

УДК 541.8: 537.226

А.Н. Машина, И.О. Костюченко, Ю.М. Артемкина, В.В. Щербаков\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

125047, Москва, Миусская пл., д. 9

\* e-mail: [shcherb@muctr.ru](mailto:shcherb@muctr.ru)**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ЙОДИДА КАЛИЯ В СМЕСЯХ ВОДЫ С АЦЕТОНИТРИЛОМ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ**

В интервале температур 20 – 65 °С измерена удельная электропроводность (ЭП) 0,01 М растворов КИ в смесях вода-ацетонитрил и вода диметилсульфоксид. Определена зависимость температурного коэффициента ЭП от состава смешанных растворителей и от температуры. Рассчитана предельная высокочастотная ЭП исследуемых водно-органических смесей и установлена связь между диэлектрическими характеристиками растворителя и удельной ЭП раствора КИ.

**Ключевые слова:** вода, ацетонитрил, диметилсульфоксид, растворы, удельная электропроводность, диэлектрические характеристики.

Ацетонитрил (АН) и диметилсульфоксид (ДМСО) – являются важными полярными растворителями, которые используются в разных областях химии и фармакологии. Для повышения эффективности химико-технологических процессов необходимо знать физико-химические свойства чистых и смешанных растворителей, в частности,

это касается и смесей воды с ацетонитрилом (АН) и диметилсульфоксидом (ДМСО). В настоящей работе проведен анализ опубликованных в литературе диэлектрических характеристик АН, ДМСО и их смесей с водой [1-4] и рассчитаны величины предельной высокочастотной ЭП [5,6] АН, ДМСО и их водных растворов, табл.1.

Таблица 1. Диэлектрические характеристики АН и ДМСО в интервале температур 20 – 65 °С

t, °С	Ацетонитрил			ДМСО		
	$\epsilon_s$	$\tau$ , пс	$\kappa_\infty$ , См/м	$\epsilon_s$	$\tau$ , пс	$\kappa_\infty$ , См/м
20	36,7	4,43	73,3	47,1	21,6	19,5
25	35,9	4,14	76,8	46,4	19,2	21,6
30	35,2	3,92	79,5	45,9	17,3	23,7
35	34,3	3,70	82,1	45,2	15,6	25,9
40	33,6	3,47	85,7	44,5	14,2	28,1
45	32,7	3,28	88,3	43,9	13,0	30,2
50	32,2	3,14	90,8	43,3	11,9	32,6
55	31,4	2,97	93,6	42,6	11,0	34,7
60	31	2,85	96,3	42,0	10,1	37,2
65	30,3	2,71	99,0	41,3	9,4	39,3

Проведенные ранее на кафедре общей и неорганической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева исследования проводимости водных растворов электролитов показали, что при повышении температуры удельная ЭП этих растворов возрастает прямо пропорционально предельной ВЧ ЭП воды [7]. Представлялось целесообразным проверить выполнение этой закономерности для растворов КИ в ацетонитриле и ДМСО. На рис. 1 приведены зависимости  $\kappa - \kappa_\infty$  для 0,1 М растворов КИ в этих растворителях. В случае 0,1 М растворов КИ в ацетонитриле зависимость  $\kappa - \kappa_\infty$  описывается уравнением  $\kappa = 0,01264\kappa_\infty$ , а в ДМСО –  $\kappa = 0,01286\kappa_\infty$ . С учетом погрешностей определения предельной ВЧ ЭП растворителей (5 и 15 % соответственно для ацетонитрила и ДМСО) можно считать, что

удельную ЭП 0,1 М раствора КИ в рассматриваемых растворителях с погрешностью, которая не превышает 2 %, можно описать уравнением  $\kappa = 0,0127\kappa_\infty$ .

Представляет интерес сопоставить влияние содержания неэлектролита на удельную ЭП раствора КИ. На рис. 2 приведены зависимости удельной ЭП 0,01 М КИ от концентрации ацетонитрила (рис. 2а) и ДМСО (рис. 2б) при температурах 25 и 60 °С. Следует отметить, что в водных растворах ацетонитрила удельная ЭП КИ существенно выше, чем в смесях воды с ДМСО. Это обусловлено тем фактом, что предельная ВЧ ЭП ацетонитрила выше, чем ДМСО [6].

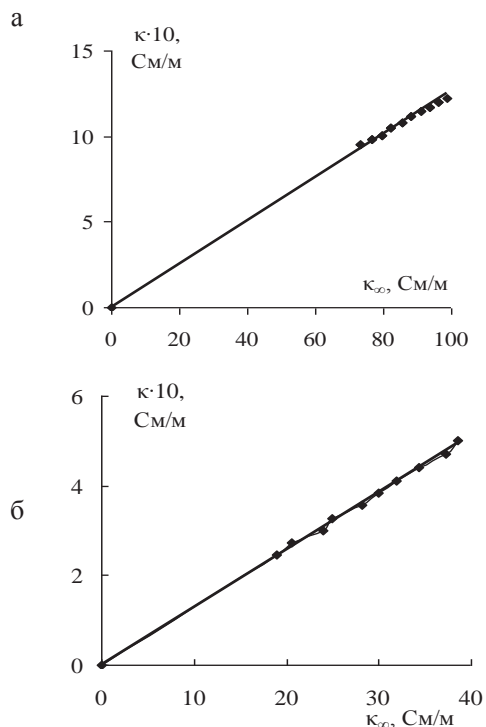


Рис. 1. Зависимость  $\kappa - \kappa_{\infty}$  для 0,1 М раствора КІ в ацетонитриле (а) и диметилсульфоксиде (б)

В растворах ацетонитрила в интервале температур 20 – 45 °С минимальная ЭП наблюдается при 60 объемн. % АН, а при  $t > 45$  °С – при 80 объемн. %. В случае водных растворов ДМСО положение минимума не зависит от температуры и наблюдается при 80 объемн. %.

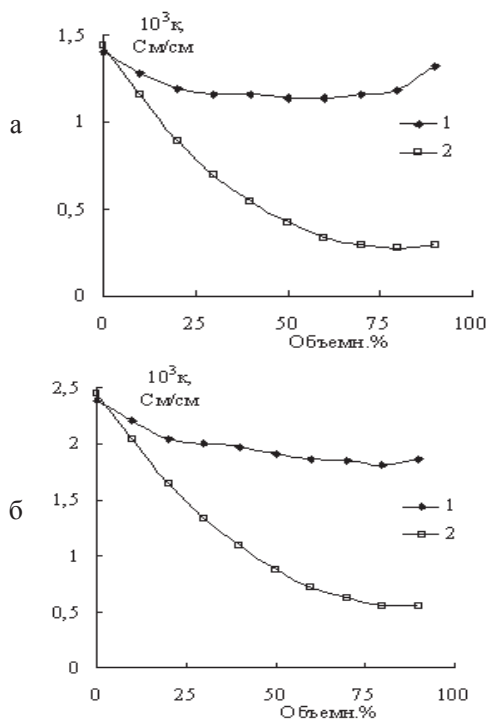


Рис. 2. Зависимость удельной ЭП 0,01 М растворов КІ смесей вода-ацетонитрил (1) и вода ДМСО(2) от состава при температурах 25 (а) и 60 (б) °С

Зависимость удельной ЭП 0,1 М раствора КІ от предельной ВЧ ЭП смешанного растворителя вода-ДМСО приведена на рис. 3. Как видно из этого

рисунок, в водно-органических смесях наблюдается две области кривых: в богатых неэлектролитом области (область 1, рис. 3а) выполняется описываемая уравнениями ( $\kappa = K\kappa_{\infty}$ ) пропорциональность удельной ЭП величине  $\kappa_{\infty}$  смешанного растворителя (рис. 3б). При концентрации ДМСО  $\leq 20$  объемн.% эта пропорциональность нарушается (область 2, рис. 3). Причиной не выполнения пропорциональности может быть пересольватация ионов электролита, при которой молекулы воды в сольватных оболочках ионов заменяются молекулами ДМСО.

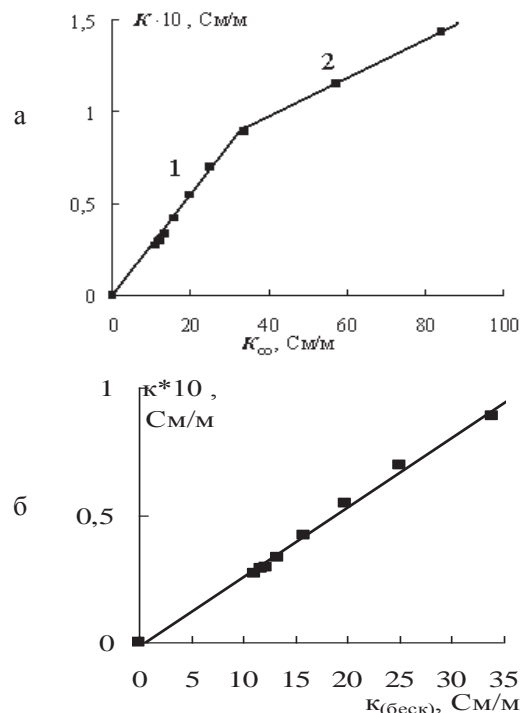


Рис. 3. Зависимость  $\kappa - \kappa_{\infty}$  для 0,1 М раствора КІ в смеси вода-ДМСО;  $t=25$ °С (а) и эта же зависимость при концентрации ДМСО  $\geq 20$  объемн.%

Удельная ЭП раствора КІ в смеси вода-ДМСО и предельная ВЧ ЭП этой смеси ниже, чем соответствующие величины для смеси вода-ацетонитрил. Интересно проанализировать зависимость  $\kappa - \kappa_{\infty}$  для 0,01 М раствора КІ для обеих исследуемых систем. Такая зависимость представлена на последнем графике (рис. 4).

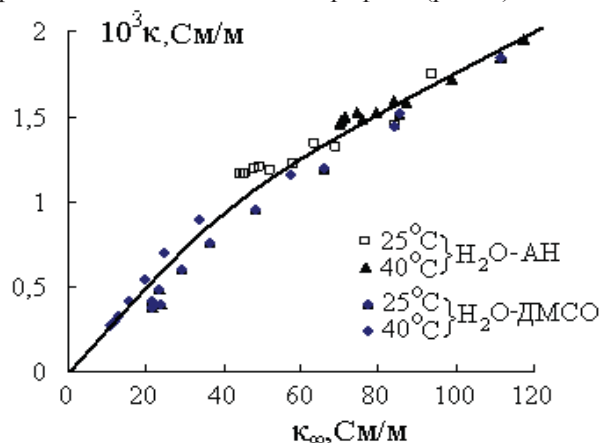


Рис. 4. Зависимость  $\kappa - \kappa_{\infty}$  для 0,01 М раствора КІ в смеси вода-АН и вода-ДМСО при температурах 25 и 40°С

Как видно из представленной на рис. 4 зависимости, на единую кривую укладываются экспериментальные значения удельной ЭП 0,01 М раствора KI как в смеси вода-АН, так и в смеси вода-ДМСО. При этом, как выше отмечалось, в богаты органическим компонентом смеси вода-ДМСО удельная ЭП 0,01 М раствора KI возрастает прямо пропорционально предельной ВЧ ЭП растворителя.

Таким образом, температурная зависимость растворов йодида калия в смесях вода-ацетонитрил

и вода-ДМСО определяется диэлектрическими характеристиками смешанных водно-органических растворителей, в частности определяемой отношением статической ДП к времени дипольной диэлектрической релаксации предельной высокочастотной проводимости.

*«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29 00194)»; Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева.*

*Машина Анна Николаевна, студент 4 курса Факультета естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия,*

*Костюченко Илья Олегович, студент 4 курса Факультета естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Артемкина Юлия Михайловна к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

*Щербаков Владимир Васильевич д.х.н., профессор, декан факультета естественных наук РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.*

### Литература

1. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. – 400 с.
2. Kaatze U. Dielectric Spectrum of Dimethyl Sulfoxide/Water Mixtures as a Function of Composition/ U. Kaatze, R. Pottel, M. Schafer // J. Phys. Chem. –1989. –V. 93. – P. 5623-5627.
3. Zijie Lu, Evangelos Manias. Dielectric Relaxation in Dimethyl Sulfoxide/Water Mixtures Studied by Microwave Dielectric Relaxation Spectroscopy//J. Phys. Chem. A. – 2009. – № 113. – P. 12207-12214
4. Li-Jun Yang, Xiao-Qing Yang. Dielectric Properties of Binary Solvent Mixtures of Dimethyl Sulfoxide with Water//International Journal of Molecular Sciences. – 2009. – № 10. – P. 1261-1270.
5. Щербаков В.В. Дисперсия высокочастотной проводимости полярных растворителей. // Электрохимия, 1994. – Т. 30. № 11. – С. 1367-1373.
6. Щербаков В. В., Артёмкина Ю. М. Диэлектрические свойства растворителей и их предельная высокочастотная электропроводность. //Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 1058 – 1061.
7. Щербаков В., Артемкина Ю., Ермаков В. Растворы электролитов. Электропроводность растворов и диэлектрические свойства полярных растворителей. Saarbrucken, Palmarium Academic Publishing. 2012. - 132 с.

*Mashina Anna Nikolaevna, Kostyutchenko Ilya Olegovitch, Artemkina Yuliya Mikhaylovna, Shcherbakov Vladimir Vasilyevitch*

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

\* e-mail: [shcherb@muctr.ru](mailto:shcherb@muctr.ru)

## CONDUCTIVITY OF SOLUTIONS OF IODIDE OF POTASSIUM IN WATER MIXES WITH THE ACETONITRILE AND THE DIMETHYL SULFOXIDE

### Abstract

Specific conductivity (SC) of KI solutions is measured in mixes water-acetonitrile and water-dimethyl sulfoxide solutions in the range of temperatures of 20 - 65 °C . Dependence of temperature coefficient of the SC on composition of the mixed solvents and on temperature is defined. The limit high-frequency SC of the studied water and organic mixes is calculated. Connection between dielectric characteristics of solvent and the specific SC of KI solution is established.

**Keywords:** water, acetonitrile, dimethyl sulfoxide, solutions, specific conductivity, dielectric properties