in non-aqueous solvents. Structure of ion pairs and triple ions / A. Regis, J. Corset // Chem. Phys. Letters. – 1975. – V. 32, №3. – P. 462-465.

Перелыгин И.С. Исследование ассоциации и сольватации ионов в растворах перхлоратов и тиоционатов щелочных и щелочноземельных элементов в этилацетате методом инфракрасных спектров поглощения / И.С. Перелыгин, М.А. Климчук, А.А. Валеева // Ж. физ. химии. – 1984. – Т. 58, №9. – С. 2208-2211.

Талалаева Т.В. Тройные комплексы метиллития / Т.В. Талалаева, А.Н. Родионов, К.А. Кочешков // Доклады АН СССР. – 1961. – Т. 140, №4. – С. 847-850.

Лупи А. Солевые эффекты в органической и металлоорганической химии: пер. с франц. / А. Лупи, Б. Чубар – М.: Мир, 1991. – 376 с.

Tetrameric cubic structures of two solvated lithium enolates / R.Amstutz, W.B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz // Helv. Chim. Acta. Suisse. – 1981. – V. 64, №8. – P. 2617-2622.

Wen J.Q. Structure and dynamic behavior of the lithium enolate of acetaldehyde in solution / J.Q. Wen, J.B. Grutzner // J. Org. Chem. – 1986. – V. 51, №22. – P. 4220-4224.

Interaction of alkyllithium compounds with base. Complex formation between ethyllithium and triethylamine in benzene / T.L. Brown, R.L. Gerteis, D.A. Bofns, J.A. Ladd // J. Am. Chem. Soc. – 1964. – V. 86, №11. – P. 2135-2141.

Jackman L.M. The role of lithium salts in controlling the regiochemistry of the alkylation of a lithium enolate in a weakly polar aprotic solvent / L.M. Jackman, T.S. Dune // J. Am. Chem. Soc. – 1985. – V. 107, №9. – P. 2805-2106.

Copenhafer D.T. Properties of electrolytic solutions. LIII. Molecular weight of salts in benzene by the cryoscopic method / D.T. Copenhafer, Ch.A. Kraus // J. Amer. Chem. Soc. – 1951. – V. 73, №10. – P. 4557-4561.

Strong L.E. Properties of electrolytic solutions. XLV. Conductance of some salts in benzene at higher concentrations / L.E. Strong, Ch.A. Kraus // J. Amer. Chem. Soc. – 1950. – V. 72, №1. – P. 166-171.

Kertes A.S. Aggregation of alkylammonium tetrahaloferrates in benzene / A.S. Kertes, O. Levy, G. Markovits // J. Phys. Chem. – 1970. – V. 74, №20. – P. 3568-3571.

Takeda Y. Thermodynamic study on solvent extraction of 18-crown-6-alkali metal ion complexes and tetraalkylammonium ions with picrate anions into benzene / Y. Takeda, Y. Matsumoto // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1987. – V. 60, №7. – P. 2313-2317.

Пилипенко А.Т. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии / А.Т. Пилипенко, М. М. Тананайко. – М.: Химия, 1983. – 222 с.

Partition and complex formation of alkali metal ion with long chain poly(oxyethylene) derivatives in 1,2-dichloroethane / K. Sawada, K. Satoh, C. Haruta, Y. Kikuchi. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 1999. – V. 1, №11. – P. 2737-2741.

Дуань Ч.В. Экстракция пикриновой кислоты с помощью краун-краун-1,2-дихлорэтана / Ч.В. Дуань, Ц.Ч. Чжоу, Д.С. Ван // J. Nucl. Radiochem. – 1986. – V. 8, №3. – P. 129-133.

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. Soc. Chem. – 2004. – V. 33, №5. – P. 437-451.

Buckson R.L. Concentration effects on the nuclear magnetic resonance of quaternary ammonium salts / R.L. Buckson, S.G. Smith // J. Phys. Chem. – 1964. – V. 68, №7. – P. 1875-1878.

Taylor R.P. Ionic interactions in solution. I. Nuclear magnetic resonance studies / R.P. Taylor, I.D. Kuntz // J. Amer. Chem. Soc. – 1970. – V. 92, №16. – P. 4813-4823.

Акимов И.А. Возбужденные молекулы. Кинетика превращений / И.А. Акимов, А.Н. Теренин. – Л.: Наука, ЛО, 1982. – 260 с.

Blandamer M.-Y. Solvation spectra. Part 6. – Ultra-violet and infrared spectral studies on the system tetra-*n*-hexylammonium iodide + methanol + carbon tetrachloride / M.-Y. Blandamer, T.E. Gough, M.C.R. Symons // Trans. Faraday Soc. – 1964. – V.60, №3. – P.488-493.

Orgel L.E. Molecular complexes and their spectra. VII. The spectrophotometric study of molecular complexes in solution; contact charge-transfer spectra / L.E. Orgel, R.S. Mulliken // J. Amer. Chem. Soc. – 1957. – V. 79, №18. – P. 4839-4846.

π -Stacking and aggregation of pyridinium-substituted indolizines / Carter P.W., S.G. DiMugno, J.D. Porter, A. Streitwieser // J. Phys. Chem. – 1993. – V. 97, №39. – P. 1085-1096.

Калугин О.Н. Интерпретация концентрационной зависимости электропроводности в растворах с низкой диэлектрической проницаемостью с учетом образования ионных пар и тройников / О.Н. Калугин, В.Г. Панченко // Ж. физ. химии. – 2003. – Т. 77, №8. – С. 1463-1467.

Панченко В.Г. Транспортні та рівноважні властивості 1-1 електролітів в розчинниках з низькими значеннями діелектричної проникності : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: спец. 02.00.04 "Фізична хімія" / В.Г. Панченко. – Харків, 1999. – 19с.

Reger A. Mechanism of high conductivity in a medium of low dielectric constant / A. Reger, E. Peled, E. Gileadi // J. Phys. Chem. – 1979. – V. 83, №7. – P. 873-879.

Сафонова Л.П. Кондуктометрия растворов электролитов/ Л.П. Сафонова, А.М. Колкер // Успехи химии. – 1992. – Т. 61, №9. – С. 1748-1775.

- Лопатин Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа / Б.А. Лопатин. – М.: Высшая школа, 1975. – 296 с.
- Barthel J. Conductance of electrolyte solutions / J. Barthel // *Angew. Chem. Internat. Edit.* – 1968. – V. 7, № 4. – P. 260-277.
- Fuoss R.M. Electrolytic conductance / R.M. Fuoss, F. Accascina. – New York – London: Intersci. Publishers, 1959. – 279 pp.
- Fuoss R.M. Solution of the conductance equation / R.M. Fuoss // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1935. – V. 57, №3. – P. 488-489.
- Fuoss R.M. Review of the theory of electrolytic conductance / R.M. Fuoss // *J. Solut. Chem.* – 1978. – V. 7, №10. – P. 771-782.
- Fuoss R.M. Ionic association. III. The equilibrium between ion pairs and free ions / R.M. Fuoss // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1958. – V. 80, №19. – P. 5059-5061.
- Fuoss R.M. Properties of electrolytic solutions. XV. Thermodynamic properties of very weak electrolytes / R.M. Fuoss, Ch.A. Kraus // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1935. – V. 57, №1. – P. 1-4.
- 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. – V. 55, №6. – P. 2387.
- Cox N.L. Properties of electrolytic solutions. XVI. Conductance of electrolytes in anisole, ethylene bromide, and ethylene chloride at 25 °C / N.L. Cox, C.A. Kraus, R.M. Fuoss // *Trans. Faraday Soc.* – 1935. – V. 31. – P. 749-761.
- Bien G. S. Properties of electrolytic solutions. XII. The influence of temperature on the conductance of electrolytes in anisole / G.S. Bien, Ch.A. Kraus, R.M. Fuoss // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1934. – V. 56, №9. – P. 1860-1865.
- Denison J.T. The free energy, enthalpy and entropy of dissociation of some perchlorates in ethylene chloride and ethylenedene chloride / J.T. Denison, J.B. Ramsey // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1955. – V. 77, №9. – P. 2615-2621.
- Inami Y.H. Invariability of the a-parameter of certain salts with change in solvent / Y.H. Inami, H.K. Bodensen, J.B. Ramsey // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1961. – V. 83, №23. – P. 4745-4750.

Gilkerson W.R. Application of free volume theory to ion pair dissociation constants / W.R. Gilkerson // J. Chem. Phys. – 1956. – V. 25. – P. 1199-1202.

Сухотин А.М. Об ассоциации ионов в растворах. 1. Образование ионных пар / А.М. Сухотин // Ж. физ. химии. – 1957. – Т. 31, Вып. 4. – С. 792-801.

Barthel J. Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit alkoholischer Alkalialkoholatlösungen. VII. Discussion of the distance parameters with the help of the extended conductance equations / J. Barthel, R. Wachter // Z. für phys. Chem. Neue Folge. – 1973. – Bd. 84, H. 1-4. – S. 100-113.

Калугин О.Н. Современное состояние теории концентрационной зависимости электрической проводимости электролитных растворов / О.Н. Калугин, И.Н. Вьюнник // Вестник Харьк. гос. унив-та. – 1989. – Химия. – №340. – С. 18-28.

Justice J.-C. Conductance of electrolyte solutions / J.-C. Justice // Comprehensive Treatise of Electrochemistry. – N.-Y. – L.: Plenum Press, 1983. – V. 5, Ch.3. – P. 233-237.

Elshazly S. Properties of electrolyte solutions determined by means of conductance measurements. I. Alkali halides in methanol and ethanol / S. Elshazly, M. Grigo, J. Einfeldt // Z. Phys. Chemie Leipzig. – 1983. – Bd. 264, №6. – S. 1041-1056.

Fuoss R.M. Conductance-concentration function for the paired ion model / R.M. Fuoss // J. Phys. Chem. – 1978. – V. 82, №22. – P. 2427-2440.

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. II. – 1978. – V. 74. – P. 743-766.

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. II. – 1978. – V. 74. – P. 1456-1482.

Lee W.H. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part3. Examination of new model and analysis of data for symmetrical electrolytes / W.H. Lee, R.J. Wheaton // J. Chem. Soc., Faraday Trans. II. – 1979. – V. 75. – P. 1128-1145.

Pethybridge A.D. Precise conductimetric studies on aqueous solution of 2-2 electrolytes. Part 2.-Analysis of data for MgSO_4 in terms of new equations from Fuoss and from Lee

and Wheaton / A.D. Pethybridge, S.S. Taba // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. – 1980. – V. 76, №9. – P. 368-376.

Фиалков Ю.Я. Физическая химия неводных растворов / Фиалков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. – Л: Химия, ЛО, 1973. – 376с.

Fuoss R.M. Extrapolation of conductance data for weak electrolytes / R.M. Fuoss, T. Shedlovsky // J. Amer. Chem. Soc. – 1949. – V. 71, №4. – P. 1496-1498.

Beronius P. The ion formation of quaternary ammonium picrates in aqueous methylene chloride at 25°C studied by conductivity and distribution / P. Beronius, A. Brändstöm // Acta Chem. Scand., Ser.A. – 1976. – V. 30, №9. – P. 687.

Salomon M. Treatment of triple ion formation / M. Salomon, M.C. Uchiyama // J. Sol. Chem. – 1987. – V. 16, №1. – P. 21-30.

Triple ion formation ability of picrate in protophobic aprotic solvents with very low basicity / M. Hojo, Y. Miyauchi, N. Ide, Y. Imai // J. Electroanal. Chem. – 1992. – V. 340, №1-2. – P. 197-212.

Conductometric identification of triple-ion quadrupole formation by the coordination forces from lithium trifluoroacetate and lithium pentafluoropropionate in protophobic aprotic solvents / Y. Miyauchi, M. Hojo, H. Moriyama, Y. Imai // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1992. – V. 88, №21. – P. 3175-3182.

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. – V. 101, №50. – P. 10896-10902.

Hojo M. Conductance in isodielectric mixed solvents containing triple ions / M. Hojo, H. Moriyama // J. Sol. Chem. – 1996. – V. 25, №25. – P. 681-693.

Hojo M. Conductance in isodielectric mixed solvents containing triple ions / M. Hojo, H. Moriyama // J. Sol. Chem. – 1996. – V. 25, №7. – P. 681-693.

Specific interactions between anions and cations in protophobic aprotic solvents / M. Hojo, Y. Miyauchi, A. Tanio, Y. Imai // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1991. – V. 87, №24. – P. 3847-3852.

Калугин О.Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных. II. Сложноассоциированные и несимметричные электролиты / О.Н. Калугин, И.Н. Вьюнник // Ж. общ. химии. – 1989. – Т. 59, №7. – С. 1633-1637.

Калугин О.Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных. I. Алгоритм оптимизации для симметричных электролитов / О.Н. Калугин, И.Н. Вьюнник // Ж. общ. химии. – 1989. – Т. 59, №7. – С. 1628-1633.

Калугин О.Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных. III. Существующие варианты / О.Н. Калугин, И.Н. Вьюнник // Ж. общ. химии. – 1990. – Т. 60, №6. – С. 1213-1216.

Kraus Ch.A. The ion-pair concept: its evolution and some applications / Ch.A. Kraus // J. Phys. Chem. – 1956. – V. 60, №2. – P. 129-141.

Marcus Y. Electrostriction, ion salvation, and solvent release on ion pairing / Y. Marcus. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109, №39. – P. 18541-18549.

Marcus Y. Ion pairing / Y. Marcus, G. Heftner // Chem. Rev. – 2006. – V. 106, №11. – P. 4585-4621.

Schröer W. On the chemical and the physical approaches to ion association / W. Schröer // J. of Mol. Liquids. – 2011. – V.164, №1-2 – P. 3–10.

Conductometric study of binary systems based on ionic liquids and acetonitrile in a wide concentration range / O.N. Kalugina, I.V. Voroshylova, A.V. Riabchunova [et al.] // Electrochimica Acta. – 2013. – V. 105. – P. 188–199.

Sah R.S. Ion association and solvation behavior of some alkali metal acetates in aqueous 2-butanol solutions at $T = 298.15, 303.15$ and 308.15 K / R.S. Sah, B.Sinha, M.N. Roy // Fluid Phase Equilibria. – 2011. – V.307. – P.216–221.

Krumgalz B. Separation of limiting equivalent conductances into ionic contributions in non-aqueous solutions by indirect methods / B. Krumgalz // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. – 1983. – V. 79, №3. – P. 571-587.

Фиалков Ю.Я. Влияние макрофизических свойств растворителя на подвижность ионов / Ю.Я. Фиалков, А.Н. Житомирский // Журнал физ. химии. – 1987. – Т. 61, №2. – С. 390-397.

Шкодин А.М. Аномальная проводимость электролитов и сольватация ионов. 1. Зависимость положения минимума электропроводности от диэлектрической проницаемости среды / А.М. Шкодин // Укр. хим. журнал. – 1960. – Т. 26, Вып. 5 – С. 565-571.

Шкодин А.М. О влиянии растворителей на предельную подвижность ионов / А.М. Шкодин // Изв. ВУЗов. Сер.: химия и хим. технология. – 1961. – Т.4, №6. – С. 941-942.

Фиалков Ю.Я. Влияние растворителя на ионизацию в системе пикриновая кислота – пиридин / Ю.Я. Фиалков, Л.Л. Дынер // Ж. общей химии. – 1978. – Т. 48, №2. – С. 253-256.

Kolthoff J.M. Electronic absorption spectra of ion pairs composed of substituted amine picrates in acetonitrile / J.M. Kolthoff, M.K. Chantooni // J. Amer. Chem. Soc. – 1968. – V. 90, №12. – P. 3005-3009.

Matesich M.A. Transport processes in hydrogen-bonding solvents. V. Conductance of tetraalkylammonium salts in 2-propanol / M.A. Matesich, J.A. Nadas, D.F. Evans // J. Phys. Chem. – 1970. – V. 74, №26. – P. 4568-4573.

Harkness A.C. The electrical conductivities of some tetra-*n*-alkylammonium salts in acetonitrile / A.C. Harkness, H.M. Daggett // Can. J. of Chem. – 1965. – V. 43, №5. – P. 1215-1221.

Карапетян Ю.А. Физико-химические свойства электролитных неводных растворов / Ю.А. Карапетян, В.Н. Эйчис. – М.: Химия. – 1989. – 256 с.

Федотова Г.В. Термодинамическое исследование бензольных растворов бромида тетрабутиламмония и иодида трибутиламмония: автореф. дисс. на соискание степени канд. хим. наук: спец. 073 “Физическая химия”. / Г.В. Федотова. – Ленинград, 1969. – 18 с.

Ткаченко Л.И. Исследование электропроводности растворов йодидов натрия и тетрабутиламмония в изодиэлектрических смесях неводных растворителей: автореф. дисс. на соискание степени канд. хим. наук: спец. 02.070 “Неорганическая химия”. / Л.И. Ткаченко. – Харьков, 1971. – 22с.

The 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. – V. 75, №11. – P. 1714-1722.

Ion-pair and triple-ion formation by some tetraalkylammonium iodides in binary mixtures of 1,4-dioxane + tetrahydrofuran / M.N. Roy, P. Pradhan, R.K. Das [et al.] // J. Chem. Eng. Data. – 2008. – V. 53, №7. – P. 1417-1420.

Comparative extraction studies of potassium phenoxide, *p*-nitrophenoxide, and picrate into methylene chloride by macrocyclic crown ether and cryptand complexing agents / E. Buncel, S. Shin, R.A.B. Bannard, J.G. Purdon // Can. J. Chem. – 1984. – V. 62, №5. – P. 926-930.

Naganawa H. Spectrophotometric determination of dissociation constant of picrates in 4-methyl-2-pentanone / H. Naganawa, T. Sekine // Anal. Sciences. – 1987. – V. 3, №5. – P. 427-431.

Halban H. Die elektrolytische Dissoziation der Pikrinsäure in Wässriger Lösung / H. Halban, L. Ebert // Zeit. phys. Chemie. – 1924. – Bd. 112, H. 5/6. – S. 359-422.

Halban H. Über die optische Absorption gelöster Salze / H. Halban, L. Ebert // Zeit. phys. Chemie. – 1924. – Bd. 112, H. 5/6. – S. 321-358.

Kortüm M.K. Über Ionendipole und Bjerrumsche Ionenpaare. Optische Untersuchungen an Lösungen der Erdalkalipikrate in Methanol / M.K. Kortüm, K. Andrussov // Zeit. phys. Chemie. Neue Folge. – 1960. – Bd. 25, H. 5/6. – S.321-347.

Smagowski H. Spectrophotometric investigations of the reaction of picric acid with some aniline derivatives in acetonitrile / H. Smagowski // Polish J. of Chem. – 1990. – V. 64, №16. – P. 175-181.

Kendrick K.L. Ion association of lithium and sodium picrate in 2-propanol at 25 °C. II. Spectrophotometric measurements / K.L. Kendrick, W.R. Gilkerson // J. Sol. Chem. – 1986. – V. 13, №13. – P. 253-258.

Moelwyn-Hyghes E.A. Ionic Association / E.A. Moelwyn-Hyghes // Z. Naturforsch. – 1963. – Bd. 18a. – S. 202-205.

Roses M. Dissociation constants and preferential solvation in some 2-methylpropan-2-ol – alcohol mixtures / M. Roses, F. Rived, E. Bosch // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1993. – V. 89, №11. – P. 1723-1728.

Evans D.F. The conductance of the symmetrical tetraalkylammonium halides and picrates in acetonitrile at 25°C / D.F. Evans, C. Zawoyski, R.L. Kay // J. Phys. Chem. – 1965. – V. 69, №11. – P. 3878-3885.

Гуревич Э.Л. Исследование влияния растворителей на равновесия в растворах пикриновой кислоты и её солей: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. хим. наук: спец. 073 "Физическая химия" / Э.Л. Гуревич. – Харьков, 1967. – 19 с.

Измайлов Н.А. Исследование равновесий в неводных растворах электролитов при помощи спектров поглощения. IV. Оптические и электрометрические исследования пикриновой кислоты в смесях гексана с *n*-бутанолом и диоксана с водой / Н.А. Измайлов, Э.Л. Гуревич // Ж. физ. химии. – 1963. – Т. 37, №9. – С. 2048-2053.

Измайлов Н.А. Исследование равновесий в неводных растворах электролитов при помощи спектров поглощения. I Пикриновая кислота и пикрат натрия в воде и в метиловом, этиловом и нормальном бутиловом спиртах / Н.А. Измайлов, Э.Л. Гуревич // Оптика и спектроскопия. – 1961. – Т. X, Вып. 1. – С. 19-26.

Измайлов Н.А. Исследование равновесий в неводных растворах электролитов при помощи спектров поглощения. II Пикриновая кислота и пикрат натрия в уксусной кислоте, пиридине, ацетонитриле и ацетоне / Н.А. Измайлов, Э.Л. Гуревич // Оптика и спектроскопия. 1961. – Т. X, Вып. 6. – С. 767-772.

Kolthoff J.M. Calibration of the glass electrode in acetonitrile. Shape of potentiometric titration curves. Dissociation constant of picric acid / J.M. Kolthoff, M.K. Chantooni // J. Amer. Chem. Soc. – 1965. – V. 87, №20. – P. 4428-4436.

Seward R.P. The electrical conductance and viscosity of solutions of tetrabutylammonium picrate in anisole, nitrobenzene and ethylene carbonate / R.P. Seward // J. Phys. Chem. – 1958. – V. 6, №6. – P. 758-759.

Seward R.P. Electrical conductance and viscosity in the system tetra-*n*-butylammonium picrate – *n*-butyl alcohol at 91°C / R.P. Seward // J. Amer. Chem. Soc. – 1951. – V. 73, №2. – P. 515-517.

- Stern K.H. Thermodynamics of ion pair formation in some non-aqueous solvents / K.H. Stern, A.E. Martell // J. Amer. Chem. Soc. – 1955. – V. 77, №7. – P. 1983-1986.
- Richardson E.A. Electrolyte-solvent interactions. Polar properties of electrolytes in low dielectric solvents / E.A. Richardson, K.H. Stern // J. Amer. Chem. Soc. – 1960. – V. 82, №11. – P. 1296-1302.
- Flaherty P.H. Thermodynamics of ion pair dissociation. Tetrabutylammonium picrate in chlorobenzene, *o*- and *m*-dichlorobenzene / P.H. Flaherty, K.H. Stern // J. Amer. Chem. Soc. – 1958. – V. 80, №5. – P. 1035-1038.
- 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. – V. 19. – P. 1114-1117.
- Healey F.H. Ionic conductance in ethylidene chloride / F.H. Healey, F.T. Martell // J. Amer. Chem. Soc. – 1951. – V. 73, №7. – P. 3296-3299.
- Sawada K. Ion pair of tetraalkylammonium picrates / K. Sawada, F. Chigira // J. of Molecular Liquids. – 1995. – V. 65/66. – P. 265-268.
- French C.M. The conductance of picric acid in organic solvents. Part 1. The conductance of solutions in ketones and nitriles / C.M. French, J.G. Roe // Trans. Faraday Soc. – 1953. – V. 49. – P. 314-323.
- Bosch E. Ionic equilibria in neutral amphiprotic solvents: variation of electrolyte dissociation constants in *tert*-butyl alcohol with addition of a second solvent / E. Bosch, M. Roses // Anal. Chem. – 1988. – V. 60, №19. – P. 2008-2013.
- Bosch E. Ionic equilibria in neutral amphiprotic solvents: relationships between electrolyte *pK* values and solvent polarity and composition for several binary isopropyl alcohol mixtures / E. Bosch, C. Rafols, M. Roses // Anal. Chem. – 1990. – V. 62, №2. – P. 102-107.
- Bosch E. Linear solvation energy relationships between electrolyte *pK* values and solvent properties for several 2-methylpropan-2-ol – cosolvent mixtures / E. Bosch, F. Rived, M. Roses // J. of Phys. Org. Chem. – 1994. – V. 7, №12. – P. 696-704.
- Bosch E. Ionic equilibria in neutral amphiprotic solvents: structural effects on dissociation constants of several substituted phenols and mercaptopyrimidines in isopropyl alcohol / E. Bosch, C. Rafols, M. Roses // Talanta. – 1989. – V. 36, №12. – P. 1227-1231.

Gilkerson W.R. A spectroscopic study of ion association. Lithium picrate in 2-butanone / W.R. Gilkerson, A.McC. Roberts // J. Amer. Chem. Soc. – 1980. – V. 102, №16. – P. 5181-5183.

Feng-chun H. Ion association of lithium bromide, chloride and picrate and of sodium picrate in 2-propanol at 25 °C. I. Conductance measurements / H. Feng-chun, W.R. Gilkerson // J. Sol. Chem. – 1983. – V. 12, №3. – P. 161-170.

Gilkerson W.R. Ion association. Comparison of spectroscopic and conductance values of association constants / W.R. Gilkerson, K.L. Kendrick // J. Phys. Chem. – 1984. – V. 88, №22. – P. 5352-5359.

Фиалков Ю.Я. Электролитическая диссоциация триоктилметиламмонийметилсульфата в неводных растворителях / Ю.Я. Фиалков, В.Л. Чумак // Журн. физ. химии. – 1975. – Т. 49, №9. – С. 2412-2413.

D'Aprano A. Conductance in isodielectric mixtures. III. *i*-Butyronitrile with chlorobenzene, *o*-dichlorobenzene, *p*-dichlorobenzene, and *n*-pentanol / A. D'Aprano, R.M. Fuoss // J. Sol. Chem. – 1975. – V. 4, №2. – P. 175-189.

Gilkerson W.R. The conductance of tetra-*n*-butylammonium picrate in 50 mole % benzene-*o*-dichlorobenzene and bromobenzene as a function of temperature / W.R. Gilkerson, R.E. Stamm // J. Phys. Chem. – 1961. – V. 65, №8. – P. 1466-1467.

Гаммет Л. Основы физической органической химии. Скорости, равновесия и механизмы реакций / Л. Гаммет. – М.: Мир, 1972. – 534 с.

Gilkerson W.R. The conductance of tetra-*n*-butylammonium picrate in benzene-*o*-dichlorobenzene solvent mixtures / W.R. Gilkerson, R.E. Stamm // J. Amer. Chem. Soc. – 1960. – V. 81, №20. – P. 5295-5298.

Goldman S. Iones and aggregates of tetra-*n*-butylammonium picrate in nonaqueous solvents at 25°C: A solvent extraction study / S. Goldman, G.C.B. Cave // Can. J. Chem. – 1971. – V. 49, №10. – P. 1726-1735.

Карапетян Ю.А. Термодинамические характеристики транспортных процессов в апротонных растворителях / Ю.А. Карапетян, В.Н. Эйчис // Укр. хим. журнал. – 1985. – Т. 51, №9. – С. 994-995.

Review of electrolytic conductance standarts / Y.C. Wu, W.F. Koch, W.J. Hamer, R.L. Kay // J. Solut. Chem. – 1987. – V. 16, №12. – P. 985-997.

Рачинский Ф.Ю. Техника лабораторных работ / Ф.Ю. Рачинский, М.Ф. Рачинская. – Л.: Химия, ЛО, 1982. – 432 с.

Gyan P.J. Dielectric constants, densities, and viscosities of acetone – 1-propanol and acetone – *n*-hexane mixtures at 25 °C / P.J. Gyan. // J. Chem. Eng. Data. – 1968. – V. 13, №4. – P. 541-543.

Miller C.G. Determination of dielectric constant in binary organic systems / C.G. Miller, O. Maass // Canad. J. Chem. – 1960. – V. 38, №9. – P. 1606-1616.

Mato F. Propiedades dieléctricas de mezclas líquidas / F. Mato, F. Fernandez-Polanco // An. Quim. Real Soc. – 1976. – V. 72, №3. – P. 280-284.

Крестов Г.А. Физико-химические свойства бинарных растворителей: справочник / Г.А. Крестов, В.Н. Афанасьев, Л.С. Ефремова. – Л.: Химия, ЛО, 1988. – 688с.

Органические растворители. Физические свойства и методы очистки: пер. с англ. / [Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э] – М.: Изд-во иностранной литературы, 1958. – 520 с.

Curry H.L. The temperature dependence of ion pair dissociation constants. I. *o*-Dichlorobenzene / H.L. Curry, W.R. Gilkerson // J. Amer. Chem. Soc. – 1957. – V. 61, №15. – P. 4021-4023.

The conductance of solutions of salts in *o*-dichlorobenzene / F. Accascina, E.L. Swarts, P.L. Mercier, C.A. Kraus // Proc. Nat. Acad. Sci. US. – 1953. – V. 39, №9. – P. 917-924.

French C.M. The conductivity of quaternary ammonium and amine picrates in acetonitrile / C.M. French, D.F. Muggleton // J. Chem. Soc. – 1957, №4. – P. 2131-2135.

Whorton R. The equivalent conductance of electrolytes in mixed solvents. IV. Tetraethylammonium picrate in the metanol-ethanol system / R. Whorton, E.S. Amis // Z. für Phys. Chemie, Neue Folge. – 1956. – Bd. 8, H. 1/2. – S. 9-19.

Полторацкий Г.М. Расслаивающиеся растворы электролитов / Г.М. Полторацкий, К.П. Мищенко // Ж. физ. химии. – 1965. – Т. 39, №1. – С. 264.

Thompson W.E. Properties of electrolytic solutions. XXVII. Conductance of several quaternary ammonium salts in ethylene chloride at 25 °C / W.E. Thompson, Ch.A. Kraus // J. Amer. Chem. Soc. – 1947. – V. 69, №5. – P. 1016-1020.

Taylor E.G. Properties of electrolytic solutions. XXVIII. Conductance of some salts in nitrobenzene at 25°C / E.G. Taylor, Ch.A. Kraus // J. Amer. Chem. Soc. – 1947. – V. 69, №7. – P. 1731-1735.

Hirsch E. Electrolyte-solvent interaction. VIII. Tetrabutylammonium salts in nitrobenzene-carbon tetrachloride mixtures at 25 °C / E. Hirsch, R.M. Fuoss // J. Amer. Chem. Soc. – 1960. – V. 82, №5. – P. 1018-1022.

Coplan M.A. Single ion conductances in nonaqueous solvents / M.A. Coplan, R.M. Fuoss // J. Phys. Chem. – 1964. – V. 68, №5. – P. 1177-1181.

Pearce P.J. Conductances of potassium chloride and tetrabutyl ammonium picrate in dioxan-water mixtures pressures up to 2500 bars / P.J. Pearce, W. Strauss // Australian J. Chem. – 1970. – V. 23, №5. – P. 905-913.

Evers E. Ch. Conductivity studies in methanol / E.Ch. Evers, A.G. Knox // J. Amer. Chem. Soc. – 1951. – V. 73, №4. – P. 1739-1744.

Oleinikova A. Electrical conductivity of highly concentrated electrolytes near the critical consolute point: A study of tetra-*n*-butylammonium picrate in alcohols of moderate dielectric constant / A. Oleinikova, M. Bonetti // J. Chem. Phys. – 2001. – V. 115, №21. – P. 9871-9882.

Ассоциация пикрат-ионов с дифильными катионами в воде и водных растворах неионного ПАВ и β -циклодекстрина / А.Б. Зиятдинова, С.А. Мирсайзянова, З.А. Сапрыкова, Р.Р. Амиров // Коллоидный журнал. – 2005. – Т. 67, №6. – С. 1-8.

Witschonke C.R. Properties of electrolytic solutions. XXIX. The conductance of some electrolytes in nitrobenzene at 25 °C / C.R. Witschonke, Ch.A. Kraus // J. Amer. Chem. Soc. – 1947. – V. 69, №10. – P. 2472-2481.

Properties of electrolytic solutions. XVII. Conductance of some salts in benzene and dioxane / W.F. Luder, Ch.A. Kraus, P.B. Kraus, R.M. Fuoss // J. Amer. Chem. Soc. – 1936. – V. 58, №2. – P. 255-258.

Luder W.F. Properties of electrolytic solutions. XXX. Conductance of some inorganic and organic electrolytes in pyridine at 25°C / W.F. Luder, Ch.A. Kraus // J. Amer. Chem. Soc. – 1947. – V. 69, №10. – P. 2481-2483.

Reynolds M.B. Properties of electrolytic solutions. XXXIII. Conductance of some salts acetone at 25°C / M.B. Reynolds, Ch.A. Kraus // J. Amer. Chem. Soc. – 1948. – V. 70, №5. – P. 1709-1713.

Сухотин А.М. Об ассоциации ионов в растворах. IX. Взаимодействие ионов с ионными парами / А.М. Сухотин // Ж. физ. химии. – 1962. – Т. 36, вып.3. – С. 601-604.

Берштейн И.Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии / И.Я. Берштейн, Ю.Л. Каминский – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, ЛО, 1986 – 199 с.

Теренин А.Н. Фотоника молекул и красителей и родственных органических соединений / А.Н. Теренин. – Л.: Наука, ЛО, 1967. – 616 с.

Губен-Вейль. Методы органической химии. Т. II. Методы анализа: пер. с нем. / Губен-Вейль. – М.: Госхимиздат, 1963. – 1032 с.

Обтеперанская С.И. Аналитические возможности комплексообразования в функциональном органическом анализе / С.И. Обтеперанская // Ж. аналит. химии. – 1992. – Т. 47, №6. – С. 994-1002.

Рыжиков Б.Д. Учет влияния адсорбции на результаты спектральных измерений / Б.Д. Рыжиков, Н.Р. Сенаторова, Л.Ю. Горбунова // Журнал прикл. спектроскопии. – 1985. – Т. 43, №2. – С. 230-234.

Weast R.C.(Ed.), CRC Handbook of Physic, 70th edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 1989, D-164. (Цитируя [90]).

Nelder J.A. A Simplex Method for Function Minimization / J.A. Nelder, R. Mead // Comput. J. –1965. – V. 7, №4. – P. 308 – 313.

Методы измерения в электрохимии. Т.2 [пер. с англ. Г.А. Абидор, Н.М. Алпатова, С.Х. Айтъян, под ред. Э. Егера и А. Залкинда] / Коллект. автор, Д.Ф. Эванс, М.А. Матесич, Р.Л. Кей, И.Г. Абидор. – М.: Мир, 1977. – 475 с.

Fuoss R.M. Nomenclature for conductance / R.M. Fuoss // J. Chem. Educ. – 1955. – V. 32. – P. 527.

D'Aprano A. Electrolyte-solvent interaction. XII. Picrate ion and nitroaniline / A. D'Aprano, R.M. Fuoss // J. Phys. Chem. – 1963. – V. 67, №9. – P. 1871-1874.

James Ch.J. Conductance in isodielectric mixtures. II. *i*-Butyronitrile with benzene, carbon tetrachloride, dioxane, and tetrahydrofuran / Ch.J. James, R.M. Fuoss // J. Sol. Chem. – 1975. – V. 4, №1. – P. 91-104.

D'Aprano A. Conductance in isodielectric mixtures. I. *n*-Butyronitrile with dioxane, benzene, and carbon tetrachloride / A. D'Aprano, R.M. Fuoss // J. Sol. Chem. – 1974. – V. 3, №1. – P. 45-55.

Petrucci S. Microwave dielectric relaxation, electrical conductance and ultrasonic relaxation of LiClO₄ in polyethylene oxide dimethyl ether-500 (PEO-500) / S. Petrucci, E.M. Eyring // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2002. – V. 4, №24. – P. 6043-6046.

Калугин О.Н. Кондуктометрическое исследование ионной ассоциации и межчастичных взаимодействий в растворах 1-1-электролитов в этилацетате при 5-45°C / О.Н. Калугин, В.Г. Панченко, И.Н. Вьюнник // Ж. физ. химии. – 2005. – Т. 79, №4. – С. 734-739.

Кузнецова Е.М. Модельный расчет предельных значений эквивалентной электропроводности тетраалкиламмониевых ионов в различных растворителях при 298.15 К / Е.М. Кузнецова // Ж. физ. химии. – 2004. – Т. 78, №5. – С. 868-874.

Кузнецова Е.М. Модельный расчет предельных значений эквивалентной электропроводности многоатомных анионов в различных растворителях при 298.15 К / Е.М. Кузнецова // Ж. физ. химии. – 2005. – Т. 79, №7. – С. 1244-1249.

Accascina F. The conductance of tetrabutylammonium tetraphenylboride in acetonitrile-carbon tetrachloride mixtures at 25°C / F. Accascina, S. Petrucci, R.M. Fuoss // J. Amer. Chem. Soc. – 1959. – V. 81, №6. – P. 1301-1305.

Fuoss R.M. Dependence of the Walden product on dielectric constant / R.M. Fuoss // Proc. Nat. Acad. Sci. – 1959. – V. 45, №6. – P. 807-813.

Zwanzig R. Dielectric friction on a moving ion / R. Zwanzig // J. Chem. Phys. – 1963. – V.38, №7. – P. 1603-1605.

Hubbard J.B. Dielectric dispersion and dielectric friction in electrolyte solutions I / J.B. Hubbard, Onsager L. // J. Chem. Phys. – 1977. – V.67, №11. – P. 4850-4857.

Hubbard J.B. Dielectric dispersion and dielectric friction in electrolyte solutions II / J.B. Hubbard // J. Chem. Phys. – 1978. – V.68, №4. – P. 1649-1664.

Кузнецова Е.М. Теоретический расчет предельных значений эквивалентной электропроводности однозарядных одноатомных ионов в воде и различных органических растворителях / Е.М. Кузнецова, Р.С. Кирсанов // Ж. физ. химии. – 1999. – Т. 73, №10. – С. 1776-1782.

Рид Р. Свойства газов и жидкостей / Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т.. Л.; 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, ЛО, 1982. – 592 с.

Справочник химика. Т. II. Основные свойства неорганических и органических соединений/ [гл. ред. Никольский Б.П.]. – М.: Химия, 1964. – 1168 с.

Strathmann T.J. Ion-pair association of substituted phenolates with K^+ in octanol / T.J. Strathmann, C.T. Jafvert // Environmental Toxic. and Chem. – 1998. – V. 17, №3. – P. 369-376.

Афонькин А.А. Ассоциация 2,4-динитрофенолятов тетраалкиламмония с протоно-донорами в хлорбензоле / А.А. Афонькин, А.Е. Шумейко, А.Ф. Попов // Ж. общей химии. – 1993. – Т. 63, №9. – С. 1964-1971.

Bauge K. The dipole moments of some quaternary ammonium salts / K. Bauge, Y.W. Smith // J. Chem. Soc. – 1964. – V. 1964, №11. – P. 4244-4299.

Минкин В.И. Дипольные моменты в органической химии / Минкин В.И., Осипов О.А., Жданов Ю.А. – Л.: Химия, ЛО, 1968. – 248 с.

Карапетянц М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетянц, С.И. Дракин. – М.: Мир, 1991. – 763 с.

Семенов С.А. О количественной интерпретации принципа жестких и мягких кислот и оснований / С.А. Семенов // Журн. неорг. химии. – 1991. – Т. 36, №3. – С. 787-791.

Petrucchi S. Multibody interaction theory of triple ions and dimer ion pairs / S. Petrucchi, E.M. Eyring // J. Phys. Chem. – 1991. – V. 95, №4. – P. 1731-1736.

Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах / Н.О. Мчедлов-Петросян, Тарасенко Ю.А. – Х.: Изд-во ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – 326с.

Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмульсии. [пер. с англ. М.Г. Гольдфельда, под ред. В.Н. Измайловой]. // Под ред. К. Миттела. – М.: Мир, 1980. – 597с.

Саввин С.Б. Поверхностно-активные вещества / С.Б. Саввин, Р.К. Чернова, С.Н. Штыков, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР. – М.: Наука, 1991. – 251с. (Аналитические реагенты)

Sawada K. Structures of the *n*-alkylpolyoxyethylene complexes of alkali metal ion and their ion pairs in 1,2-dichloroethane / K. Sawada, A. Minagawa// Phys. Chem. Chem. Phys. – 2000. – V. 2, №15. – P. 3461-3464.

Бейтс Р. Определение pH: Теория и практика / Р Бейтс. – Л.: Химия, 1968. – 398 с.

Kolthoff I.M. Crown ether complexed alkali metal picrate ion pairs in water-saturated dichloromethane as studied by electrolytic conductance and by partitioning into water. Effect of lithium chloride on partitioning / I.M. Kolthoff, M.K. Chantooni // J. Chem. Eng. Data. – 1997. – V. 42, №1. – P. 49-53.

Burgess D.S. Properties of electrolytic solutions. XXXI. Conductance of some electrolytes in pyridine at 25 °C / D.S. Burgess, Ch.A. Kraus // J. Amer. Chem. Soc. – 1948. – V. 70, №2. – P. 706-711.

El-Dossoki F.I. Conductometric and spectroscopic studies of the ion-pair association of sodium and potassium picrate in 2-butanone / F.I. El-Dossoki // J. of Molecular Liquids. – 2011. – V.160, № 2. – P.119-123.

Juillard J. Dissociation and homoconjugation constants of some acids in methyl isobutyl ketone / J. Juillard, J.M. Kolthoff // J. Phys. Chem. – 1971. – V. 75, №16. – P. 2496-2504.

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. –V.55. – №5. – P. 1887-1892.

D'Aprano A. Conductance of homomorphous solvents: tetrabutylammonium salts and alkali picrates in butyrolactone-sulfolane mixtures / A. D'Aprano, D.I. Donato, A. Carrubba // J. Sol. Chem. – 1983. – V. 12, №3. – P. 209-220.

Матросов Е.И. Кислотно-основные взаимодействия в нитрометане. Сооб.1. Электродная система и калибровка электродной пары / Е.И. Матросов, А.Г. Козаченко, М.И. Кабачник // Изв. АН СССР. – 1976. – №2. – С. 313-318.

Powell A.L. The properties of tetraethylammonium and tetra-*n*-butylammonium picrates in anisole-nitrobenzene solutions / A.L. Powell, A.E. Martell // J. Amer. Chem. Soc. – 1957. – V. 79, №9. – P. 2118-2123.

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. – V. 69, №12. – P. 4208-4215.

Pawlak Z. Conductance of substituted amine perchlorates and picrates in *N*-methyl-2-pyrrolidinone at 25 °C / Z. Pawlak, R.G. Bates // J. Sol. Chem. – 1982. – V. 11, №2. – P. 69-77.

Kolthoff I.M. Acid–base equilibria of hydrochloric and hydrobromic acids in isopropyl and *tert*-butyl alcohols / I.M. Kolthoff, M.K. Chantooni // J. Phys. Chem. – 1979. – V. 83, №4. – P. 468-474.

Kraus Ch.A. Non-Coulombic interactions in solutions of electrolytes / Ch.A. Kraus // J. Phys. Chem. – 1939. – V. 43, №2. – P. 231-238.

French C.M. The conductance of solutions in which the solvent molecule is “large”. Part V. Solutions in dialkyl alkylphosphonates / C.M. French, P.B. Hart // J. Chem. Soc. – 1960. – №4. – P. 1671-1679.

Tucker L.M. Properties of electrolytic solutions. XXIV. Conductance of some substituted ammonium salts in ethylene chloride / L.M. Tucker, Ch.A. Kraus // J. Amer. Chem. Soc. – 1947. – V. 69, №2. – P. 454-457.

Mead D.J. Properties of electrolytic solutions, XIX. Conductance of mixed electrolytes in ethylene chloride. Tetrabutyl- and tetramethyl-ammonium picrates / D.J. Mead, R.M. Fuoss, C.A. Kraus // Trans. Faraday Soc. – 1936. – V. 32. – P. 594-607.

Standardization of potentiometric sensors in tetrahydrofuran / J. Barbosa, D. Barron, E. Bosch [et al.] // Analytica Chim. Acta – 1992. – V. 264, №2. – P. 229-239.

McIntosh R.L. The conductance of some salts in chlorobenzene at 25°C / R.L. McIntosh, D.J. Mead, R.M. Fuoss // J. Amer. Chem. Soc. – 1940. – V. 62, №3. – P. 506-508.

French C.M. The conductance of solutions in which the solvent molecule is “large”. Part VI. Solutions in heptane-phosphonate ester mixtures / C.M. French, P.B. Hart // J. Chem. Soc. – 1960. – P. 1679-1682.

Accascina F. The conductance of tetraethylammonium picrate in methyl-water mixtures at 25°C / F. Accascina, A. D’Aprano, R.M. Fuoss // J. Amer. Chem. Soc. – 1959. – V.81, №5. – P.1058-1063.

The conductance of tetraethylammonium and ammonium salts in methyl alcohol / A. Unmack, E. Bullock, D.M. Murray-Rust [и др.] // Proc. Royal Soc. London. Ser.A. Cont. Papers Mathem. and Phys. Character. – 1931. – V. 132, №820. – P. 426-441.

French C.M. The conductance of solutions in which the solvent molecule is “large”. Part IV. Amine picrates in triethyl phosphate / C.M. French, P.B. Hart, D.F. Muggleton // J. Chem. Soc. – 1959. – №11. – P. 3582-3586.

Pickering H.L. Properties of electrolytic solutions. XLIV. Conductance of some long chain salts in ethylene chloride, pyridine and nitrobenzene at 25°C / H.L. Pickering, Ch.A. Kraus // J. Amer. Chem. Soc. – 1949. – V. 71, №10. – P. 3288-3293.

French C.M. The conductance of solutions in which the solvent molecule is “large”. Part I. Solutions of tetraethylammonium picrate in some phthalate esters / C.M. French, N. Singer // J. Chem. Soc. – 1956. – №4. – P. 1424-1429.

French C.M. The conductance of solutions in which the solvent molecule is “large”. Part III. Amine picrates in tritolyl and tri-(2-ethylhexyl) (“trioctyl”) phosphates / C.M. French, D.F. Muggleton // J. Chem. Soc. – 1957. – P. 5064-5068.

Sears P.G. Conductances of some asids, bromides, and picrates in dimethylformamide at 25 °C / P.G. Sears, R.K. Wolford, L.R. Dawson // J. Electrochem. Soc. – 1956. – V.103, №11. – P. 633-636.

McDowell M.J. Properties of electrolytic solutions. LII. Conductance of some salts in acetone / M.J. McDowell, Ch.A. Kraus // J. Amer. Chem. Soc. – 1951. – V. 73, №7. – P. 3293-3296.

Жук Е.Г. Электропроводность и константы ассоциации некоторых солей в метилацетате / Е.Г. Жук, Ю.А. Карапетян, В.Н. Эйчис // Укр. хим. журнал. – 1987. – Т. 53, №7. – С. 715-718.

Foster N.G. The equivalent conductance of electrolytes in mixed solvents. II. Tetraethylammonium bromide in the water-methanol system. III. Tetraethylammonium picrate in the water-methanol system / N.G. Foster, E.S. Amis // Z. für Phys. Chemie, Neue Folge. – 1956. – Bd. 7, H. 5/6. – S. 360-382.

Whorton R. The equivalent conductance of electrolytes in mixed solvents. V. Tetraethylammonium picrate in the water-ethanol system / R. Whorton, E.S. Amis // Z. für Phys. Chemie, Neue Folge. – 1958. – Bd. 17, H. 5/6. – S. 300-314.

Bruno P. Conductometric behavior of tetraamylammonium bromide and potassium picrate in some nonaqueous solvents / P. Bruno, M.D. Monica // J. Phys. Chem. – 1972. – V. 76, №7. – P. 1049-1053.

Sears P.G. A study of the conductance behavior of some uni-univalent electrolytes in dimethyl sulfoxide at 25° / P.G. Sears, C.R. Lester, L.R. Danson // J. Phys. Chem. – 1956. – V. 60, №10. – P. 1433-1436.

СПИСОК АВТОРСКИХ ПУБЛИКАЦИЙ

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

- А 1. К вопросу об изменчивости электронного спектра поглощения пикрата в средах средней и низкой полярности / Н.О. Мchedlov-Петросян, И.Н. Пальваль, Е.М. Никифорова, А.В. Лебедь // Вестник Харьковского национального университета. – 2002. – № 549. – Химия. – Вып. 8(31). – С. 98–107.
- А 2. К вопросу о диссоциации пикрата тетра-*n*-бутиламмония в органических растворителях. Кондуктометрия в *n*-бутилацетате / И.Н. Пальваль, Е.М. Никифорова, А.В. Лебедь, О.Н. Калугин, Н.О. Мchedlov-Петросян // Вестник Харьковского национального университета. – 2002. – № 573. – Химия. – Вып. 9(32). – С. 162–169.
- А 3. 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 // Journal of Molecular Liquids. – 2009. – V. 145, № 3. – P. 158–166.
- А 4. Пальваль И.Н. Ассоциация ионов пикрата и калия в апротонном растворителе: исследование методами кондуктометрии и спектрофотометрии / И.Н. Пальваль, - Н.О. Мchedlov-Петросян, А.В. Лебедь // Вісник Харківського національного університету. – 2010. – № 895. – Хімія. – Вип. 18(41). – С. 187–197.
- А 5. 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-Petrossyan // Journal of Molecular Liquids. – 2011. – V. 158, №1. – P. 33–37.
- А 6. Lebed A.V. The comparison of the dissociation constants of ionophores in solutions as obtained by conductometric and spectrophotometric methods / A.V. Lebed, I.N. Palval, N.O. Mchedlov-Petrossyan.// Journal of Molecular Liquids. – 2014. – V. 200, Part B. – P.136–138.
- А 7. Диссоциация пикратов тетраалкиламмония в растворителях со средней и низкой диэлектрической проницаемостью / И.Н. Пальваль, Е.М. Никифорова, А.В. Лебедь, Н.О. Мchedlov-Петросян // Сучасні проблеми хімії: III Всеукр. конф.

студентів та аспірантів, 16–17 травня 2002 р. : тези доп. – Київ, 2002. – С. 160–161.

А 8. Пальваль И.Н. Диссоциация пикратов тетраалкиламмония в растворителях со средней и низкой диэлектрической проницаемостью / И.Н. Пальваль // Современные вопросы материаловедения: I Регион. конф. мол. ученых, 27–29 мая 2002 г. : тезисы докл. – Харьков, 2002. – С. 26.

А 9. Пальваль И.Н. Изменение электронного спектра поглощения пикрата в средах средней и низкой полярности / И.Н. Пальваль, Е.М. Никифорова, А.В. Лебедь // Сучасні проблеми хімії: IV Всеукр. конф. студентів та аспірантів, 21–22 травня 2003 р. : тези доп. – Київ, 2003. – С. 159.

А 10. Пальваль И.Н. Диссоциация пикрата тетра-*n*-бутиламмония в растворителях со средней и низкой диэлектрической проницаемостью / И.Н. Пальваль, А.В. Лебедь, В.Г. Панченко // Сучасні проблеми хімії: VII Всеукр. конф. студентів та аспірантів, 18–19 травня 2006 р. : тези доп. – Київ, 2003. – С. 195.

А 11. Ionic equilibrium in solvents with low relative permittivity: ion pairs, triplets, and quadrupoles formed by tetra-*n*-butylammonium picrate as studied by conductivity / I.N. Palval, A.V. Lebed, E.M. Nikiforova, V.G. Panchenko, N.O. Mchedlov-Petrosyan // Modern Physical Chemistry for Advanced Materials (MPC'07): Internat. conf., 26-30 June 2007. : abstr. – Kharkiv, 2007. – P. 302-304.

А 12. Пальваль И.Н. Ассоциация пикрата тетра-*n*-бутиламмония в смесях ацетон – *n*-гексан / И.Н. Пальваль, А.В. Лебедь, Н.О. Мchedlov-Петросян // Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов: Междунар. конф., 1–4 декабря 2009 г. : тезисов докл. – Харьков, 2009. – С.122.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ЛИТЕРАТУРНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТ АССОЦИИ И ПРЕДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПИКРАТОВ ТЕТРАМЕТИЛ-, ТЕТРАЭТИЛ- И ТЕТРА-*n*-БУТИЛАММОНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Таблица А.1

Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности *n*-Bu₄NPic в различных растворителях (литературные данные) при 25.0 °С

Растворитель	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_{\text{ass}}$	Ссылка
γ-Бутиролактон	41.95	1.721	31.339	0.14	[223]
Нитрометан	38.00	0.6233	78.0	1.70	[224]
Ацетонитрил	36.20	0.34376	141.28 ²	1.15	[166]
Ацетонитрил	36.02	0.3448	139.4	—	[128]
Нитробензол	—	—	27.86	0.41	[128]
Нитробензол	—	—	27.9	—	[170]
Нитробензол	34.69	1.8390	27.8	0.87	[171]
Нитробензол	34.91	1.823	27.97	1.12	[225]
Метанол	32.63	0.5440	86.1	1.42 ¹	[174]
				1.24 ¹	
Метанол	36.01	0.5450	86.1	0.99	[172]
Метанол	—	—	86.14	0.85	[226]

Растворитель	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_{ass}$	Ссылка
<i>N</i> -метил-2-пиролидинон	32.0	1.6666	32.56 ¹	0.73 ¹	[227]
			32.49 ¹	0.15 ¹	
<i>n</i> -Бутиронитрил	24.26	0.5530	87.72	1.34	[193]
<i>изо</i> -Бутиронитрил	23.81	0.4850	96.60	1.58	[192]
Ацетон	20.56	0.3030	152.6	1.83	[114]
Ацетон	20.56	0.3030	152.3	1.23	[128]
Ацетон	20.47	0.3040	152.4	1.65	[180]
2-Пропанол	19.90	2.86	23.6	2.80	[146]
2-Пропанол	19.90	—	—	2.96	[228]
<i>n</i> -Пентанол	15.14	0.951	12.00	3.19	[151]
<i>n</i> -Гексанол	13.30	—	—	4.28	[228]
Метилизобутилкетон	12.92	0.548	93 ²	3.27	[221]
Метилизобутилкетон	12.92	0.542	85.0	3.03	[222]
<i>трет</i> -Бутанол	12.50	—	—	4.33	[228]
Пиридин	12.01	0.8824	57.7	3.39	[179]
Пиридин	—	—	—	2.91	[229]
Диэтилэтилфосфонат	10.57	1.330	33.4	3.34	[230]
1,2-Дихлорэтан	10.23	0.7850	57.4	3.64	[231]
1,2-Дихлорэтан	10.23	0.7850	56.3	3.59	[72]
1,2-Дихлорэтан	10.24	0.785	57.40	3.64	[169]
1,2-Дихлорэтан	10.23	—	57.40	3.64	[232]

Растворитель	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_{ass}$	Ссылка
1,2-Дихлорэтан	—	—	—	3.66	[229]
1,2-Дихлорэтан	—	—	59.45	3.43	[141]
<i>o</i> -Дихлорбензол	10.06	1.3262	34.85	5.67	[138]
<i>o</i> -Дихлорбензол	9.94	1.2778	36.8	4.72	[164]
<i>o</i> -Дихлорбензол	9.93	1.2710	37.3	4.77	[165]
1,1-Дихлорэтан	10.00	0.466	96.9	4.34	[136]
1,2-Дихлорпропан	8.78	0.795	51.3	4.57	[136]
Тетрагирофуран	7.58	0.460	103.38 ²	5.45 ³	[93]
Тетрагидрофуран	7.39	0.461	88	5.21	[233]
1,2-Диметоксиэтан	7.2	0.495	104.52 ²	5.41 ³	[93]
Дибутилбутилфосфонат	6.76	3.173	13.7	5.16	[230]
Хлорбензол	5.63	0.7520	60.00 ²	7.73 ³	[234]
Хлорбензол	5.63	0.7580	60.95 ²	7.69	[138]
Диэтилэтилфосфонат – гептан (2 : 1 масс.)	5.62	0.686	47.1	5.65	[235]
Бромбензол	5.37	1.068	13	6.82	[152]
<i>m</i> -Дихлорбензол	5.04	1.0311	44.8 ²	8.60	[138]
Хлороформ	4.8	0.583	88.77 ²	7.40 ³	[93]
Ди-(2-этилгексил)-2- Этилгексилфосфонат	4.27	11.98	0.513	5.65	[230]
Анизол	4.29	1.0270	43.03 ²	8.94 ³	[72]

Растворитель	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_{ass}$	Ссылка
Анизол	4.27	—	42.3 ²	8.94 ³	[73]
Анизол	4.30	1.008	49.60 ²	8.96	[225]
Диэтилэтилфосфонат – гептан (1 : 1.5 масс.)	3.54	0.500	15.5	7.23	[235]
Бензол	2.27	0.6100	77.0	16.74	[154]

Примечание: ¹ – авторы экспериментальные данные обрабатывали по разным уравнениям;

² – величины Λ_0 вычислены по правилу Вальдена;

³ – авторы учитывали в расчетах образование ионных тройников.

Таблица А.2

**Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности *n*-Bu₄NPic
в смесях нитробензол – анизол [225] при 25 °С**

$x / \% \text{ Нитробензола}$	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_{ass}$
0	4.3	1.008	49.60	8.96
13.49	7.04	1.068	46.52	5.58
24.87	9.61	1.133	44.21	4.31
46.21	15.24	1.278	38.37	2.86
67.81	22.08	1.442	34.26	2.08
82.25	27.42	1.583	31.42	1.73
92.53	31.70	1.713	28.69	1.52
100	34.91	1.823	27.97	1.12

Примечание: два первых значений Λ_0 вычислены по правилу Вальдена.

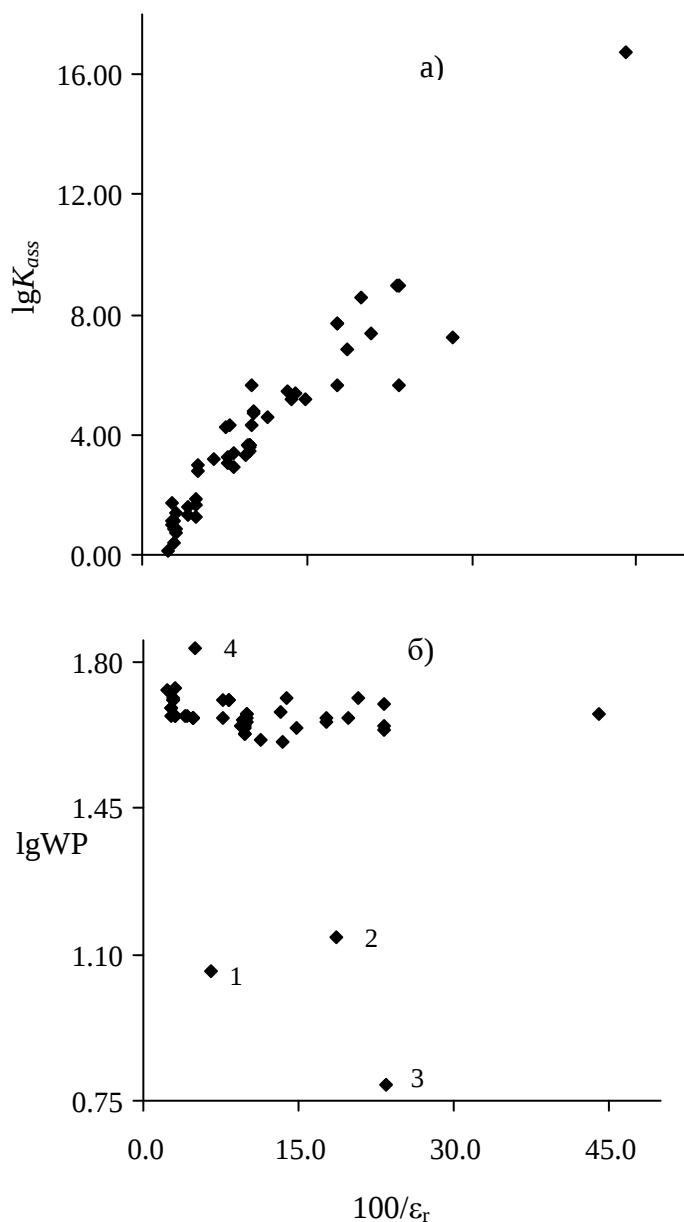


Рис. А.1. Зависимость $\lg K_{ass}$ (а) и $\lg(\Lambda_0 \eta)$ (б) от $100/\epsilon_r$ в индивидуальных растворителях по литературным данным (табл. А.1):

- б) 1 – *n*-пентанол;
 2 – бромбензол;
 3 – ди-(2-диэтилгексил)-2-этилгексилфосфонат;
 4 – 2-пропанол.

**Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$
в смесях нитробензол – тетрахлорметан [171] при 25.0 °С**

$\omega / \% \text{CCl}_4$	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па}\cdot\text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	$\lg K_{\text{ass}}$
0	34.69	1.839	27.83	0.87
12.91	30.11	1.692	29.37	1.07
24.93	26.17	1.559	31.12	1.47
29.08	24.82	1.515	31.71	1.54
41.45	20.71	1.385	33.48	2.02
54.95	16.20	1.249	35.24	2.63
67.60	12.09	1.136	36.15	3.45
76.95	9.07	1.056	35.4	4.44
81.63	7.57	1.018	34.3	5.13
83.63	6.94	1.003	33.6	5.52
86.00	6.19	0.985	32.6	6.07
90.05	4.955	0.957	30.2	7.33

Примечание: для смесей с $\varepsilon_r < 10$ авторы для вычисления Λ_0 использовали зависимость Вальдена – Стокса.

**Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности *n*-Bu₄NPic
в смесях бензол – *o*-дихлорбензол [154] при 25.0 °С**

Вариант расчета	$x / \% \text{ } o\text{-ДХБ}$	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па}\cdot\text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	$\lg K_{\text{ass}}$
А	0.0	2.274	0.610	77.0	16.74
	10.0	3.039	0.640	73.5	12.74
	24.82	4.152	0.690	68.0	9.77
	50.03	6.041	0.839	56.0	7.07
	74.81	7.946	1.038	—	—
	100.0	9.939	1.278	—	—
Б	0.0	2.274	0.610	77.0	—
	10.0	3.039	0.640	62.5	12.60
	24.82	4.152	0.690	47.0	9.45
	50.03	6.041	0.839	30.0	6.56
	74.81	7.946	1.038	25.0	5.14
	100.0	9.939	1.278	36.8	4.72

Примечание: А – значения Λ_0 вычислены по правилу Вальдена;

Б – значения Λ_0 для смесей с 25 и 10 % *o*-ДХБ найдены по графику $\Lambda_0 = f(\%mol.)$.

Таблица А.5

**Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности *n*-Bu₄NPic
в смесях ацетонитрил – 1,4-диоксан [191] при 25.0 °С**

ω / % Ацетонитрила	ε_r	$\eta \times 10^3$ / Па·с	Λ_0 / См·см ² ·моль ⁻¹	$\lg K_{ass}$
26.05	12.11	0.681	70.1	2.99
15.28	7.90	0.826	57.7*	4.48
10.95	6.34	0.905	52.7*	5.46
6.96	4.84	0.993	48.0*	7.07
4.37	3.84	1.060	45.0*	9.05

Примечание: * – значения Λ_0 вычислены по правилу Вальдена.

Таблица А.6

**Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности *n*-Bu₄NPic
в смесях *p*-нитроанилин – 1,4-диоксан [191] при 25.0 °С**

ω / % <i>p</i> -НА	ε_r	$\eta \times 10^3$ / Па·с	Λ_0 / См·см ² ·моль ⁻¹	$\lg K_{ass}$
18.23	12.09	2.000	20.22	2.40
11.65	8.23	1.651	24.40*	3.72
7.87	5.98	1.474	27.30*	5.06
5.50	4.76	1.380	29.20*	6.33
4.02	4.01	1.328	30.30*	7.65

Примечание: * – значения Λ_0 вычислены по правилу Вальдена.

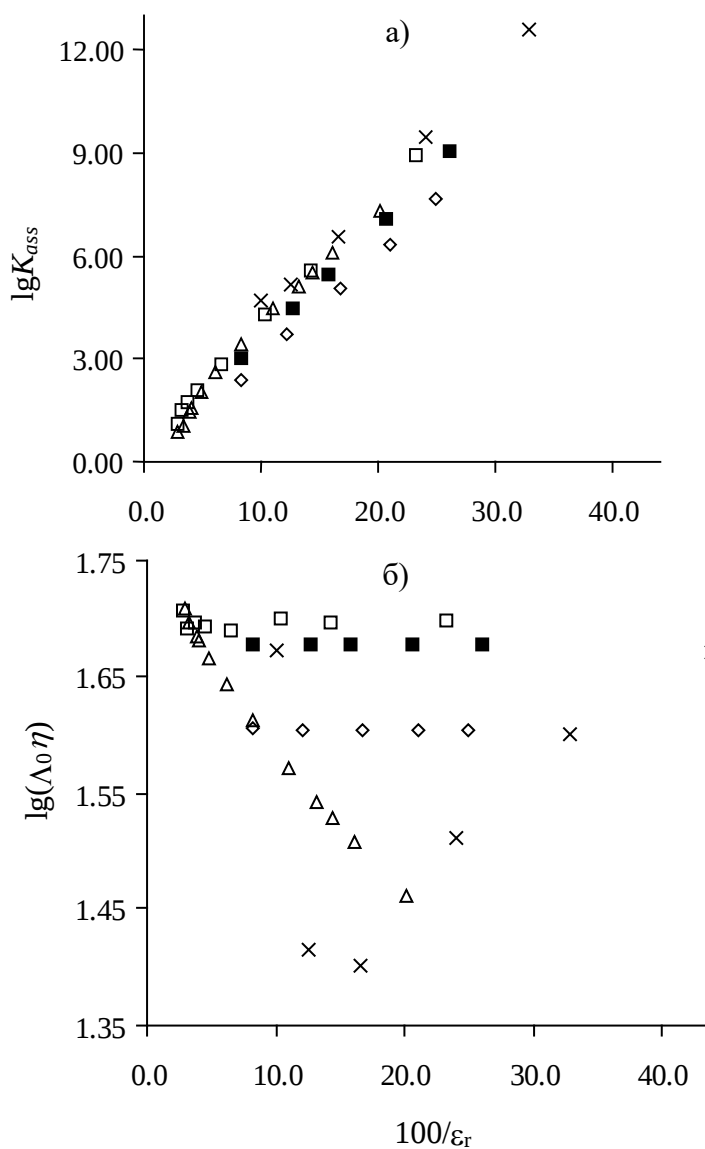


Рис. А.2. Зависимость $\lg K_{ass}$ (а) и $\lg(\Lambda_0\eta)$ (б) от $100/\epsilon_r$ в смешанных растворителях:

- – ацетонитрил – 1,4-диоксан [191];
- × – бензол – *o*-дихлорбензол [154] (вариант Б табл. А4);
- Δ – нитробензол – тетрахлорметан [171];
- ◇ – *p*-нитроанилин – 1,4-диоксан [191];
- – нитробензол – анизол [225].

Таблица А.7

Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности *n*-Bu₄NPic в смесях *n*-бутиронитрил – 1,4-диоксан [193] при 25.0 °С

$\omega / \% \text{ Диоксана}$	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_{ass}$
0.0	24.26	0.553	84.72	1.34
22.4	19.61	0.598	78.50	1.92
37.6	16.41	0.642	73.50	2.37
56.0	12.59	0.720	65.66	3.12
67.1	10.14	0.788	60.49	3.85

Таблица А.8

Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности *n*-Bu₄NPic в смесях *n*-бутиронитрил – CCl₄ [193] при 25.0 °С

$\omega / \% \text{ CCl}_4$	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_{ass}$
0.0	24.26	0.553	84.72	1.34
45.0	17.42	0.621	72.54	2.29
63.7	13.28	0.670	64.73	3.04
72.9	10.79	0.702	59.34	3.62

Таблица А.9

Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности *n*-Bu₄NPic в смесях *n*-бутиронитрил – бензол [193] при 25.0 °С

$\omega / \% \text{ Бензола}$	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_{ass}$
0.0	24.26	0.553	84.72	1.34
34.2	16.55	0.531	86.69	2.41
52.0	12.52	0.533	85.77	3.22
61.4	10.42	0.538	83.43	3.78

Таблица А.10

Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности *n*-Bu₄NPic в смесях *изо*-бутиронитрил – бензол [192] при 25.0 °С

$\omega / \% \text{ Бензола}$	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_{ass}$
0.0	23.81	0.485	96.60	1.58
21.8	19.04	0.477	97.16	2.11
41.2	14.79	0.482	95.16	2.75
61.3	10.38	0.503	91.86	3.88

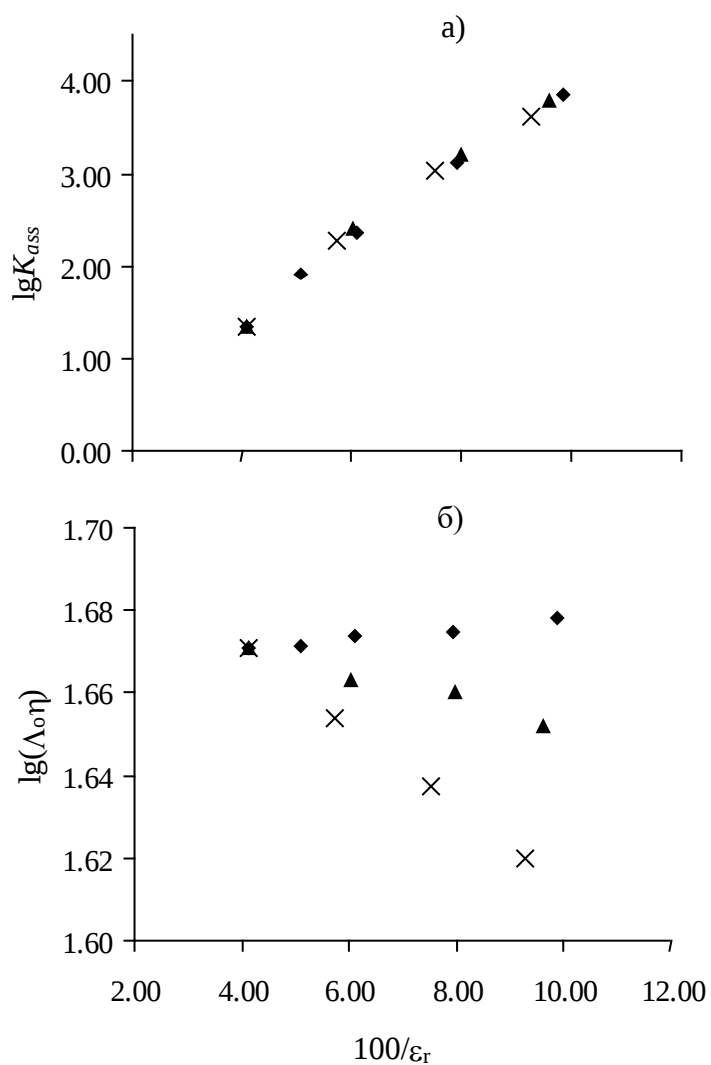


Рис. А.3. Зависимость $\lg K_{ass}$ (а) и $\lg(\Lambda_0\eta)$ (б) от $100/\epsilon_r$ в смесях *n*-бутиронитрила [364]:

▲ – с бензолом,

× – с тетрахлорметаном,

◆ – с 1,4-диоксаном.

Таблица А.11

Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности *n*-Bu₄NPic в смесях *изо*-бутиронитрил – CCl₄ [192] при 25.0 °С

$\omega / \% \text{ CCl}_4$	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_{ass}$
0.0	23.81	0.485	96.60	1.58
32.0	19.49	0.531	86.12	2.06
59.0	14.39	0.600	72.52	2.88
75.1	10.36	0.673	60.70	3.88

Таблица А.12

Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности *n*-Bu₄NPic в смесях *изо*-бутиронитрил – 1,4-диоксан [192] при 25.0 °С

$\omega / \% \text{ Диоксана}$	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_{ass}$
0.0	23.81	0.485	96.60	1.58
25.7	18.98	0.541	86.57	2.12
49.7	13.95	0.630	75.50	2.92
66.0	10.31	0.720	66.77	3.84

Таблица А.13

Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности пикрата *n*-Bu₄NPic в смесях *изо*-бутиронитрил – тетрагидрофуран [192], 25.0 °С

$\omega / \% \text{ ТГФ}$	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_{ass}$
0.0	23.81	0.485	96.60	1.58
31.1	19.40	0.450	101.94	2.08
61.0	14.59	0.446	103.30	2.85
83.0	10.67	0.449	101.98	3.82

Таблица А.14

Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности *n*-Bu₄NPic в смесях *изо*-бутиронитрил – хлорбензол [151] при 25.0 °С

$\omega / \% \text{ ХБ}$	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_{ass}$
20.2	20.98	0.527	90.05	1.88
49.2	16.26	0.596	79.02	2.41
71.8	11.99	0.661	72.31	3.44
81.9	9.90	0.696	67.13	4.11

Таблица А.15

Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности n -Bu₄NPic в смесях *изо*-бутиронитрил –*о*-дихлорбензол [151] при 25.0 °С

$\omega / \% \text{ } o\text{-ДХБ}$	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па}\cdot\text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	$\lg K_{ass}$
35.2	20.86	0.638	75.63	1.83
74.1	15.85	0.916	52.26	2.63
93.9	11.76	1.184	39.88	3.72
100.0	9.99	1.317	37.70	4.77

Таблица А.16

Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности n -Bu₄NPic в смесях *изо*-бутиронитрил –1,2-дихлорэтан [151] при 25.0 °С

$\omega / \% \text{ } 1,2\text{-ДХЭ}$	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па}\cdot\text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	$\lg K_{ass}$
62.1	18.46	0.659	70.93	2.08
83.9	14.63	0.735	63.81	2.70
92.2	12.61	0.768	59.58	3.02
100.0	10.34	0.795	57.54	3.64

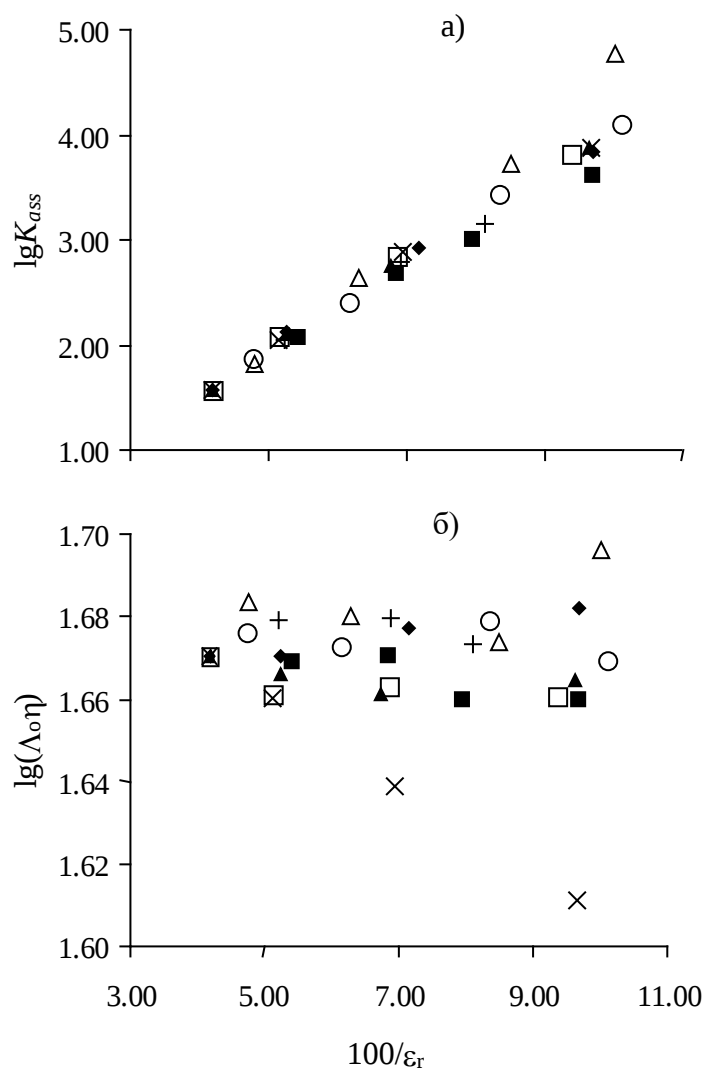


Рис. А.4. Зависимость $\lg K_{ass}$ (а) и $\lg(\Lambda_0\eta)$ (б) от $100/\epsilon_r$ в смесях *изо*-бутиронитрила [362, 363]:

- ▲ – с бензолом,
- × – с тетрахлорметаном,
- ◆ – с 1,4-диоксаном,
- – с тетрагидрофураном,
- – с хлорбензолом,
- Δ – с *o*-дихлорбензолом,
- ⊕ – с *p*-дихлорбензолом,
- – с 1,2-дихлорэтаном.

Таблица А.17

Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности n -Bu₄NPic в смесях *изо*-бутиронитрил –*p*-дихлорбензол [151] при 25.0 °С

ω / % <i>p</i> -ДХБ	ε_r	$\eta \times 10^3$ / Па·с	Λ_0 / См·см ² ·моль ⁻¹	$\lg K_{ass}$
27.9	19.15	0.592	80.72	2.05
51.6	14.48	0.711	67.25	2.79
61.8	12.30	0.773	61.00	3.16

Таблица А.18

Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности Et₄NPic в различных растворителях (литературные данные) при 25.0 °С

Растворитель	ε_r	$\eta \times 10^3$ / Па·с	Λ_0 / См·см ² ·моль ⁻¹	$\lg K_{ass}$	Ссылка
Ацетонитрил	36.20	0.34376	164.5	0.82	[166]
Нитробензол	34.91	1.823	32.15	1.52	[225]
Нитробензол	—	—	32.4	0.85	[170]
Метанол	32.66	0.552	107.37	1.28	[236]
Метанол	32.63	0.5440	107.43	1.42	[174]
Метанол	30.3	0.545	108.5	—	[237]
Ацетон	20.47	0.3040	176.5	1.76	[180]
Триэтилфосфат	12.94	2.147	37.3	2.94	[238]
Пиридин	12.01	—	73.31	2.98	[239]
Диэтилэтил- фосфонат	10.57	1.330	38.1	3.43	[230]
1,2-Дихлорэтан	10.23	0.785	69.44	3.80	[231]

Растворитель	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_{\text{ass}}$	Ссылка
1,1-Дихлорэтан	10	0.4660	116.6	4.46	[140]
1,2-Дихлорэтан	—	—	69.44	3.80	[136]
о-Дихлорбензол	9.93	1.271	47.4	4.94	[165]
о-Дихлорбензол	9.939	1.2778	47.8	4.91	[164]
Диметилфталат	8.37	13.92	5.05	4.33	[240]
Диэтилфталат	7.53	10.82	6.52	4.80	[240]
Дибутилбутил- фосфонат	6.76	3.173	17.5	5.69	[230]
Тритолилфосфат	6.73	138.6	0.316	4.04	[241]
Дибутилфталат	6.36	16.55	5.92	5.74	[240]
Дипентилфталат	5.96	27.58	2.08	5.97	[240]
Ди-(2-этилгексил)- фталат	5.06	58.22	0.276	6.05	[240]
Три-(2-этилгексил)- фосфат	4.72	27.21	0.513	5.49	[241]
Анизол	4.30	1.008	59.62	9.03*	[225]

Примечание: * – значение Λ_0 вычислено по правилу Вальдена.

Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности Me₄NPic в различных растворителях (литературные данные) при 25.0 °C

Растворитель	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_{\text{ass}}$	Ссылка
Диметилформамид	36.71	0.796	76.4	–	[242]
Метанол	32.63	0.5440	115.94	1.47	[174]
Метанол	32.62	0.5445	115.80	1.04	[226]
Нитробензол	–	–	33.3	1.40	[170]
Ацетон	20.47	0.3040	183.1	1.95	[243]
2-Пропанол	19.9	–	–	3.02	[244]
<i>n</i> -Гексанол	13.3	–	–	4.05	[228]
<i>трет</i> -Бутанол	12.5	–	–	4.72	[228]
Пиридин	12.01	0.8824	76.7	3.17	[219]
1,2-Дихлорэтан	10.24	–	73.80	4.45	[169]
1,2-Дихлорэтан	10.23	0.785	73.81	4.49	[231]
1,2-Дихлорэтан	10.23	0.7780	73.81	4.49	[232]

Таблица А.20

**Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности Et₄NPic в
смесях метанол – вода [236] при 25.0 °С**

$\omega / \% \text{ Метанола}$	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_{\text{ass}}$
100	32.66	0.552	107.37	1.28
97.93	33.90	0.602	99.71	1.19
90.75	37.53	0.784	80.59	0.97
74.73	44.96	1.148	57.566	0.63
49.96	56.28	1.560	42.762	0.29
25.01	68.50	1.498	42.535	0.05
0.00	78.48	0.891	62.950	-0.09

Таблица А.21

**Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности Et₄NPic в
смесях метанол – вода [245] при 25.0 °С**

$x / \% \text{ Метанола}$	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
100	31.5	0.545	108.3
80.8	36.6	0.808	76.80
59.8	43.9	1.144	55.93
41.4	52.2	1.441	45.30
21.8	62.9	1.557	41.15
0.00	78.54	0.8494	62.85

Таблица А.22

**Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности Et₄NPic в
смесях этанол – вода [246] при 25.0 °С**

$\omega / \% \text{ Этанол}$	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
100	24.25	1.072	55.0
72.0	36.7	1.757	35.4
58.4	44.2	2.201	29.6
43.3	52.9	2.375	27.8
21.3	66.1	1.824	34.2
0.00	78.54	0.8494	62.8

Таблица А.23

**Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности Et₄NPic в
смесях метанол – этанол [167] при 25.0 °С**

$x / \% \text{ Метанола}$	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$
100	31.5	0.544	108.2
79.75	39.1	0.634	93.6
59.62	27.3	0.729	80.5
39.71	26.0	0.832	71.0
20.45	25.0	0.940	62.4
0.00	24.2	1.072	55.0

**Константы ассоциации и предельные молярные электропроводности Et₄NPic в
смесях нитробензол – анизол [225] при 25.0 °С**

$x / \% \text{ Нитро-бензола}$	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_{ass}$
0.0000	4.30	1.008	59.62	9.03
0.0736	5.82	1.040	57.70	6.74
0.1783	8.00	1.091	54.54	4.95
0.2659	10.04	1.145	52.19	4.19
0.3052	11.02	1.170	50.71	3.84
0.3752	12.80	1.219	48.97	3.40
0.3978	13.43	1.234	48.00	3.26
0.4635	15.27	1.279	45.83	2.91
0.5364	17.55	1.330	44.21	2.62
0.6691	21.77	1.434	40.78	2.23
0.7884	26.00	1.546	37.61	1.98
0.8760	29.59	1.646	35.34	1.80
1.0000	34.91	1.823	32.15	1.52

Примечание: три первых значений Λ_0 вычислены по правилу Вальдена.

Константы ассоциации и предельные молярные проводимости КРіс в различных растворителях (литературные данные) при 25.0 °С

Растворитель	ε_r	$\eta \times 10^3 / \text{Па} \cdot \text{с}$	$\Lambda_0 / \text{См} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\lg K_{ass}$	Ссылка
Форма́мид	109.5	3.30	21.88	–	[247]
Диметилсульфоксид	46.6	1.96	31.7	–	[248]
Диметилсульфоксид	46.6	1.992	31.43	–	[247]
Метанол	36.01	–	99.26	1.09	[172]
Диметилформа́мид	36.71	0.796	68.5	–	[242]
Метанол	32.63	0.5440	99.31	1.44	[174]
Ацетонитрил	36.0	–	161.3	2.04	[24]
Нитробензол	34.5	1.811	33.81	3.16	[177]
Ацетон	20.47	0.3040	165.9	2.46	[180]
Ацетон	20.70	–	166.8	2.54	[24]
2-Пропанол	20.3	–	22.9	3.76	[24]
2-Пропанол	19.90	–	–	4.02	[228]
2-Бутанон	18.01	0.3774	132.72	3.37	[149]
2-Бутанон	18.01	0.3774	132.82	3.79	[220]
2-Бутанол	17.5	–	18.8	3.68	[24]
Метилизобутилкетон	12.92	0.548	96	4.42	[221]
Пиридин	12.01	0.8824	65.7	4.00	[219]

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

**КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ РАСТВОРОВ ИССЛЕДУЕМЫХ
ПИКРАТОВ В 1-ОКТАНОЛЕ И СИСТЕМАХ АЦЕТОН – *n*-БУТИЛАЦЕТАТ И
АЦЕТОН – *n*-ГЕКСАН**

Таблица Б.1

**Зависимость молярной электропроводности от концентрации *n*-Bu₄NPic в *n*-
бутилацетате при 25.0 °С**

Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$	Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$
1 ^б	0.0305	1.39	19 ^б	0.9740	0.34
2 ^б	0.0577	1.06	20 ^а	1.1509	0.37
3 ^б	0.0592	1.12	21 ^б	1.2091	0.35
4 ^б	0.1005	0.91	22 ^а	1.3883	0.35
5 ^а	0.1025	0.88	23 ^б	1.5097	0.33
6 ^б	0.1041	0.83	24 ^а	1.8562	0.32
7 ^б	0.1594	0.75	25 ^б	2.1882	0.30
8 ^а	0.2192	0.66	26 ^а	2.4333	0.31
9 ^б	0.2656	0.61	27 ^б	2.8822	0.27
10 ^а	0.3489	0.55	28 ^б	2.9149	0.29
11 ^б	0.3713	0.53	29 ^а	3.1643	0.30
12 ^б	0.4831	0.44	30 ^б	3.5959	0.29
13 ^а	0.5003	0.48	31 ^а	4.0082	0.30
14 ^б	0.5186	0.46	32 ^б	6.9485	0.29
15 ^а	0.6742	0.43	33 ^б	10.1596	0.32
16 ^б	0.6881	0.42	34 ^б	19.4168	0.46
17 ^а	0.8991	0.39	35 ^б	29.1989	0.64
18 ^б	0.9145	0.38	36 ^б	48.4612	0.99

Продолж. табл. Б.1

Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$
37 ^в	77.5733	1.47

Примечание: ^а – первая серия;^б – вторая серия;^в – третья серия.

Таблица Б.2

Зависимость молярной электропроводности от концентрации $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в смеси 40 % ацетона – 60 % $n\text{-БА}$ при 25.0 °С

Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$	Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$
1	0.0099	96.99	17	0.7652	48.49
2	0.0318	87.67	18	0.8815	46.22
3	0.0614	81.45	19	0.9235	46.03
4	0.0852	76.84	20	1.2219	41.99
5	0.0996	75.74	21	1.3310	41.82
6	0.1264	73.45	22	1.8775	35.44
7	0.1520	69.62	23	2.1873	35.36
8	0.1702	67.61	24	2.4618	35.15
9	0.2337	64.25	25	3.3841	31.33
10	0.2607	62.27	26	3.4188	31.95
11	0.2985	61.03	27	4.6542	28.81
12	0.3598	57.76	28	6.4499	26.33
13	0.3833	57.70	29	7.5998	26.21
14	0.4126	56.10	30	9.6626	23.96
15	0.5106	54.12	31	20.8939	20.70
16	0.6119	51.46			

Таблица Б.3

Зависимость молярной электропроводности от концентрации $n\text{-Bu}_4\text{NPris}$ в смеси 25 % ацетона – 75 % $n\text{-BA}$ при 25.0 °C

Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{моль}^{-1}$
1	0.0364	83.41
2	0.0702	81.68
3	0.0127	78.20
4	0.0314	69.24
5	0.0645	60.88
6	0.1109	56.68
7	0.1845	47.94
8	0.2765	42.51
9	0.4115	37.27
10	0.5572	33.98
11	0.7522	28.53
12	0.9503	28.53
13	1.6477	23.80
14	2.3320	21.40
15	3.1315	19.58
16	5.6440	16.54
17	8.4681	14.64
18	10.5980	14.20

Таблица Б.4

Зависимость молярной электропроводности от концентрации *n*-Bu₄NPic в смеси 12.5 % ацетона – 87.5 % *n*-БА при 25.0 °С

Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$	Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$
1	0.0306	16.64	19	1.1506	3.84
2	0.0366	16.07	20	1.2836	3.99
3	0.0538	13.78	21	1.2977	3.93
4	0.0612	12.75	22	1.5311	3.45
5	0.0714	12.21	23	1.9604	3.38
6	0.1020	10.48	24	2.1623	3.05
7	0.1040	10.53	25	2.5746	3.10
8	0.1494	8.83	26	2.7771	2.80
9	0.1522	9.00	27	3.8478	2.57
10	0.2323	7.58	28	4.1950	2.72
11	0.2563	6.98	29	5.1704	2.44
12	0.3363	6.54	30	5.7614	2.52
13	0.3809	5.90	31	7.1362	2.36
14	0.4137	6.09	32	8.2276	2.40
15	0.5106	5.29	33	9.9178	2.31
16	0.6657	5.14	34	10.779	2.42
17	0.7228	4.58	35	20.999	2.62
18	0.8944	4.22	36	21.9669	2.60

Таблица Б.5

Зависимость молярной электропроводности от концентрации *n*-Bu₄NPic в смеси 80 % ацетона – 20 % *n*-гексана при 25.0 °С

Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$
1	0.0375	152.51
2	0.0549	150.02
3	0.0959	147.60
4	0.1401	145.10
5	0.2191	138.62
6	0.3202	134.21
7	0.4345	130.68
8	0.5792	126.22
9	0.6798	130.97
10	0.9948	117.15
11	1.3139	114.26
12	1.9982	107.03
13	3.0671	96.13
14	4.0109	91.08
15	5.3969	85.48
16	6.4121	85.46
17	8.9604	75.64
18	19.6319	63.87

Таблица Б.6

Зависимость молярной электропроводности от концентрации $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в смеси 70 % ацетона – 30 % n -гексана при 25.0 °С

Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$
1	0.0288	175.84
2	0.0545	161.15
3	0.0844	154.25
4	0.1237	145.39
5	0.1724	139.59
6	0.2504	133.69
7	0.3591	128.75
8	0.5152	121.06
9	0.7388	115.81
10	1.1187	105.94
11	1.5839	97.67
12	2.2604	90.65
13	3.2889	81.68
14	4.5719	73.79
15	6.8473	68.87
16	9.8050	63.39
17	19.6751	52.70

Таблица Б.7

Зависимость молярной электропроводности от концентрации $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ в смеси 60 % ацетона – 40 % n -гексана при 25.0 °С

Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$
1	0.0316	136.80
2	0.0532	130.15
3	0.1117	120.96
4	0.1571	111.66
5	0.2469	102.30
6	0.3183	96.41
7	0.4050	89.04
8	0.6179	82.16
9	0.7713	77.71
10	1.1292	73.35
11	1.5005	66.25
12	2.0983	61.11
13	2.9765	54.51
14	4.4098	48.25
15	5.7332	45.39
16	8.3540	41.66
17	10.0190	40.31
18	21.1259	34.16

Таблица Б.8

Зависимость молярной электропроводности от концентрации $n\text{-Bu}_4\text{NPris}$ в смеси 50 % ацетона – 50 % n -гексана при 25.0 °С

Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{моль}^{-1}$
1	0.0539	105.95
2	0.0427	113.32
3	0.0614	103.20
4	0.0938	92.56
5	0.1355	83.32
6	0.1883	76.09
7	0.2673	67.66
8	0.3923	60.03
9	0.9039	45.45
10	0.8413	46.85
11	1.2136	41.39
12	2.1918	34.17
13	3.0065	31.32
14	5.1573	26.43
15	7.4918	24.03
16	9.8932	22.65
17	13.5609	21.05

Таблица Б.9

Зависимость молярной электропроводности от концентрации $n\text{-Bu}_4\text{NPris}$ в смеси 40 % ацетона – 60 % n -гексана при 25.0 °С

Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$
1	0.0320	56.62
2	0.0572	46.40
3	0.1044	37.12
4	0.1405	33.60
5	0.2403	26.42
6	0.3485	23.03
7	0.4683	20.32
8	0.6400	18.23
9	0.7086	18.49
10	1.0264	15.50
11	1.4121	13.79
12	2.1207	12.01
13	3.1692	10.47
14	4.3336	9.67
15	6.3033	8.90
16	9.1717	8.39
17	19.4195	8.24

Таблица Б.10

Зависимость молярной электропроводности от концентрации $n\text{-Bu}_4\text{NPrs}$ в смеси 27 % ацетона – 73 % n -гексана при 25.0 °С

Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$	Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$
1	0.0305	8.505	20	0.8735	2.091
2	0.0336	7.564	21	0.8941	2.031
3	0.0530	6.516	22	1.3851	1.821
4	0.0619	6.703	23	1.4302	1.645
5	0.0671	5.698	24	2.2809	1.551
6	0.1041	4.655	25	2.3064	1.495
7	0.1058	5.185	26	3.2149	1.381
8	0.1490	3.889	27	3.2406	1.440
9	0.1610	4.244	28	5.0246	1.212
10	0.2092	3.392	29	5.3470	1.308
11	0.2464	3.485	30	5.9699	1.377
12	0.3046	2.852	31	7.5156	1.363
13	0.3121	3.004	32	7.9000	1.343
14	0.3574	3.000	33	9.8286	1.496
15	0.4877	2.624	34	10.4459	1.392
16	0.5178	2.343	35	14.2933	1.586
17	0.6506	2.413	36	19.3329	1.741
18	0.6783	2.220	37	19.8389	1.859
19	0.6823	2.388			

Зависимость молярной электропроводности от концентрации *n*-Bu₄NPic в 1-октаноле при 25.0 °С

Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{моль}^{-1}$
1	0.1432	3.06
2	0.2962	3.03
3	0.7254	2.58
4	1.1641	2.31
5	1.8409	2.02
6	2.6226	1.81
7	4.1142	1.56
8	5.3804	1.42
9	7.5254	1.26
10	9.8801	1.14
11	12.8229	1.04
12	30.4842	0.77
13	59.5662	0.63
14	79.5029	0.59

Таблица Б.12

Зависимость молярной электропроводности от концентрации Et₄N⁺Pic⁻ в смеси 50 % ацетона – 50 % *n*-гексана при 25.0 °С

Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$
1	0.0263	146.36
2	0.0454	131.84
3	0.0906	112.08
4	0.1278	102.04
5	0.1957	90.00
6	0.2694	81.46
7	0.3388	76.11
8	0.4860	66.41
9	0.5994	63.22
10	1.0516	47.92
11	1.4515	42.47
12	2.0072	38.43
13	2.8404	34.35
14	4.1624	30.87
15	5.7723	28.21
16	8.5541	25.47
17	11.0873	24.05

Таблица Б.13

Зависимость молярной электропроводности от концентрации СТАРіс в смеси 50 % ацетона – 50 % *n*-гексана при 25.0 °С

Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{моль}^{-1}$
1	0.0357	83.07
2	0.0517	74.83
3	0.1022	61.21
4	0.1625	52.29
5	0.2282	46.61
6	0.3053	41.82
7	0.3859	38.43
8	0.5828	33.39
9	0.7436	30.51
10	0.9267	28.29
11	1.4081	24.88
12	1.9731	22.14
13	2.7498	19.44
14	4.2079	17.00
15	5.6766	15.51
16	8.1547	13.95
17	9.9256	13.45
18	19.2986	11.90

Таблица Б.14

Зависимость молярной электропроводности от концентрации CРРіс в смеси 50 % ацетона – 50 % *n*-гексана при 25.0 °С

Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{моль}^{-1}$
1	0.0329	92.00
2	0.0548	77.13
3	0.1080	63.55
4	0.1493	57.25
5	0.2308	48.86
6	0.3151	44.29
7	0.3976	40.67
8	0.6230	34.30
9	0.7709	32.09
10	1.0028	30.16
11	1.3665	26.77
12	2.7356	17.16
13	2.7617	20.77
14	4.2013	18.25
15	5.7551	16.47
16	7.9257	15.11
17	9.9165	14.39
18	18.4950	12.76

**Зависимость молярной электропроводности от концентрации КРіс в смеси
50 % ацетона – 50 % *n*-БА при 25.0 °С**

Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$	Раствор	$c \times 10^3 / \text{М}$	$\Lambda / \text{См см}^2 \text{ моль}^{-1}$
1	0.0300	93.758	17	0.9027	39.721
2	0.0340	93.065	18	0.9047	38.354
3	0.0565	85.626	19	1.4775	32.108
4	0.0602	83.160	20	1.5083	33.174
5	0.1072	75.276	21	2.1437	29.277
6	0.1079	72.414	22	2.2282	27.847
7	0.1622	67.207	23	3.4631	23.837
8	0.1756	64.369	24	3.4631	23.837
9	0.2914	55.325	25	4.6211	22.233
10	0.2948	57.000	26	4.6892	21.681
11	0.4207	49.693	27	5.9073	20.317
12	0.4252	50.338	28	5.9645	20.224
13	0.5708	46.318	29	7.1803	19.094
14	0.5728	45.361	30	7.3906	18.888
15	0.7302	42.517	31	8.7140	18.234
16	0.7392	42.672	32	8.8522	17.403

ПРИЛОЖЕНИЕ В

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ РАСТВОРОВ ИССЛЕДУЕМЫХ ПИКРАТОВ В ЧИСТЫХ И СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Таблица В.1

Оптическая плотность растворов *n*-Bu₄NPic (*c* = 5×10⁻⁵ М) в 2-пропанол, ацетоне и *n*-БА при 25 °С (*l* = 1 см)

λ / нм	Оптическая плотность			λ / нм	Оптическая плотность		
	2-пропанол	ацетон	<i>n</i> -БА		2-пропанол	ацетон	<i>n</i> -БА
330	0.429	0.312	0.347	405	0.605	0.752	0.507
335	0.522	0.333	0.428	410	0.563	0.701	0.493
340	0.615	0.388	0.517	415	0.517	0.656	0.483
345	0.702	0.474	0.620	420	0.467	0.611	0.474
350	0.789	0.567	0.721	425	0.409	0.570	0.460
355	0.854	0.666	0.796	430	0.340	0.529	0.438
360	0.881	0.772	0.870	435	0.285	0.480	0.409
365	0.879	0.839	0.907	440	0.221	0.424	0.361
370	0.857	0.939	0.900	445	0.163	0.345	0.293
375	0.822	0.979	0.870	450	0.114	0.259	0.210
380	0.778	0.996	0.790	455	0.076	0.174	0.131
385	0.737	0.955	0.695	460	0.047	0.101	0.073
390	0.704	0.893	0.620	465	0.029	0.051	0.036
395	0.677	0.836	0.569	470	0.018	0.022	0.015
400	0.643	0.796	0.533				

**Оптическая плотность растворов *n*-Bu₄NPic ($c = 5 \times 10^{-4}$ М) в смесях ацетон - *n*-
БА (% (масс.) ацетона) при 18-20 °С ($l = 0.1$ см)**

λ / нм	Оптическая плотность				
	3.6 %	10 %	25 %	50 %	100 %
330	0.403	0.378	0.353	0.322	0.307
335	0.482	0.444	0.406	0.363	0.363
340	0.573	0.526	0.479	0.429	0.435
345	0.681	0.621	0.571	0.512	0.522
350	0.789	0.729	0.678	0.620	0.629
355	0.872	0.822	0.775	0.724	0.735
360	0.942	0.902	0.860	0.830	0.842
364	0.965	0.939	0.910	0.894	0.909
366	0.968	0.948	0.928	0.922	0.937
368	0.963	0.951	0.938	0.946	0.959
370	0.955	0.950	0.946	0.962	0.979
374	0.922	0.936	0.951	0.991	1.008
380	0.820	0.861	0.906	0.989	1.004
384	0.744	0.794	0.850	0.947	0.964
386	0.714	0.763	0.821	0.923	0.940
390	0.658	0.709	0.769	0.874	0.890
395	0.607	0.659	0.719	0.822	0.842
400	0.570	0.617	0.677	0.777	0.798
404	0.548	0.590	0.645	0.741	0.763
406	0.533	0.569	0.616	0.702	0.723
410	0.527	0.560	0.604	0.683	0.704
414	0.517	0.543	0.579	0.649	0.667
418	0.506	0.527	0.556	0.615	0.632
420	0.499	0.518	0.544	0.598	0.615
425	0.480	0.494	0.511	0.556	0.571
430	0.453	0.464	0.476	0.514	0.525

Продолж. табл. В.2

λ / нм	Оптическая плотность				
	3.6 %	10 %	25 %	50 %	100 %
435	0.414	0.423	0.431	0.465	0.473
440	0.357	0.364	0.374	0.403	0.408
445	0.282	0.282	0.298	0.326	0.328
450	0.198	0.207	0.217	0.234	0.244
455	0.124	0.133	0.138	0.155	0.162
460	0.068	0.074	0.079	0.091	0.098
465	0.034	0.038	0.042	0.047	0.053
470	0.015	0.017	0.018	0.020	0.024

Таблица В.3

**Оптическая плотность растворов Et₄NPic ($c = 5 \times 10^{-4}$ М) в смесях ацетон – *n*-БА
(% (масс.) ацетона) при 18-20 °С ($l = 0.1$ см)**

λ / нм	Оптическая плотность				
	3.6 %	10 %	25 %	50 %	100 %
330	0.336	0.349	0.304	0.254	0.271
335	0.431	0.421	0.370	0.322	0.332
340	0.529	0.510	0.450	0.400	0.408
345	0.638	0.609	0.545	0.485	0.496
350	0.743	0.722	0.653	0.593	0.603
355	0.834	0.814	0.759	0.700	0.713
360	0.906	0.891	0.848	0.801	0.816
364	0.931	0.925	0.902	0.867	0.883
366	0.934	0.933	0.923	0.896	0.912
368	0.929	0.936	0.937	0.919	0.935
370	0.922	0.933	0.947	0.955	0.954

λ / нм	Оптическая плотность				
	3.6 %	10 %	25 %	50 %	100 %
374	0.893	0.913	0.955	0.966	0.983
380	0.870	0.893	0.952	0.975	0.991
384	0.801	0.836	0.922	0.963	0.980
386	0.730	0.752	0.857	0.914	0.928
390	0.648	0.684	0.793	0.851	0.870
395	0.598	0.635	0.743	0.802	0.822
400	0.563	0.597	0.701	0.759	0.778
404	0.543	0.574	0.669	0.724	0.743
406	0.530	0.555	0.638	0.687	0.704
410	0.524	0.547	0.625	0.667	0.685
414	0.515	0.534	0.598	0.632	0.649
418	0.505	0.521	0.573	0.601	0.615
420	0.499	0.513	0.560	0.586	0.598
425	0.480	0.491	0.526	0.545	0.555
430	0.455	0.463	0.489	0.503	0.510
435	0.417	0.424	0.446	0.455	0.461
440	0.360	0.367	0.385	0.393	0.398
445	0.286	0.292	0.309	0.319	0.320
450	0.201	0.208	0.223	0.230	0.236
455	0.124	0.131	0.144	0.152	0.157
460	0.068	0.073	0.082	0.087	0.094
465	0.035	0.039	0.044	0.045	0.050
470	0.014	0.017	0.019	0.019	0.024

Оптическая плотность растворов $n\text{-Bu}_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ ($c = 5.0 \times 10^{-4}$ М) в смесях 2-пропанол - 1-октанол (% (масс.) 2-пропанола) при 18-20 °С ($l = 0.1\text{см}$)

λ / нм	Оптическая плотность					
	3.8 %	5 %	10 %	20 %	50 %	100 %
330	0.477	0.474	0.473	0.466	0.450	0.454
335	0.564	0.558	0.559	0.551	0.536	0.539
340	0.650	0.646	0.648	0.639	0.626	0.631
345	0.730	0.724	0.729	0.723	0.715	0.721
350	0.787	0.779	0.789	0.786	0.781	0.796
354	0.797	0.802	0.814	0.815	0.820	0.837
358	0.822	0.814	0.828	0.833	0.842	0.863
360	0.819	0.814	0.830	0.836	0.848	0.873
364	0.804	0.798	0.817	0.827	0.844	0.875
368	0.778	0.773	0.793	0.806	0.828	0.862
370	0.763	0.758	0.779	0.793	0.816	0.853
375	0.725	0.720	0.739	0.756	0.787	0.820
380	0.679	0.674	0.694	0.712	0.740	0.774
385	0.641	0.637	0.656	0.672	0.701	0.735
390	0.615	0.610	0.628	0.643	0.670	0.704
395	0.593	0.590	0.606	0.619	0.644	0.675
400	0.568	0.563	0.579	0.591	0.614	0.641
404	0.546	0.542	0.557	0.566	0.586	0.612
408	0.520	0.516	0.530	0.538	0.556	0.580
410	0.507	0.503	0.517	0.524	0.541	0.562
414	0.480	0.477	0.489	0.495	0.507	0.527
418	0.448	0.445	0.457	0.460	0.471	0.488
420	0.431	0.428	0.440	0.442	0.451	0.466
425	0.383	0.381	0.390	0.390	0.397	0.410
430	0.329	0.326	0.335	0.333	0.338	0.347

Продолж. табл. В.4

λ / нм	Оптическая плотность					
	3.8 %	5 %	10 %	20 %	50 %	100 %
435	0.269	0.326	0.276	0.275	0.277	0.283
440	0.210	0.211	0.215	0.215	0.217	0.222
445	0.157	0.158	0.163	0.161	0.162	0.164
450	0.111	0.111	0.115	0.114	0.114	0.113
455	0.073	0.074	0.077	0.077	0.075	0.073
460	0.046	0.047	0.049	0.047	0.047	0.046
465	0.025	0.027	0.029	0.028	0.028	0.026
470	0.012	0.013	0.015	0.014	0.014	0.014

Таблица В.5

Оптическая плотность растворов *n*-Bu₄NPr₃ ($c = 5 \times 10^{-4}$ М) в смесях ацетон - *n*-гексан (% (масс.) ацетона) при 18-20 °С ($l = 0.1$ см)

λ / нм	Оптическая плотность						
	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %
330	0.464	0.407	0.385	0.355	0.314	0.313	0.288
335	0.561	0.493	0.470	0.434	0.384	0.383	0.352
340	0.671	0.594	0.567	0.525	0.470	0.467	0.431
345	0.792	0.707	0.679	0.632	0.569	0.566	0.528
350	0.904	0.823	0.797	0.749	0.688	0.682	0.642
355	0.979	0.908	0.893	0.851	0.795	0.794	0.759
360	1.027	0.973	0.968	0.938	0.891	0.897	0.866
365	1.020	0.995	1.006	0.991	0.959	0.976	0.953
370	0.967	0.965	0.997	1.005	0.991	1.018	1.003
375	0.888	0.917	0.959	0.989	0.996	1.035	1.032
380	0.783	0.830	0.885	0.935	0.963	1.012	1.020

λ / нм	Оптическая плотность						
	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %
385	0.692	0.739	0.800	0.859	0.896	0.951	0.963
390	0.626	0.669	0.728	0.789	0.832	0.879	0.898
395	0.586	0.620	0.678	0.736	0.771	0.824	0.843
400	0.568	0.590	0.642	0.695	0.725	0.778	0.798
405	0.557	0.562	0.612	0.657	0.685	0.734	0.752
410	0.551	0.552	0.587	0.625	0.646	0.688	0.703
415	0.547	0.540	0.568	0.595	0.610	0.649	0.660
420	0.534	0.526	0.547	0.566	0.577	0.611	0.619
425	0.516	0.504	0.520	0.532	0.539	0.571	0.575
430	0.488	0.475	0.488	0.494	0.498	0.527	0.529
435	0.449	0.434	0.443	0.446	0.451	0.477	0.478
440	0.389	0.375	0.381	0.384	0.388	0.411	0.413
445	0.310	0.301	0.306	0.308	0.313	0.334	0.337
450	0.221	0.215	0.223	0.222	0.227	0.243	0.248
455	0.141	0.140	0.146	0.147	0.149	0.162	0.165
460	0.081	0.080	0.087	0.088	0.087	0.097	0.100

Оптическая плотность растворов $n\text{-Bu}_4\text{NPr}^{\text{ic}}$ ($c = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$) в спиртосодержащих растворителях при 18-20 °C ($l = 0.1 \text{ см}$)

$\lambda /$ нм	Оптическая плотность			$\lambda /$ нм	Оптическая плотность		
	1- октанол	3.6 % 2- пропанола – 96.4 % $n\text{-BA}$	3.6 % 2- пропанола – 96.4 % толуола		1- октанол	3.6 % 2- пропанола – 96.4 % $n\text{-BA}$	3.6 % 2- пропанола – 96.4 % толуола
330	0.488	0.393	0.445	405	0.543	0.519	0.456
335	0.575	0.477	0.524	410	0.510	0.505	0.456
340	0.661	0.574	0.614	415	0.476	0.493	0.456
345	0.741	0.677	0.703	420	0.434	0.478	0.452
350	0.798	0.782	0.780	425	0.386	0.458	0.440
355	0.824	0.860	0.826	430	0.330	0.427	0.419
360	0.830	0.921	0.848	435	0.271	0.386	0.396
365	0.807	0.934	0.830	440	0.213	0.329	0.340
370	0.770	0.910	0.780	445	0.160	0.258	0.285
375	0.730	0.860	0.719	450	0.114	0.180	0.223
380	0.683	0.770	0.634	455	0.078	0.113	0.162
385	0.645	0.684	0.559	460	0.049	0.063	0.109
390	0.619	0.618	0.508	465	0.031	0.032	0.068
395	0.599	0.574	0.478	470	0.017	0.014	0.039
400	0.572	0.541	0.464				

Оптическая плотность растворов СТАРiс и СРРiс ($c = 5 \times 10^{-4}$ М) в смесях ацетон - *n*-гексан (% (масс.) ацетона) при 21-25 °С ($l = 0.1$ см)

λ / нм	Оптическая плотность						
	СРРiс			СТАРiс			
	20 %	40 %	50 %	20 %	40 %	50 %	60 %
330	0.446	0.353	0.350	0.442	0.368	0.344	0.317
335	0.541	0.427	0.424	0.538	0.450	0.421	0.387
340	0.644	0.513	0.512	0.642	0.541	0.509	0.472
345	0.751	0.614	0.615	0.755	0.651	0.614	0.571
350	0.849	0.725	0.722	0.854	0.765	0.732	0.688
355	0.913	0.817	0.818	0.915	0.859	0.835	0.798
360	0.954	0.897	0.892	0.956	0.937	0.926	0.920
365	0.945	0.942	0.946	0.948	0.983	0.987	0.997
370	0.896	0.954	0.954	0.900	0.984	1.008	1.040
375	0.821	0.937	0.946	0.823	0.957	1.000	1.053
380	0.724	0.887	0.901	0.724	0.898	0.956	1.029
385	0.642	0.812	0.829	0.641	0.817	0.884	0.966
390	0.582	0.747	0.759	0.584	0.748	0.814	0.893
395	0.547	0.701	0.711	0.550	0.702	0.762	0.837
400	0.528	0.664	0.674	0.531	0.665	0.721	0.793
405	0.517	0.631	0.635	0.522	0.637	0.686	0.750
410	0.514	0.602	0.607	0.519	0.605	0.653	0.707
415	0.508	0.579	0.576	0.514	0.581	0.624	0.670
420	0.496	0.552	0.548	0.503	0.559	0.589	0.633
425	0.480	0.525	0.518	0.489	0.532	0.556	0.593
430	0.455	0.491	0.486	0.462	0.499	0.522	0.550
435	0.417	0.448	0.442	0.416	0.453	0.475	0.502
440	0.356	0.388	0.381	0.352	0.387	0.411	0.437
445	0.281	0.312	0.306	0.270	0.307	0.330	0.357

$\lambda / \text{нм}$	Оптическая плотность						
	СРРiс			СТАРiс			
	20 %	40 %	50 %	20 %	40 %	50 %	60 %
450	0.200	0.227	0.224	0.185	0.220	0.241	0.267
455	0.127	0.148	0.149	0.114	0.144	0.160	0.180
460	0.074	0.088	0.088	0.065	0.085	0.098	0.113
465	0.041	0.047	0.048	0.033	0.046	0.057	0.067
470	0.019	0.023	0.021	0.014	0.022	0.029	0.036

Таблица В.8

Коэффициенты экстинкции растворов *n*-Bu₄NPiс (1 – $c = 5 \times 10^{-4}$ М, 2 – $c = 6 \times 10^{-5}$ М, 3 – $c = 2 \times 10^{-5}$ М) в смесях ацетон - *n*-БА (% (масс.) ацетона) при 18-20 °С

$\lambda / \text{нм}$	$E \times 10^{-3} / \text{М}^{-1} \text{см}^{-1}$								
	15 %			20 %			25 %		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
330	6.13	6.30	6.04	6.04	6.10	5.09	5.56	5.58	5.57
335	7.50	7.59	7.34	7.40	7.32	6.43	6.74	6.61	6.42
340	9.11	9.16	8.83	8.98	8.89	8.61	8.16	7.97	7.81
345	10.91	10.98	10.73	10.77	10.70	10.34	9.75	9.61	9.46
350	12.88	12.95	12.72	12.80	12.76	12.46	11.38	11.57	11.40
355	14.64	14.84	14.57	14.60	14.70	14.59	12.82	13.46	13.24
360	15.99	16.43	16.27	16.21	16.40	16.27	14.24	15.22	15.18
364	16.78	17.28	17.17	17.03	17.51	17.56	15.07	16.32	16.32
366	17.01	17.60	17.51	17.33	17.84	17.95	15.33	16.72	16.77
368	17.12	17.76	17.76	17.51	18.13	18.30	15.59	17.08	17.22
370	17.14	17.85	17.96	17.60	18.32	18.55	15.66	17.35	17.52
374	16.88	17.73	17.91	15.57	18.40	18.84	15.74	17.64	18.06

$\lambda / \text{нм}$	$E \times 10^{-3} / \text{М}^{-1} \text{см}^{-1}$								
	15 %			20 %			25 %		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
376	16.58	17.53	17.76	17.29	18.28	18.84	15.63	17.66	18.11
380	15.60	16.61	17.12	16.43	17.71	18.35	15.02	17.23	17.91
385	14.10	15.27	15.77	15.01	16.41	17.14	13.83	16.27	16.98
390	12.89	13.94	14.47	13.74	15.03	15.88	12.69	15.09	15.78
395	11.95	12.98	13.52	12.73	14.08	14.84	11.82	14.16	14.83
400	11.21	12.22	12.72	11.98	13.19	14.00	11.12	13.30	13.98
404	10.67	11.66	12.18	11.45	12.63	13.35	10.56	12.70	13.34
408	10.24	11.18	11.63	10.95	12.10	12.71	10.08	12.07	12.64
410	10.10	10.96	11.38	10.73	11.79	12.41	9.86	11.77	12.29
414	9.76	10.59	10.93	10.35	11.36	11.87	9.46	11.22	11.74
416	9.49	10.19	10.48	9.98	10.88	11.33	9.05	10.72	11.10
420	9.34	10.01	10.28	9.80	10.63	11.03	8.85	10.44	10.85
425	8.89	9.49	9.73	9.31	10.01	10.34	8.33	9.78	10.1
430	8.34	8.87	9.08	8.72	9.31	9.64	7.78	9.06	9.36
435	7.63	8.12	8.28	7.97	8.51	8.80	7.09	8.23	8.51
440	6.63	6.98	7.19	6.89	7.39	7.67	6.17	7.14	7.36
445	5.32	5.65	5.84	5.55	5.93	6.18	4.93	5.76	5.97
450	3.82	4.06	4.09	3.99	4.30	4.50	3.62	4.20	4.38
455	2.43	2.57	2.69	2.60	2.77	2.92	2.35	2.71	2.84
460	1.39	1.47	1.55	1.47	1.58	1.68	1.35	1.56	1.59
465	0.72	0.77	0.85	0.77	0.82	0.94	0.70	0.78	0.85
470	0.30	0.32	0.35	0.33	0.35	0.35	0.35	0.33	0.30

Коэффициенты экстинкции растворов *n*-Bu₄NPic (1 – $c = 8 \times 10^{-4}$ М, 2 – $c = 2 \times 10^{-5}$ М) в смесях ацетон - *изо*-БА (% (масс.) ацетона) при 18-20 °С

$\lambda /$ нм	$E \times 10^{-3} / \text{М}^{-1} \text{ см}^{-1}$								
	25 %				30 %			40 %	
	1	3×10^{-4} М	5×10^{-5} М	2	1	2	2×10^{-6} М	1	2
330	5.91	5.82	5.73	5.48	6.13	5.37	–	5.33	5.27
335	7.18	7.09	6.88	6.66	7.49	6.43	7.89	6.47	6.24
340	8.74	8.71	8.35	8.03	9.09	7.83	9.47	7.97	7.56
345	10.45	10.51	10.11	9.70	10.94	9.54	11.26	9.52	9.18
350	12.46	12.57	12.10	11.66	12.99	11.50	13.25	11.36	11.16
355	14.24	14.42	14.12	13.61	15.00	13.45	15.25	13.36	13.08
360	15.80	15.63	15.85	15.43	16.69	15.46	17.04	14.92	15.11
364	16.73	17.00	16.97	16.70	17.75	16.72	18.51	16.06	16.38
366	17.04	17.31	17.46	17.14	18.17	17.27	19.04	16.48	16.99
368	17.26	17.55	17.79	17.63	18.45	17.67	19.67	16.84	17.50
370	17.39	17.69	18.04	17.92	18.61	18.02	20.09	17.12	17.90
374	17.37	17.78	18.38	18.36	18.79	18.67	20.62	17.44	18.56
376	17.25	17.63	18.44	18.41	18.61	18.83	20.83	17.40	18.76
380	16.55	17.00	18.04	18.22	17.97	18.67	20.83	16.92	18.81
384	15.37	16.10	17.16	17.48	16.99	17.97	20.20	16.13	18.10
386	14.90	15.61	16.64	16.94	16.42	17.47	19.67	15.77	17.70
390	13.95	14.59	15.68	16.01	15.46	16.57	18.62	14.90	16.73
395	13.07	13.64	14.72	15.03	14.48	15.56	17.46	14.00	15.82
400	12.29	12.80	13.84	14.20	13.64	14.76	16.62	13.22	14.96
404	11.76	12.19	13.24	13.52	13.00	14.06	15.88	12.59	14.20
408	11.21	11.58	12.59	12.78	12.38	13.30	15.15	11.91	13.44
410	10.97	11.35	12.28	12.49	12.09	12.90	14.73	11.63	13.08
414	10.55	10.89	11.65	11.80	11.57	12.25	13.89	11.05	12.32
416	10.13	10.42	11.10	11.21	11.07	11.65	13.25	10.49	11.66

$\lambda /$ нм	$E \times 10^{-3} / \text{М}^{-1} \text{см}^{-1}$								
	25 %				30 %			40 %	
	1	$3 \times 10^{-4} \text{ М}$	$5 \times 10^{-5} \text{ М}$	2	1	2	$2 \times 10^{-6} \text{ М}$	1	2
420	9.91	10.19	1.85	10.92	10.83	11.19	12.83	10.21	11.36
425	9.32	9.58	10.11	10.09	10.16	10.44	11.78	9.53	10.50
430	8.69	8.86	9.34	9.30	9.43	9.59	10.94	8.82	9.64
435	7.88	8.08	8.41	8.42	8.49	8.63	9.89	7.97	8.67
440	6.77	6.92	7.23	7.25	7.35	7.48	8.42	6.85	7.45
445	5.44	5.59	5.79	5.73	5.88	6.02	6.84	5.51	6.03
450	3.92	4.02	4.13	4.21	4.26	4.37	5.05	4.02	4.41
455	2.53	2.61	2.66	2.69	2.75	2.86	3.37	2.62	2.89
460	1.48	1.51	1.51	1.52	2.37	1.71	2.10	1.55	1.67
465	0.78	0.81	0.76	0.78	0.85	0.85	1.37	0.82	0.86
470	0.34	0.35	0.29	0.34	0.37	0.35	0.84	0.36	0.30

Таблица В.10

Коэффициенты экстинкции растворов *n*-Bu₄NPic (1 – $c = 5 \times 10^{-4} \text{ М}$, 2 – $c = 5 \times 10^{-5} \text{ М}$, 3 – $c = 5 \times 10^{-6} \text{ М}$) в смесях ацетон - *n*-гексан (% (масс.) ацетона) при 22 °С

$\lambda /$ нм	$E \times 10^{-3} / \text{М}^{-1} \text{см}^{-1}$								
	30 %			40 %			50 %		
	$4.4 \times 10^{-4} \text{ М}$	$6.7 \times 10^{-5} \text{ М}$	3	1	2	3	1	2	3
330	6.92	7.02	–	6.37	6.11	–	6.04	5.73	6.50
335	8.26	8.37	8.17	7.77	7.36	7.35	7.35	6.92	7.16
340	9.68	10.04	9.81	9.44	8.95	8.39	8.98	8.40	8.34
345	11.30	11.91	11.66	11.30	10.75	10.01	10.81	10.17	9.99
350	13.39	13.97	13.80	13.52	12.88	11.99	12.95	12.26	12.07

$\lambda /$ нм	$E \times 10^{-3} / \text{М}^{-1} \text{ см}^{-1}$								
	30 %			40 %			50 %		
	4.4×10^{-4} М	6.7×10^{-5} М	3	1	2	3	1	2	3
355	14.86	15.64	15.52	15.48	14.89	13.88	14.96	14.31	14.08
360	16.12	16.99	17.00	17.15	16.62	15.70	16.76	16.16	16.00
365	16.75	17.76	17.82	18.22	17.85	17.07	18.05	17.65	17.49
370	16.68	17.75	17.94	18.56	18.38	17.84	18.64	18.46	18.45
375	16.08	17.09	17.57	18.31	18.40	18.20	18.75	18.82	18.93
380	14.78	15.87	16.47	17.26	17.65	17.84	18.14	18.48	18.73
385	13.29	14.28	14.99	15.87	16.33	16.75	16.85	17.39	17.73
390	12.07	12.97	13.67	14.48	14.97	15.50	15.56	16.06	16.40
395	11.17	12.06	12.77	13.44	13.96	14.49	14.52	15.04	15.40
400	10.52	11.32	12.07	12.65	13.17	13.68	13.71	14.21	14.60
405	10.02	10.79	11.46	11.98	12.44	12.87	12.95	13.41	13.76
410	9.64	10.35	10.88	11.38	11.75	12.03	12.21	12.58	12.83
415	9.35	9.99	10.43	10.87	11.16	11.30	11.55	11.82	11.95
420	9.05	9.62	10.02	10.42	10.57	10.65	10.90	11.10	11.23
425	8.63	9.20	9.49	9.85	9.96	9.97	10.22	10.37	10.43
430	8.17	8.68	8.87	9.21	9.29	9.20	9.48	9.55	9.55
435	7.50	7.93	8.01	8.42	8.44	8.27	8.55	8.62	8.58
440	6.54	6.87	6.90	7.30	7.32	7.18	7.39	7.42	7.34
445	5.28	5.53	5.54	5.89	5.90	5.81	5.97	5.95	5.90
450	3.84	4.00	3.90	4.25	4.28	4.20	4.32	4.36	4.25
455	2.54	2.61	2.46	2.80	2.80	2.70	2.90	2.87	2.69
460	1.51	1.51	1.36	1.62	1.60	1.53	1.70	1.69	1.48

Оптическая плотность растворов *n*-Bu₄NPic ($c = 5.0 \times 10^{-4}$ М) в смеси 25 % ацетона – 75 % *n*-БА с добавлением LiClO₄ ($c = 1.3 \times 10^{-3}$ М) и NaClO₄ ($c = 1.2 \times 10^{-3}$ М) при 18-23 °С ($l = 0.1$ см)

λ / нм	Оптическая плотность			λ / нм	Оптическая плотность		
	без соли	с LiClO ₄	с NaClO ₄		без соли	с LiClO ₄	с NaClO ₄
330	0.314	0.568	0.523	405	0.638	0.504	0.507
335	0.388	0.648	0.610	410	0.599	0.487	0.507
340	0.472	0.711	0.694	415	0.561	0.462	0.499
345	0.571	0.751	0.756	420	0.527	0.423	0.481
350	0.680	0.753	0.792	425	0.492	0.373	0.447
355	0.785	0.729	0.783	430	0.455	0.309	0.398
360	0.876	0.697	0.751	435	0.412	0.243	0.332
365	0.934	0.655	0.693	440	0.357	0.175	0.253
370	0.960	0.613	0.634	445	0.287	0.118	0.177
375	0.959	0.579	0.577	450	0.207	0.072	0.109
380	0.918	0.552	0.532	455	0.135	0.041	0.059
385	0.842	0.534	0.502	460	0.077	0.020	0.028
390	0.772	0.522	0.494	465	0.040	–	0.012
395	0.720	0.520	0.497	470	0.019	–	0.006
400	0.677	0.515	0.504				

Таблица В.12

Оптическая плотность растворов *n*-Bu₄NPic ($c = 5.0 \times 10^{-4}$ М) в смеси 25 % ацетона – 75 % *n*-БА с добавлением Mg(ClO₄)₂ ($c = 2.8 \times 10^{-3}$ М), La(NO₃)₃ ($c = 2.6 \times 10^{-3}$ М), Ho(NO₃)₃ ($c = 1.6 \times 10^{-3}$ М) и Th(NO₃)₄ ($c = 1.5 \times 10^{-3}$ М) при 18-24 °С ($l = 0.1$ см)

λ / нм	Оптическая плотность				
	без соли	Mg(ClO ₄) ₂	La(NO ₃) ₃	Ho(NO ₃) ₃	Th(NO ₃) ₄
330	0.314	0.664	0.754	0.554	0.425
335	0.388	0.693	0.707	0.540	0.390
340	0.472	0.699	0.640	0.518	0.351
345	0.571	0.684	0.561	0.502	0.318
350	0.680	0.641	0.481	0.498	0.285
355	0.785	0.594	0.423	0.505	0.259
360	0.876	0.550	0.390	0.526	0.240
365	0.934	0.507	0.375	0.539	0.220
370	0.960	0.475	0.373	0.550	0.25
375	0.959	0.454	0.382	0.554	0.191
380	0.918	0.444	0.393	0.545	0.178
385	0.842	0.447	0.398	0.518	0.161
390	0.772	0.455	0.406	0.495	0.149
395	0.720	0.464	0.404	0.474	0.137
400	0.677	0.466	0.393	0.450	0.122
405	0.638	0.461	0.371	0.422	0.107
410	0.599	0.444	0.344	0.393	0.096
415	0.561	0.419	0.302	0.362	0.080
420	0.527	0.378	0.255	0.326	0.067
425	0.492	0.324	0.203	0.287	0.052
430	0.455	0.259	0.157	0.248	0.040
435	0.412	0.197	0.117	0.212	0.031
440	0.357	0.138	0.083	0.171	0.020

λ / нм	Оптическая плотность				
	без соли	Mg(ClO ₄) ₂	La(NO ₃) ₃	Ho(NO ₃) ₃	Th(NO ₃) ₄
445	0.287	0.090	0.056	0.129	0.012
450	0.207	0.056	0.036	0.090	0.007
455	0.135	0.032	0.022	0.053	0.004
460	0.077	0.019	0.012	0.024	—
465	0.040	—	0.007	0.007	—

Таблица В.13

Оптическая плотность растворов *n*-Bu₄NPic ($c = 4.9 \times 10^{-4}$ М) в смеси 25 % ацетона – 75 % *n*-БА с добавлением LiClO₄ ($c = 2.6 \times 10^{-3}$ М), Mg(ClO₄)₂ ($c = 2.8 \times 10^{-3}$ М) и 12-краун-4 ($c = 1.3 \times 10^{-2}$ М) при 24 °С ($l = 0.1$ см)

λ / нм	Оптическая плотность				
	без соли	с LiClO ₄	с Mg(ClO ₄) ₂	с LiClO ₄ и 12К4	с Mg(ClO ₄) ₂ и 12К4
330	0.310	0.630	0.656	0.636	0.647
335	0.381	0.702	0.685	0.710	0.675
340	0.466	0.756	0.691	0.762	0.681
345	0.562	0.779	0.676	0.784	0.666
350	0.675	0.756	0.633	0.757	0.626
355	0.781	0.708	0.587	0.704	0.580
360	0.875	0.655	0.543	0.645	0.537
365	0.940	0.601	0.501	0.587	0.497
370	0.970	0.553	0.469	0.537	0.465
375	0.974	0.522	0.449	0.503	0.445
380	0.940	0.498	0.439	0.483	0.434
385	0.871	0.493	0.442	0.478	0.436
390	0.801	0.495	0.450	0.483	0.442

Продолж. табл. В.13

λ / нм	Оптическая плотность				
	без соли	с LiClO ₄	с Mg(ClO ₄) ₂	с LiClO ₄ и 12K4	с Mg(ClO ₄) ₂ и 12K4
395	0.749	0.500	0.458	0.493	0.450
400	0.705	0.502	0.460	0.498	0.452
405	0.665	0.496	0.455	0.498	0.447
410	0.628	0.484	0.439	0.490	0.432
415	0.594	0.462	0.414	0.473	0.407
420	0.564	0.424	0.373	0.440	0.368
425	0.530	0.369	0.320	0.390	0.315
430	0.493	0.301	0.256	0.327	0.254
435	0.448	0.233	0.195	0.256	0.192
440	0.388	0.167	0.136	0.187	0.135
445	0.315	0.111	0.089	0.125	0.090
450	0.231	0.068	0.055	0.077	0.055
455	0.155	0.039	0.032	0.044	0.033
460	0.091	0.021	0.019	0.024	0.019

Таблица В.14

Оптическая плотность растворов *n*-Bu₄NPic ($c = 6.2 \times 10^{-5}$ М) в смеси 20 % 2-пропанола – 80 % толуола с добавлением LiAc ($c = 8.5 \times 10^{-4}$ М), Pb(NO₃)₂ ($c = 9.1 \times 10^{-4}$ М), La(Ac)₃ ($c = 6.1 \times 10^{-4}$ М), La(NO₃)₃ ($c = 7.7 \times 10^{-4}$ М) при 25 °С

λ / нм	Оптическая плотность				
	без соли	с LiAc	с La(NO ₃) ₃	с La(Ac) ₃	с Pb(NO ₃) ₂
340	0.707	0.731	0.566	0.712	0.716
345	0.812	0.809	0.474	0.804	0.807
350	0.89	0.862	0.398	0.891	0.878
355	0.956	0.891	0.349	0.943	0.922
360	0.981	0.897	0.318	0.972	0.936

Продолж. табл. В.14

λ / нм	Оптическая плотность				
	без соли	с LiAc	с La(NO ₃) ₃	с La(Ac) ₃	с Pb(NO ₃) ₂
365	0.967	0.871	0.303	0.958	0.915
370	0.921	0.826	0.318	0.909	0.867
375	0.853	0.769	0.327	0.847	0.805
380	0.772	0.701	0.355	0.762	0.729
385	0.696	0.643	0.388	0.695	0.660
390	0.642	0.604	0.416	0.633	0.611
395	0.605	0.584	0.444	0.598	0.584
400	0.585	0.575	0.456	0.576	0.568
405	0.570	0.568	0.461	0.562	0.553
410	0.558	0.565	0.456	0.551	0.547
415	—	—	0.432	—	—
420	—	—	0.383	—	—
425	—	—	0.335	—	—
430	—	—	0.275	—	—
435	—	—	0.219	—	—
440	—	—	0.162	—	—
445	—	—	0.120	—	—
450	—	—	0.088	—	—

Оптическая плотность растворов *n*-Bu₄NPic ($c = 5.0 \times 10^{-4}$ М) в смеси 20 % 2-пропанола – 80 % толуола с добавлением NaDS ($c = 1.3 \times 10^{-3}$ М) и Mg(DS)₂ ($c = 1.3 \times 10^{-3}$ М) при 21 °С ($l = 0.1$ см)

$\lambda /$ нм	Оптическая плотность			$\lambda /$ нм	Оптическая плотность		
	без добавки	с NaDS	с Mg(DS) ₂		без добавки	с NaDS	с Mg(DS) ₂
330	0.447	0.517	0.532	404	0.510	0.464	0.446
335	0.532	0.587	0.531	408	0.499	0.473	0.441
340	0.623	0.650	0.521	410	0.495	0.476	0.436
345	0.715	0.698	0.510	414	0.488	0.480	0.424
350	0.791	0.716	0.491	416	0.483	0.480	0.416
354	0.831	0.707	0.479	420	0.472	0.478	0.392
356	0.848	0.699	0.478	425	0.451	0.462	0.355
360	0.865	0.676	0.476	430	0.419	0.431	0.307
365	0.852	0.628	0.470	435	0.376	0.387	0.255
370	0.815	0.575	0.460	440	0.322	0.329	0.202
375	0.759	0.524	0.452	445	0.264	0.265	0.153
380	0.687	0.479	0.442	450	0.203	0.199	0.110
385	0.620	0.452	0.437	455	0.148	0.140	0.076
390	0.572	0.443	0.438	460	0.100	0.094	0.050
394	0.547	0.445	0.442	465	0.062	0.056	0.029
398	0.529	0.450	0.445	470	0.035	0.031	0.016
400	0.522	0.455	0.447				

Таблица В.16

Оптическая плотность растворов *n*-Bu₄NPic ($c = 4.9 \times 10^{-5}$) в смеси 25 % ацетона – 75 % *n*-БА с добавлением фенилпивериний бромида ($c = 4.8 \times 10^{-4}$ М) при 25 °С
($l = 1$ см)

λ / нм	Оптическая плотность		λ / нм	Оптическая плотность	
	без соли	с ФПВr		без соли	с ФПВr
330	0.563	0.284	405	0.638	0.648
335	0.329	0.344	410	0.599	0.608
340	0.398	0.410	415	0.561	0.573
345	0.478	0.497	420	0.527	0.540
350	0.584	0.603	425	0.492	0.506
355	0.689	0.716	430	0.455	0.468
360	0.776	0.808	435	0.412	0.424
365	0.844	0.874	440	0.357	0.367
370	0.883	0.910	445	0.287	0.295
375	0.900	0.919	450	0.207	0.215
380	0.881	0.901	455	0.135	0.140
385	0.827	0.839	460	0.077	0.077
390	0.768	0.776	465	0.040	0.039
395	0.720	0.728	470	0.019	0.019
400	0.678	0.687			

Коэффициенты экстинкции растворов *n*-Bu₄NPic (*c* = 1.1×10⁻⁵ М) в 1-бутаноле с добавлением La(NO₃)₃ (*c* = 2.5×10⁻³ М) при 25 °С (*l* = 1см)

λ / нм	$E \times 10^{-3} / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$		λ / нм	$E \times 10^{-3} / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$	
	без соли	с La(NO ₃) ₃		без соли	с La(NO ₃) ₃
300	2.22	13.56	380	14.54	6.85
305	2.93	13.79	385	13.74	7.31
310	3.81	14.16	390	13.21	7.69
315	4.88	14.40	395	12.50	7.85
320	6.30	14.47	400	11.97	7.92
325	7.80	14.17	405	11.26	7.69
330	9.66	13.18	410	10.29	7.16
335	11.35	11.73	415	9.31	6.32
340	13.48	9.83	420	8.16	5.33
345	15.25	8.07	425	7.00	4.19
350	16.49	6.85	430	5.67	3.12
355	17.11	6.17	435	4.43	2.13
360	17.29	5.94	440	3.28	1.45
365	16.76	5.94	445	2.31	0.91
370	16.23	6.09	450	1.51	0.53
375	15.34	6.40	455	0.89	—

Оптическая плотность растворов *n*-Bu₄NPic ($c = 5.0 \times 10^{-4}$ М) в смеси 25 % ацетона – 75 % *n*-БА с добавлением NaClO₄ ($c = 1.2 \times 10^{-3}$ М) и ДЦГ18К6 ($c = 6.2 \times 10^{-3}$ М) при 23 °С ($l = 0.1$ см)

λ / нм	Оптическая плотность			λ / нм	Оптическая плотность		
	без соли	с NaClO ₄	с NaClO ₄ и ДЦГ18К6		без соли	с NaClO ₄	с NaClO ₄ и ДЦГ18К6
330	0.311	0.527	0.384	405	0.596	0.511	0.602
335	0.378	0.615	0.463	410	0.565	0.511	0.577
340	0.457	0.700	0.549	415	0.535	0.503	0.550
345	0.546	0.762	0.640	420	0.506	0.485	0.520
350	0.656	0.798	0.728	425	0.474	0.451	0.485
355	0.755	0.789	0.797	430	0.439	0.401	0.438
360	0.837	0.757	0.840	435	0.400	0.335	0.383
365	0.887	0.699	0.856	440	0.347	0.255	0.316
370	0.907	0.639	0.849	445	0.276	0.178	0.243
375	0.903	0.582	0.828	450	0.199	0.110	0.166
380	0.862	0.536	0.790	455	0.126	0.059	0.103
385	0.792	0.506	0.737	460	0.069	0.028	0.055
390	0.726	0.498	0.689	465	0.034	0.012	0.029
395	0.679	0.501	0.658	470	0.015	0.006	0.012
400	0.634	0.508	0.629				

Оптическая плотность растворов n -Bu₄NPic ($c = 5.1 \times 10^{-5}$ М) в смеси 25 % ацетона – 75 % n -БА с добавлением La(NO₃)₃ ($c = 2.8 \times 10^{-4}$ М) и ДЦГ18К6 ($c = 1.4 \times 10^{-3}$ М) при 18 °С ($l = 1$ см)

λ / нм	Оптическая плотность			λ / нм	Оптическая плотность		
	без со- ли	с La(NO ₃) ₃	с La(NO ₃) ₃ и ДЦГ18К6		без соли	с La(NO ₃) ₃	с La(NO ₃) ₃ и ДЦГ18К6
330	0.273	0.624	0.337	405	0.650	0.388	0.589
335	0.331	0.595	0.392	410	0.610	0.358	0.550
340	0.405	0.555	0.456	415	0.575	0.322	0.517
345	0.488	0.507	0.529	420	0.541	0.280	0.484
350	0.592	0.459	0.613	425	0.506	0.237	0.451
355	0.702	0.432	0.697	430	0.468	0.196	0.415
360	0.793	0.421	0.768	435	0.425	0.157	0.375
365	0.863	0.419	0.818	440	0.368	0.123	0.324
370	0.903	0.425	0.844	445	0.296	0.091	0.260
375	0.919	0.433	0.850	450	0.215	0.062	0.188
380	0.898	0.439	0.826	455	0.138	0.038	0.123
385	0.842	0.437	0.773	460	0.080	0.022	0.070
390	0.779	0.432	0.715	465	0.041	0.013	0.037
395	0.731	0.423	0.667	470	0.018	0.006	0.017
400	0.690	0.409	0.628				

Таблица В.20

Оптическая плотность растворов *n*-Bu₄NPic ($c = 5.0 \times 10^{-4}$ М) в смеси 20 % 2-пропанола – 80 % толуола с добавлением NaDS ($c = 1.3 \times 10^{-3}$ М) и ДЦГ18К6 ($c = 3.7 \times 10^{-3}$ М) при 23 °С ($l = 0.1$ см)

λ / нм	Оптическая плотность			λ / нм	Оптическая плотность		
	без соли	с NaDS	с NaDS и ДЦГ18К6		без соли	с NaDS	с NaDS и ДЦГ18К6
330	0.447	0.517	0.479	404	0.510	0.464	0.494
335	0.532	0.587	0.566	408	0.499	0.473	0.492
340	0.623	0.650	0.656	410	0.495	0.476	0.491
345	0.715	0.698	0.739	414	0.488	0.480	0.488
350	0.791	0.716	0.794	416	0.483	0.480	0.486
354	0.831	0.707	0.812	420	0.472	0.478	0.476
356	0.848	0.699	0.816	425	0.451	0.462	0.455
360	0.865	0.676	0.817	430	0.419	0.431	0.418
365	0.852	0.628	0.774	435	0.376	0.387	0.369
370	0.815	0.575	0.718	440	0.322	0.329	0.307
375	0.759	0.524	0.655	445	0.264	0.265	0.238
380	0.687	0.479	0.588	450	0.203	0.199	0.173
385	0.620	0.452	0.539	455	0.148	0.140	0.117
390	0.572	0.443	0.511	460	0.100	0.094	0.076
394	0.547	0.445	0.500	465	0.062	0.056	0.043
398	0.529	0.450	0.497	470	0.035	0.031	0.023
400	0.522	0.455	0.495				

Оптическая плотность растворов *n*-Bu₄NPic ($c = 4.9 \times 10^{-4}$ М) в ацетоне с добавлением LiClO₄ ($c = 3.2 \times 10^{-3}$ М) и 12-краун-4 ($c = 2.4 \times 10^{-2}$ М) при 20 °С
($l = 0.1$ см)

$\lambda /$ нм	Оптическая плотность			$\lambda /$ нм	Оптическая плотность		
	без соли	с LiClO ₄	с LiClO ₄ и 12-краун-4		без соли	с LiClO ₄	с LiClO ₄ и 12-краун-4
325	0.247	0.330	0.342	395	0.845	0.753	0.748
330	0.288	0.380	0.389	400	0.801	0.719	0.717
335	0.348	0.447	0.454	405	0.756	0.683	0.684
340	0.429	0.519	0.526	410	0.707	0.642	0.645
345	0.522	0.595	0.604	415	0.663	0.605	0.608
350	0.629	0.673	0.681	420	0.617	0.562	0.568
355	0.740	0.749	0.749	425	0.574	0.513	0.520
360	0.845	0.810	0.808	430	0.524	0.461	0.467
365	0.930	0.856	0.850	435	0.474	0.403	0.409
370	0.983	0.879	0.872	440	0.409	0.337	0.344
375	1.012	0.888	0.881	445	0.334	0.268	0.273
380	1.007	0.875	0.866	450	0.250	0.195	0.198
385	0.958	0.837	0.826	455	0.169	0.131	0.133
390	0.897	0.791	0.784	460	0.104	0.080	0.082

Таблица В.22

Оптическая плотность растворов $n\text{-Bu}_4\text{NPic}$ ($c = 3.0 \times 10^{-3} \text{ М}$) в смеси 25 % ацетона – 75 % $n\text{-БА}$ с добавлением $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ($c = 4.5 \times 10^{-3} \text{ М}$) и ДЦГ18К6 ($c = 2.3 \times 10^{-2} \text{ М}$) при 27 °С ($l = 0.006 \text{ см}$)

$\lambda /$ нм	Оптическая плотность			$\lambda /$ нм	Оптическая плотность		
	без со- ли	c $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	$c \text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и ДЦГ18К6		без со- ли	c $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	$c \text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и ДЦГ18К6
330	0.159	0.275	0.294	405	0.216	0.154	0.165
335	0.172	0.246	0.269	410	0.204	0.148	0.159
340	0.192	0.218	0.239	415	0.195	0.136	0.148
345	0.222	0.189	0.209	420	0.185	0.121	0.134
350	0.255	0.160	0.178	425	0.175	0.103	0.116
355	0.287	0.140	0.158	430	0.163	0.083	0.094
360	0.314	0.131	0.150	435	0.149	0.064	0.075
365	0.331	0.126	0.144	440	0.129	0.047	0.057
370	0.337	0.128	0.145	445	0.104	0.033	0.044
375	0.334	0.133	0.148	450	0.077	0.021	0.032
380	0.317	0.138	0.154	455	0.052	0.014	0.025
385	0.290	0.144	0.158	460	0.031	0.009	0.020
390	0.261	0.150	0.163	465	0.018	0.007	0.016
395	0.243	0.155	0.166	470	0.009	0.006	0.015
400	0.229	0.156	0.167				

**Оптическая плотность НРіс ($c = 4 \times 10^{-5}$ М) в растворах ПАВ ($c = 1 \times 10^{-2}$ М) при
25 °С ($l = 1$ см)**

$\lambda /$ нм	Оптическая плотность					
	НРіс	НРіс и СТАВr	НРіс и СРСІ	НРіс и NaDS	НРіс и (СТАВr + KBr (1 М))	НРіс и (СТАВr + Na- Tos (8×10^{-3} М))
330	0.437	0.388	0.370	0.438	0.445	0.366
335	0.488	0.453	0.435	0.490	0.501	0.426
340	0.528	0.498	0.485	0.534	0.551	0.478
345	0.569	0.536	0.527	0.566	0.587	0.529
350	0.595	0.558	0.557	0.588	0.609	0.559
355	0.601	0.555	0.568	0.597	0.605	0.563
360	0.594	0.529	0.557	0.591	0.579	0.543
365	0.577	0.493	0.533	0.573	0.535	0.502
370	0.553	0.456	0.503	0.550	0.488	0.452
375	0.525	0.421	0.471	0.523	0.446	0.402
380	0.499	0.388	0.439	0.496	0.407	0.357
385	0.476	0.369	0.414	0.474	0.383	0.332
390	0.459	0.360	0.399	0.455	0.370	0.324
395	0.439	0.361	0.394	0.438	0.375	0.327
400	0.420	0.364	0.393	0.418	0.380	0.336
405	0.398	0.370	0.390	0.396	0.388	0.346
410	0.374	0.373	0.389	0.371	0.394	0.356
415	0.346	0.374	0.383	0.342	0.401	0.363
420	0.310	0.370	0.374	0.308	0.400	0.364
425	0.271	0.358	0.355	0.269	0.390	0.355
430	0.230	0.335	0.328	0.227	0.372	0.336
435	0.188	0.304	0.292	0.186	0.346	0.307
440	0.149	0.265	0.249	0.146	0.310	0.269
445	0.114	0.220	0.203	0.112	0.264	0.221
450	0.085	0.169	0.155	0.082	0.217	0.173

Продолж. табл. В.23

$\lambda /$ нм	Оптическая плотность					
	HPic	HPic и CTABr	HPic и CPCl	HPic и NaDS	HPic и (CTABr + KBr (1 M))	HPic и (CTABr + Na- Tos (8×10^{-3} M))
455	0.060	0.126	0.113	0.058	0.171	0.125
460	0.042	0.087	0.077	0.038	0.128	0.084
465	0.029	0.058	0.049	0.025	0.095	0.053
470	0.021	0.035	0.031	0.016	0.071	0.033

Таблица В.24

Оптическая плотность и ЭДС рабочих растворов HPic ($c = 5.0 \times 10^{-5}$ М) в растворах NaDS ($c = 5.0 \times 10^{-2}$ М) и стандартных буферах ($l = 1$ см)

$\lambda /$ нм	pH растворов									
	станд. буферов		рабочих							
	4.01	1.68	кисл.	1.4	1.6	1.8	2.0	2.2	2.4	щел.
340	—	—	0.346	0.671	0.678	0.673	0.684	0.687	0.687	0.689
345	—	—	0.330	0.696	0.703	0.708	0.712	0.714	0.714	0.717
350	—	—	0.294	0.708	0.713	0.721	0.726	0.727	0.728	0.733
355	—	—	0.254	0.707	0.714	0.722	0.727	0.728	0.729	0.734
360	—	—	0.216	0.692	0.699	0.707	0.714	0.714	0.716	0.720
365	—	—	0.182	0.667	0.674	0.692	0.689	0.690	0.690	0.696
370	—	—	0.150	0.637	0.644	0.653	0.660	0.660	0.660	0.665
ЭДС / мВ	105.2	241.2	—	239.2	229.2	216.2	206.2	191.3	180.1	—

Таблица В.25

Коэффициенты экстинкции растворов КРiс ($c = 5.5 \times 10^{-4}$ М) в смесях ацетон - *n*-БА (% (масс.) ацетона) при 19-20 °С ($l = 0.1$ см)

λ / нм	$E \times 10^{-3} / \text{M}^{-1} \text{ см}^{-1}$				
	30 %	35 %	40 %	45 %	50 %
330	7.84	7.67	7.44	6.94	6.84
335	9.49	9.16	8.94	8.40	8.38
340	11.17	10.80	10.62	10.03	10.13
345	12.97	12.56	12.36	11.81	11.94
350	14.54	14.04	14.10	13.47	13.76
355	15.51	14.98	15.36	14.81	14.96
360	15.99	15.56	16.06	15.78	15.93
365	15.77	15.49	16.16	16.18	16.21
370	15.00	14.88	15.70	16.01	16.06
375	13.96	13.99	14.92	15.51	15.56
380	12.73	12.91	13.92	14.67	14.81
385	11.70	11.93	12.90	13.69	13.95
390	11.01	11.25	12.16	12.86	13.16
395	10.70	10.85	11.69	12.30	12.70
400	10.53	10.66	11.42	11.94	12.24
405	10.46	10.49	11.19	11.62	11.82
410	10.38	10.31	10.92	11.23	11.39
415	10.20	10.11	10.62	10.87	10.82
420	9.93	9.79	10.23	10.45	10.41
425	9.49	9.33	9.74	9.89	9.87
430	8.83	8.63	9.02	9.13	9.12
435	7.86	7.66	7.97	8.14	8.11
440	6.46	6.38	6.60	6.85	6.83
445	4.87	4.86	5.05	5.33	5.32
450	3.30	3.33	3.50	3.72	3.71
455	2.01	2.01	2.18	2.36	2.35

460	1.12	1.16	1.21	1.34	1.33
-----	------	------	------	------	------

Таблица В.26

**Коэффициенты экстинкции растворов КРiс в смеси 30 % ацетона – 70 % н-БА
(1 – $c = 7.2 \times 10^{-4}$ М, 2 – $c = 5.1 \times 10^{-4}$ М, 3 – $c = 5.0 \times 10^{-5}$ М, 4 – $c = 5.0 \times 10^{-6}$ М) при
19-20 °С**

λ / нм	$E \times 10^{-3} / \text{М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при $c / \text{М}$				λ / нм	$E \times 10^{-3} / \text{М}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при $c / \text{М}$			
	1	2	3	4		1	2	3	4
330	7.90	7.84	7.42	7.01	400	10.07	10.53	11.65	13.20
335	9.49	9.49	8.87	7.87	405	10.01	10.46	11.43	12.69
340	11.17	11.17	10.50	9.32	410	9.89	10.38	11.14	12.11
345	12.89	12.97	12.21	10.97	415	9.79	10.20	10.80	11.60
350	14.27	14.54	13.82	12.61	420	9.50	9.93	10.40	10.97
355	15.11	15.51	15.01	14.03	425	9.11	9.49	9.84	10.34
360	15.46	15.99	15.77	15.08	430	8.48	8.83	9.13	9.48
365	15.23	15.77	15.95	15.79	435	7.50	7.86	8.17	8.42
370	14.44	15.00	15.67	16.18	440	6.17	6.46	6.82	7.21
375	13.30	13.96	15.01	16.18	445	4.63	4.87	5.23	5.72
380	12.11	12.73	14.16	15.94	450	3.13	3.30	3.64	4.11
385	11.14	11.70	13.22	15.16	455	1.90	2.01	2.31	2.70
390	10.51	11.01	12.43	14.34	460	1.06	1.12	1.31	1.61
395	10.21	10.70	11.97	13.71					

Таблица В.27

Коэффициенты экстинкции растворов КРiс в смеси 50 % ацетона – 50 % н-БА

(1 – $c = 5.96 \times 10^{-4}$ М, 2 – $c = 2.84 \times 10^{-6}$ М) при 25.0 °С

λ / нм	$E \times 10^{-3} / \text{М}^{-1} \text{см}^{-1}$		λ / нм	$E \times 10^{-3} / \text{М}^{-1} \text{см}^{-1}$	
	1	2		1	2
340	9.99	7.37	405	12.27	14.88
345	11.77	9.25	410	11.81	13.91
350	13.53	11.26	415	11.37	13.00
355	14.91	13.42	420	10.83	12.03
360	16.05	15.44	425	10.25	11.26
365	16.57	17.17	430	9.48	10.29
370	16.62	18.43	435	8.47	9.39
375	16.11	19.26	440	7.13	8.13
380	15.50	19.61	445	5.56	6.67
385	14.59	18.91	450	3.95	5.01
390	13.69	17.73	455	2.55	3.41
395	13.08	16.69	460	1.49	2.02
400	12.64	15.85			