

УДК 541.135

О ВОЗМОЖНОСТИ И НАДЕЖНОСТИ КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ ИОННЫХ ПРОВОДИМОСТЕЙ И КОНСТАНТ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ 1-1 ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ С УЧАСТИЕМ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ**Е.В. Головизнина, О.Н. Калугин**

Предложен метод определения предельных ионных проводимостей и констант комплексообразования в растворах 1-1 электролитов в неводных растворителях с участием нейтральных лигандов. Метод основан на проведении двух кондуктометрических экспериментов, без и с добавлением лиганда, с последующей обработкой полученных кондуктометрических данных. Метод успешно апробирован на примере системы LiClO_4 -криптан- $[\text{2.2.1}]$ в ацетонитриле при 25 °С. Выполнено моделирование влияния случайного шума в первичных экспериментальных данных на погрешность определения параметров модели. Установлено, что при уровне случайных погрешностей в первичных кондуктометрических данных ниже 0.5%, предельная молярная проводимость простого катиона может быть найдена с точностью до $0.1 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$, а константа комплексообразования — с точностью до 0.03 лог. ед.

Ключевые слова: электропроводность, предельная ионная проводимость, константа комплексообразования, катион лития, криптанды, ацетонитрил.

Введение

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы и другие химические источники тока широко используются для хранения электрической энергии. Электропроводность электролитного раствора является важнейшей эксплуатационной характеристикой любого электрохимического устройства [1,2]. В растворах электролитов транспорт ионов определяется двумя факторами: ионной ассоциацией (диссоциацией) электролита и, как следствие, концентрацией носителей тока, а также подвижностью ионов в растворе. В свою очередь, диссоциация электролита определяется главным образом диэлектрической проницаемостью растворителя, а подвижность ионов – его вязкостью. Для достижения оптимального соотношения между соответствующими характеристиками растворителя на практике как правило используют бинарные смеси молекулярных жидкостей, одна из которых обладает высокой диэлектрической проницаемостью, другая – низкой вязкостью. Большое разнообразие смешанных растворителей, используемых в практической электрохимии, определяет актуальность надежного определения и прогнозирования констант ионной ассоциации и предельных ионных проводимостей ионов для литиевых солей в неводных средах.

Особый интерес к ионной проводимости катиона лития или его числу переноса в растворе продиктован еще и тем, что в случае литий-ионных аккумуляторов именно доля тока, переносимая катионами лития, во многом определяет их эффективность [1,2]. Определение чисел переноса и, как результат, ионной проводимости можно осуществить при помощи ряда прямых и непрямых методов [3]. Среди классических прямых методов следует выделить метод Гитторфа и метод движущейся границы [4]. Первый основан на определении изменения концентрации электролита вблизи катода и анода после электролиза, второй – на наблюдении смещения границы между двумя растворами электролитов, которые имеют один общий ион, под действием электрического поля. К сожалению, использование данных методов ограничено из-за их трудоемкости, необходимости наличия специального оборудования и, более того, невозможно в случае смешанных растворителей. Непрямые методы включают использование правила Вальдена-Писаржевского [5,6] и некоторых дополнительных допущений о равенстве ионных проводимостей ряда больших органических ионов [7]. Тем не менее, в литературе встречается мнение, что правило Вальдена-Писаржевского «дает ложное представление о том, что после умножения проводимости на вязкость можно не рассматривать влияние вязкости как таковой» [8]. В то же время, допущения о равенности ионных проводимостей некоторых больших органических ионов являются крайне приближенными и не имеют физического подтверждения [5]. Это ведет

к необходимости разработки простого надежного метода для определения ионных проводимостей (чисел переноса) для 1-1 электролитов в неводных растворителях, в том числе смешанных.

Другой проблемой, возникающей при разработке и оптимизации литий-ионных аккумуляторов, является неполная диссоциация электролита в растворителях с недостаточно высоким значением диэлектрической проницаемости [2]. Для повышения растворимости и электропроводности перспективным считается метод введения в раствор добавок макроциклических нейтральных лигандов – краун-эфиров и криптанов [9]. Благодаря наличию сферической полости, способной включать катионы соответствующего размера и практически полностью экранировать их от взаимодействия с растворителем и противоионом, данные соединения способствуют повышенной растворимости электролитов и уменьшению их самоассоциации. С этой точки зрения актуальным является надежное определение констант комплексообразования катионов щелочных металлов, в первую очередь катиона лития, с макроциклическими лигандами. Следует при этом заметить, что для исследования такого рода равновесий комплексообразования использование спектрофотометрии крайне затруднено, а применение потенциометрии является достаточно ограниченным.

Целью настоящей работы была разработка метода надежного определения констант комплексообразования и предельных ионных проводимостей в тройных системах 1-1 электролит – нейтральный лиганд – неводный растворитель исключительно по кондуктометрическим данным с использованием хемотрического подхода. В качестве экспериментальных данных были выбраны результаты кондуктометрического исследования перхлората лития в ацетонитриле в присутствии макроциклического лиганда - криптана [2.2.1] [10,11]. Структура лиганда приведена на рисунке 1.

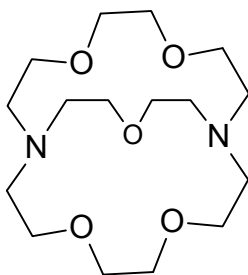


Рисунок 1. Структура криптана [2.2.1]

Обоснование методики кондуктометрического определения константы комплексообразования и предельной ионной проводимости

Как известно, молярная электропроводность электролитного раствора определяется равновесными концентрациями всех сортов ионов и их молярными ионными проводимостями

$$\Lambda = \frac{1}{c} \sum_i c_i \lambda_i |z_i|, \quad (1)$$

где c , c_i - общая (стехиометрическая) концентрация электролита и равновесная концентрация ионов i -го сорта с зарядом z_i , соответственно, λ_i - молярная электропроводность i -го сорта ионов.

Молярную проводимость ионов можно выразить через предельную молярную проводимость $\lambda_{0,i}$ и концентрационно-зависимую часть $\Delta\lambda(c)$

$$\lambda_i = \lambda_{0,i} + \Delta\lambda_i(c). \quad (2)$$

С учетом выражений (1) и (2) для молярной электропроводности раствора 1-1 электролита можно записать

$$\Lambda = \frac{1}{c} (c_+ \lambda_+ + c_- \lambda_-) = \frac{1}{c} (c_+ (\lambda_{0,+} + \Delta\lambda_+(c_+)) + c_- (\lambda_{0,-} + \Delta\lambda_+(c_-))), \quad (3)$$

где концентрационно-зависимая часть становится одинаковой для катиона и аниона в случае равенства их равновесных концентраций $c_+ = c_- = c_{\pm}$:

$$\Lambda = \frac{1}{c} \left(c_{\pm} (\lambda_{0,+} + \lambda_{0,-} + 2\Delta\lambda(c_{\pm})) \right) = \frac{c_{\pm}}{c} (\Lambda_0 + 2\Delta\lambda(c_{\pm})). \quad (4)$$

Равенство равновесных концентраций катионов и анионов для симметричных электролитов (в том числе 1-1 электролитов) принципиально не позволяет определять предельные молярные проводимости отдельных ионов из кондуктометрического эксперимента.

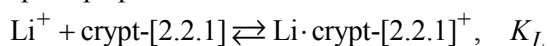
Рассмотрим далее ситуацию, когда в раствор 1-1 электролита добавлен нейтральный лиганд, образующий комплексы с катионом в соответствии с равновесием



В результате реакции (I) изменяется концентрация катионов и появляются новая частица KtL^+ , проводимость которой отличается от таковой для простого катиона. Соответственно, исследование электропроводности тройной системы электролит - лиганд - неводный растворитель при разных концентрациях как электролита, так и лиганда, открывает путь для одновременного определения как константы комплексообразования равновесия (I), так и предельных проводимостей простого (Kt^+) и комплексного (KtL^+) катионов. При необходимости, такой подход позволяет легко учесть и возможность ионной ассоциации исходного электролита в соответствии с равновесием



В настоящей работе на примере реакции



в ацетонитриле доказана возможность надежного определения предельной ионной проводимости катиона лития и константы комплексообразования с учетом а) коэффициентов активности заряженных частиц в растворе и б) межйонной ассоциации между катионом и анионом исходной соли с использованием соответствующих кондуктометрических данных [10- 11].

В основе предложенного метода лежит метод минимизации суммы квадратов отклонений

$$Q = \sum_{k=1}^n \left(\Lambda_k^{exp} - \Lambda_k^{theor}(A) \right)^2 \Rightarrow \min \quad (5)$$

экспериментальных значений электропроводности Λ_k^{exp} системы 1-1 электролит – лиганд – растворитель от теоретически рассчитанных

$$\Lambda^{theor}(A) = \frac{1}{c^{st}} \sum_{i=1}^n |z_i| c_i \lambda_i(I, A) \quad (6)$$

для каждой k -той экспериментальной точки по заданному набору параметров $A = \{ \lambda_1^0 \dots \lambda_2^0 \dots \lambda_s^0, R \}$ теоретической модели зависимости электропроводности от концентрации соли и лиганда. Здесь $z_i, c_i, \lambda_i, \lambda_i^0$ - заряд, молярная концентрация, молярная проводимость и предельная молярная проводимость i -го сорта иона из общей совокупности s заряженных частиц, I - ионная сила раствора, R – параметр наибольшего сближения.

Среди существующих теоретических уравнений для описания концентрационной зависимости электропроводности сложных электролитов предпочтение было отдано уравнению Ли-Уитона [12, 13], позволяющему достаточно корректно учесть два важнейших явления в электролитных растворах - ионную ассоциацию с образованием новых, в том числе и заряженных, частиц в растворе и короткодействующие ион-молекулярные взаимодействия - ионную сольватацию.

С учетом равновесий (I, II) набор искоемых параметров включает в себя предельные молярные проводимости катиона металла, аниона, комплексного катиона, константы ассоциации и комплексообразования, а также параметр наибольшего сближения ионов. В то же время, предельная молярная проводимость аниона может быть выражена согласно (7)

$$\lambda_0(\text{An}^-) = \Lambda_0(\text{KtAn}) - \lambda_0(\text{Kt}^+) \quad (7)$$

и заменена в наборе искомых параметров предельной молярной проводимостью электролита:

$$A = \left\{ \Lambda_0(\text{KtAn}), \lambda_0(\text{KtL}^+), \lambda_0(\text{Kt}^+), \lg K_A, \lg K_L, R \right\} \quad (8)$$

Очевидно, что одновременное определение шести искомых параметров с использованием методов многомерной нелинейной оптимизации является весьма проблематичным. Редуцирование набора искомых параметров становится возможным при наличии дополнительного эксперимента по определению молярной электропроводности системы электролит-растворитель без лиганда. Параметры, полученные с его помощью, а именно предельная молярная проводимость самого электролита $\Lambda_0(\text{KtAn})$, константа ионной ассоциации K_A и параметр наибольшего сближения ионов R , могут быть использованы для обработки кондуктометрических данных тройной системы. В этом случае, набор искомых параметров приобретает вид

$$A = \left\{ \lambda_0(\text{KtL}^+), \lambda_0(\text{Kt}^+), \lg K_L \right\} \quad (9)$$

Таким образом, предлагаемый метод включает четыре последовательные стадии. Первая – проведение кондуктометрического эксперимента для бинарной системы 1-1 электролит – растворитель. Вторая – обработка кондуктометрических данных, полученных на первой стадии, для получения предельной молярной проводимости электролита Λ_0 , константы ионной ассоциации электролита K_A (в соответствии с равновесием (II)) и параметра наибольшего сближения ионов R . Третья – проведение кондуктометрического эксперимента для тройной системы 1-1 электролит – лиганд – растворитель с разным набором концентраций как электролита, так и лиганда. Четвертая - обработка кондуктометрических данных, полученных на предыдущей стадии, с целью получения предельной молярной проводимости катиона металла $\lambda_0(\text{Kt}^+)$, комплексного катиона $\lambda_0(\text{KtL}^+)$ и константы комплексообразования K_L согласно равновесию I.

Результаты и обсуждение

Апробация предложенной методики выполнена на примере системы LiClO_4 - криптант-[2.2.1] в ацетонитриле при 25°C путем обработки соответствующих кондуктометрических данных [10, 11].

В настоящей работе минимизацию суммы квадратов отклонений Q проводили с использованием метода деформируемого многогранника [14] по программе **CROWN**, которая является модифицированной нами версией программы **LWEXT** (авторы Калугин и Платухин). Математические основы применения последней описаны в [15-17].

В таблице 1 приведены результаты обработки кондуктометрических данных для бинарной системы, в таблице 2 – для тройной.

Таблица 1. Результаты обработки кондуктометрических данных для системы LiClO_4 - ацетонитрил при температуре 25 °С, полученные с использованием разработанного метода по экспериментальным данным [10]. Величины $\Lambda_0(\text{LiClO}_4)$, σ (дисперсия аппроксимации) даны в $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$, R – нм.

$\Lambda_0(\text{LiClO}_4)$	$\lg K_A$	R	σ
173.30±0.03	1.263±0.003	0.71±0.02	0.02

Таблица 2. Результаты обработки кондуктометрических данных для системы LiClO_4 - криптант-[2.2.1] в ацетонитриле при температуре 25 °С, полученные с использованием разработанного метода по экспериментальным данным [11]. Величины $\lambda_0(\text{Li}^+)$, $\lambda_0(\text{LiL}^+)$, σ даны в $\text{См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$.

$\lambda_0(\text{Li}^+)$	$\lambda_0(\text{LiL}^+)$	$\lg K_L$	σ
69.5±0.7	61.0±0.7	3.4±0.14	0.2

Полученное значение предельной молярной проводимости катиона лития в ацетонитриле при 25 °С достаточно хорошо согласуется с литературным значением (69.3 См·см²/моль), полученным из независимого эксперимента по числам переноса [18]. Следует заметить, что полученное нами значение константы комплексобразования не согласуются с [11], чьи экспериментальные данные мы подвергли обработке ($\lg K_L = 6.12$). Подобного рода отличия связаны с тем, что авторы [11] использовали для обработки своих данных уравнение электропроводности Фуосса-Хсия для симметричных электролитов, которое в принципе не приспособлено для описания электропроводности сложно ассоциированных электролитов. Как следствие, в работе [11] использованы дополнительные упрощения, которые и привели, по нашему мнению, авторов [11] к ошибочному значению константы комплексобразования.

Моделирование влияния случайных погрешностей в экспериментальных данных на погрешность определения искомых параметров

Для проверки предложенного метода нами был проведен модельный эксперимент, целью которого был анализ влияния случайного шума в исходных кондуктометрических данных на погрешности оптимизируемых величин.

В качестве начальных приближений использовали полученные в таблицах 1 и 2 значения предельных молярных проводимостей и констант равновесий K_L и K_A , а именно $\lambda_0(\text{Li}^+) = 69.5$ См·см²/моль, $\Lambda_0(\text{LiClO}_4) = 173.30$ См·см²/моль, $\lambda_0(\text{LiL}^+) = 61.0$ См·см²/моль, $\lg K_A = 1.263$, $\lg K_L = 3.40$, $R = 0.71$ нм.

Исходя из начального значения набора искомых параметров A (ур. (8)), были рассчитаны теоретические значения молярной проводимости тройной системы в концентрационном интервале LiClO_4 $5.0 \cdot 10^{-4}$ - $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и криптанда-[2.2.1] $5.0 \cdot 10^{-4}$ - $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (всего 25 точек). К полученным значениям был добавлен случайным шум, распределенный по нормальному закону с уровнем 0.01, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 и 1.0% от величины молярной электропроводности.

Затем была произведена минимизация суммы квадратов отклонений по трем параметрам - предельной молярной проводимости катиона металла $\lambda_0(\text{Li}^+)$, комплексного катиона $\lambda_0(\text{LiL}^+)$ и константе комплексобразования K_L .

Для каждого уровня шума набор исходных кондуктометрических данных генерировали трижды. Усредненные значения результатов моделирования для каждого уровня случайного шума представлены в таблице 3.

Таблица 3. Моделирование влияния случайного шума с уровнем погрешности 0.01 – 1% на результаты обработки кондуктометрических данных растворов перхлората лития с криптан-дом-[2.2.1] в ацетонитриле при температуре 25 °С. Величины $\lambda_0(\text{Li}^+)$, $\lambda_0(\text{LiL}^+)$, $\lg K_L$, σ даны в См·см²/моль.

Уровень шума	$\lambda_0(\text{Li}^+)$	$\lambda_0(\text{LiL}^+)$	$\lg K_L$	σ
0%	69.5	61.0	3.40	
0.01%	69.55±0.03	61.05±0.04	3.402±0.004	0.02
0.1%	69.6±0.4	61.1±0.4	3.40±0.03	0.2
0.2%	69.7±1.0	61.1±1.0	3.38±0.07	0.4
0.3%	69.6±0.8	61.0±0.8	3.41±0.09	0.5
0.4%	69.6±1.3	61.3±1.3	3.42±0.13	0.7
0.5%	69.6±1.2	61.1±1.2	3.37±0.14	0.7
0.6%	70±2	61±2	3.34±0.17	1.0
0.8%	70±3	62±3	3.6±0.3	1.3
1%	70±4	61±3	3.1±0.3	1.7

Как можно видеть из полученных данных, при уровне случайного шума в диапазоне 0.01 – 0.5% значения предельных молярных проводимостей отдельного сорта ионов и константы ком-

плексообразования очень близки к идеальным – погрешность определения не превышает $0.1 \text{ См} \cdot \text{см}^2/\text{моль}$ в случае предельных молярных проводимостей и 0.03 лог. ед. в случае логарифма константы комплексообразования. Увеличение уровня случайного шума вплоть до 1% приводит к удовлетворительному воспроизведению как предельных молярных проводимостей, так и констант комплексообразования.

Сопоставление дисперсий аппроксимации и погрешности в определении величин $\lambda_0(\text{Li}^+)$ и $\lg K_L$ в реальном и модельном экспериментах позволяет сделать вывод, что в использованных нами литературных кондуктометрических данных [11], случайная погрешность не превышает 0.5%.

Итоги

Впервые предложен метод одновременного определения констант комплексообразования и предельных молярных проводимостей ионов в растворах 1-1 электролитов в неводных растворителях с участием нейтральных лигандов исключительно по кондуктометрическим данным. Метод основан на проведении двух кондуктометрических экспериментов – для бинарной системы электролит-растворитель и тройной системы электролит-лиганд-растворитель. По результатам первого эксперимента могут быть определены предельная молярная проводимость электролита, константа ионной ассоциации электролита и параметр наибольшего сближения ионов, которые используются для обработки данных второго эксперимента с целью получения предельной молярной проводимости катиона металла, комплексного катиона и константы комплексообразования. Апробация метода на системе LiClO_4 - криптантд-[2.2.1] - ацетонитрил при 25°C показала хорошую согласованность результатов с литературными данными по предельной молярной проводимости катиона лития в ацетонитриле.

Для проверки надежности метода был проведен модельный эксперимент с уровнем шума 0.01 – 1%, который показал, что уровень шума вплоть до 0.5% приводит к малым погрешностям в определении искомых величин. При повышении уровня шума вплоть до 1% результаты являются удовлетворительными.

Благодарности

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы МОН Украины "Концептуальні засади прогнозування функціональних властивостей іон-молекулярних систем та молекулярних комплексів", номер госрегистрации 0115U000483.

Литература

1. Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries / K. Xu // Chem. Rev. — 2004. — Vol. 104, No. 10. — P. 4303–4417.
2. Xu K. Electrolytes and interphases in li-ion batteries and beyond / K. Xu // Chem. Rev. — 2014. — Vol. 114, No. 23. — P. 11503–11618.
3. Zugmann S. Measurement of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods, a comparative study / S. Zugmann, M. Fleischmann, M. Amereller[et al.] // Electrochimica Acta. — 2011. — Vol. 56, No. 11. — P. 3926–3933.
4. MacInnes D. A. Transference numbers by the method of moving boundaries / D. A. MacInnes, L. G. Longworth // Chem. Rev. — 1932. — Vol. 11, No. 2. — P. 171–230.
5. P. Walden Conductivity measurements in acetone / P. Walden, H. Ulich, G. Busch // Z. Phys. Chem. — 1926. — Vol. 123. — P. 429–438.
6. Safonova L. Conductometry of electrolyte solutions / L. Safonova, A. Kolker // Russ. Chem. Rev. — 1992. — Vol. 61, No. 9. — P. 959–973.
7. Krumhultz B. Separation of limiting equivalent conductances into ionic contributions in non-aqueous solutions by indirect methods / B. Krumhultz // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. — 1983. — Vol. 79. — P. 571–587.
8. Apelblat A. Limiting conductances of electrolytes and the Walden product in mixed solvents in a phenomenological approach / A. Apelblat // J. Phys. Chem. B. — 2008. — Vol. 112, No. 23. — P. 7032–7044.

9. Afanas'ev V. N. Chemical modification of electrolytes for lithium batteries / V. N. Afanas'ev, A. G. Grechin // *Russ. Chem. Rev.* — 2002. — Vol. 71, No. 9. — P. 775–787.
10. D'Aprano A. Solvent effects on complexation of crown ethers with LiClO₄, NaClO₄ and KClO₄ in methanol and acetonitrile / A. D'Aprano, M. Salomon, V. Mauro // *J. Solution Chem.* — 1995. — Vol. 24, No. 7. — P. 685–702.
11. D'Aprano A. Complexation of Li⁺, Na⁺ and K⁺ ions by [222], [222D], [221], [221D] cryptands in acetonitrile at 25°C : conductometric determination of the true thermodynamic formation constants / A. D'Aprano, M. Salomon, V. Mauro // *J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem.* — 1999.—Vol 35. — P. 451–465.
12. Lee W.H. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. 1 Relaxation terms / W.H. Lee, R.J. Wheaton // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* — 1978. — Vol. 74, N 4. — P. 743-766.
13. Lee W.H. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. 2 Hydrodynamic terms and complete conductance equation / W.H. Lee, R.J. Wheaton // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II.* — 1978. — Vol. 74, N 8. — P. 1456-1482.
14. Химмельблау Д. Прикладное нелинейное программирование / Д. Химмельблау. — М.: Мир, 1975. — 534 с.
15. Калугин О. Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных. II сложно-ассоциированные и несимметричные электролиты / О. Н. Калугин, И. Н. Вьюнник // *Журн. общей химии.* — 1989. — Т. 59, No 7. — С. 1633-1637.
16. Платухин В. Ф. Определение предельных ионных электрических проводимостей из кондуктометрических данных несимметричных электролитов / В. Ф. Платухин, О. Н. Калугин, И. Н. Вьюнник // *Вест. Харьк. ун-та. Химия.* — 1997. — Хим. науки. No 1. — С. 209-219.
17. Платухин В. Ф. Транспортные и равновесные свойства CaCl₂ в диметилсульфоксиде в интервале температур 25-125°C / В. Ф. Платухин, О. Н. Калугин, А. В. Крамаренко, И. Н. Вьюнник // *Вестн. Харьк. ун-та. Химия.* — 1998.— No. 2. — С. 165-170.
18. Springer C. H. Transference number measurements in acetonitrile as a solvent / C. H. Springer, J. F. Coetzee // *J. Phys. Chem.* — 1969. — Vol. 73, No. 3. — P. 471–476.

References

1. Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries / K. Xu // *Chem. Rev.* — 2004. — Vol. 104, No. 10. — P. 4303–4417.
2. Xu K. Electrolytes and interphases in li-ion batteries and beyond / K. Xu // *Chem. Rev.* — 2014. — Vol. 114, No. 23. — P. 11503–11618.
3. Zugmann S. Measurement of transference numbers for lithium ion electrolytes via four different methods , a comparative study / S. Zugmann, M. Fleischmann, M. Amereller[et al.] // *Electrochimica Acta.* — 2011. — Vol. 56, No. 11. — P. 3926–3933.
4. MacInnes D. A. Trasference numbers by the method of moving boundaries / D. A. MacInnes, L. G. Longworth // *Chem. Rev.* — 1932. — Vol. 11, No. 2. — P. 171–230.
5. P. Walden Conductivity measurements in acetone / P. Walden, H. Ulich, G. Busch// *Z. Phys. Chem.* — 1926. — Vol. 123. — P. 429–438.
6. Safonova L. Conductometry of electrolyte solutions / L. Safonova, A. Kolker // *Russ. Chem. Rev.* — 1992. — Vol. 61, No. 9. — P. 959–973.
7. Krumhultz B. Separation of limiting equivalent conductances into ionic contributions in non-aqueous solutions by indirect methods / B. Krumhultz // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.* — 1983. — Vol. 79. — P. 571–587.
8. Apelblat A. Limiting conductances of electrolytes and the Walden product in mixed solvents in a phenomenological approach / A. Apelblat // *J. Phys. Chem. B.* — 2008. — Vol. 112, No. 23. — P. 7032–7044.
9. Afanas'ev V. N. Chemical modification of electrolytes for lithium batteries / V. N. Afanas'ev, A. G. Grechin // *Russ. Chem. Rev.* — 2002. — Vol. 71, No. 9. — P. 775–787.
10. D'Aprano A. Solvent effects on complexation of crown ethers with LiClO₄, NaClO₄ and KClO₄ in methanol and acetonitrile / A. D'Aprano, M. Salomon, V. Mauro // *J. Solution Chem.* — 1995. — Vol. 24, No. 7. — P. 685–702.
11. D'Aprano A. Complexation of Li⁺, Na⁺ and K⁺ ions by [222], [222D], [221], [221D] cryptands in acetonitrile at 25°C : conductometric determination of the true thermodynamic

- formation constants / A. D'Aprano, M. Salomon, V. Mauro // J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chem. — 1999.—Vol 35. — P. 451-465.
12. Lee W.H. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. 1 Relaxation terms / W.H. Lee, R.J. Wheaton // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. — 1978. — Vol. 74, N 4. — P. 743-766.
 13. Lee W.H. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. 2 Hydrodynamic terms and complete conductance equation / W.H. Lee, R.J. Wheaton // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. — 1978. — Vol. 74, N 8. — P. 1456-1482.
 14. Himmel'blau D. Prikladnoe nelineynoe programmirovaniye / D. Himmel'blau. — M.: Mir, 1975. — 534 s.
 15. Kalugin O. N. Nekotory'e voprosy' obrabotki konduktometricheskikh danny'h. II slojnoassociirovanny'e i nesimmetrichny'e e'lektrolity' / O. N. Kalugin, I. N. V'yunnik // Journ. obsch'ey himii. — 1989. — T. 59, No 7. — S. 1633-1637.
 16. Platuhi V. F. Opredeleniye predel'ny'h ionny'h e'lektricheskikh provodimostey iz konduktometricheskikh danny'h nesimmetrichny'h e'lektrolitov / V. F. Platuhi, O. N. Kalugin, I. N. V'yunnik // Vest. Har'k. un-ta. Himiya. — 1997. — Him. nauki. No. 1. — S. 209-219.
 17. Platuhi V. F. Transportny'e i ravnovesny'e svoystva CaCl₂ v dimetilsul'foksidi v intervale temperatur 25-125°S / V. F. Platuhi, O. N. Kalugin, A. V. Kramarenko, I. N. V'yunnik // Vestn. Har'k. un-ta. Himiya. — 1998. — No. 2. — S. 165-170.
 18. Springer C. H. Transference number measurements in acetonitrile as a solvent / C. H. Springer, J. F. Coetzee // J. Phys. Chem. — 1969. — Vol. 73, No. 3. — P. 471-476.

Поступила до редакції 9 жовтня 2016 р.

К.В. Головізніна, О.М. Калугін. Про можливість та надійність кондуктометричного визначення граничних іонних провідностей та констант комплексоутворення в розчинах 1-1 електролітів у неводних розчинниках за участю нейтральних лігандів.

Запропоновано метод визначення граничних іонних провідностей та констант комплексоутворення в розчинах 1-1 електролітів у неводних розчинниках за участю нейтральних лігандів. Метод базується на проведенні двох кондуктометричних експериментів, без та з додаванням ліганду, з подальшою обробкою отриманих кондуктометричних даних. Метод був успішно апробований на прикладі системи LiClO₄-криптанд-[2.2.1] в ацетонітрилі при 25 °С. Виконано моделювання впливу випадкового шуму в первинних експериментальних даних на похибку визначення параметрів моделі. Встановлено, що якщо рівень випадкових похибок в первинних кондуктометричних даних нижче за 0.5%, гранична молярна провідність простого катіона може бути знайдена з точністю до 0.1 См²/моль, а константа комплексоутворення - з точністю до 0.03 лог. од.

Ключові слова: електропровідність, гранична іонна провідність, константа комплексоутворення, катіон літію, криптанди, ацетонітрил.

K.V. Goloviznina, O.N. Kalugin. Possibility and reliability of conductometric determination of limiting ionic conductivities and complexation constants in solutions of 1-1 electrolytes in non-aqueous solvents with neutral ligands.

A method of determination of limiting ionic conductivities and complexation constants in solutions of 1-1 electrolytes in non-aqueous solvents with neutral ligands was proposed. The method is based on carrying out two conductometric experiments, with and without adding a ligand, followed by received conductometric data processing. The method was successfully tested on a sample of the system of LiClO₄-crypt-[2.2.1] in acetonitrile at 25 °C. The modeling of the influence of random noise in the primary experimental data on an error in determination of the parameters of the model was carried out. It was found that when the level of random errors in the primary conductometric data is below 0.5%, the limiting molar conductivity of a simple cation can be determined with an accuracy of 0.1 S·cm²/mol and the complexation constant - with an accuracy of 0.03 log. units.

Keywords: conductivity, limiting ionic conductivity, complexation constant, lithium cation, cryptands, acetonitrile.