

УДК 541.135

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ НЕСИММЕТРИЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ: ПРЕДЕЛЬНЫЕ ПОДВИЖНОСТИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ИОНОВ И РАВНОВЕСИЯ В ВОДНЫХ СУЛЬФАТНЫХ СИСТЕМАХ

© 2010 В. И. Рубцов, Д. Н. Большаков

Показана возможность определения предельных молярных электропроводностей индивидуальных ионов методом математического анализа данных концентрационной зависимости электропроводности несимметричных электролитов и их смесей при использовании уравнения электропроводности Ли-Уитона. Предложено использование оптимального планирования соотношения компонентов в смесях для обеспечения максимально возможных чисел переноса всех ионов. По собственным экспериментальным данным электропроводности водных растворов серной кислоты, сульфата калия и их смесей при 298 К рассчитана константа диссоциации  $\text{HSO}_4^-$  иона и предельные подвижности отдельных ионов. Результаты расчета подтверждены известными литературными данными.

**Ключевые слова:** несимметричные электролиты, предельная молярная электропроводность, индивидуальные ионы, сульфат ион, гидросульфат ион, константа диссоциации.

### Введение

Метод кондуктометрии широко используется как для решения различных прикладных задач, так и в фундаментальных исследованиях для изучения ионных равновесий и электрокинетических параметров проводящих частиц. Измеряемая величина – сопротивление раствора является интегральной функцией подвижностей всех ионов в растворе, что существенно усложняет нахождение их индивидуальных характеристик. Как правило, транспортные характеристики индивидуальных ионов определяют с использованием чисел переноса ионов, полученных в отдельном эксперименте. Это значительно усложняет методику исследования, особенно в неводных растворителях. Примеры прецизионных данных немногочисленны даже для водных растворов, особенно при различных температурах, что приводит к необходимости принятия известных модельных представлений и допущений [1,2]. В данной работе предлагается метод определения подвижностей отдельных ионов из прямого кондуктометрического эксперимента посредством совместной обработки данных изучения электропроводности несимметричных электролитов и их смесей, взятых в оптимальном соотношении при использовании решения уравнений электропроводности по Ли-Уитону [3-5].

### Теоретический анализ

Растворы несимметричных электролитов характеризуются наличием многозарядных ионов и, соответственно, различным соотношением равновесных концентраций. В случае ионной ассоциации результатом взаимодействия является появление новых заряженных частиц, участвующих в переносе заряда, и соотношение между различными ионами уже не является стехиометрическим и кратным. Заложено в уравнение Ли-Уитона рассмотрение индивидуального распределения ионного окружения относительно центрального иона при расчете релаксационного и электрофоретического эффектов торможения позволяет при описании нестехиометрических смесей различных ионов определить их индивидуальные параметры в соответствии с принятой теоретической моделью электропроводности. В случае адекватности теоретического описания, оптимизированные параметры должны соответствовать значениям, найденным другими методами, в частности посредством использования экспериментальных чисел переноса ионов.

Принципиальная возможность такого подхода показана нами на модельных данных, полученных расчетом в соответствии с полным уравнением Ли-Уитона [3-5]:

$$\lambda = \lambda^0 \left[ 1 + C_1 (\beta\kappa) + C_2 (\beta\kappa)^2 + C_3 (\beta\kappa)^3 \right] - \frac{(\rho\kappa)}{(1 + \kappa R)} \left[ 1 + C_4 (\beta\kappa) + C_5 (\beta\kappa)^2 + \frac{\kappa R}{12} \right], \quad (1)$$

где  $C_1 - C_5$  и  $\beta$  – рассчитываемые коэффициенты,  $R$  – радиус ионов. Для моделирования выбрана система, представляющая собой смесь водных растворов сильных несимметричных электролитов 1-2 валентного типа с общим анионом  $K_2A-M_2A$  при 298 К. Принятые модельные значения предельных подвижностей ионов –  $\lambda^\circ(K^+) - 70 \text{ См}\cdot\text{см}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\lambda^\circ(M^+) - 30 \text{ См}\cdot\text{см}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $\lambda^\circ(A^{2-}) - 80 \text{ См}\cdot\text{см}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

Обратная задача – определение электрокинетических параметров ионов осуществляется минимизацией остаточной суммы квадратов

$$F = \sum_k \left( \lambda_k^{\text{exp}} - \lambda_k^{\text{th}}(\lg K_i, \lambda_j^\circ, R_j, b) \right)^2 \quad (2)$$

где  $\lambda_k^{\text{exp}}$  – модельные значения электропроводности растворов  $K_2A-M_2A$ ,  $\lambda_k^{\text{th}}(\lambda_j^\circ, R)$  – рассчитанные электропроводности системы  $K_2A-M_2A-H_2O$  при произвольно заданных параметрах. Возможность определения индивидуальных параметров и степень их возможной корреляции проявляется на линиях уровня минимизируемой функции.

На рисунке 1 представлены линии уровня функции (2) в координатах  $\lambda^\circ(K^+) - \lambda^\circ(M^+)$  при сканировании подвижности общего аниона  $\lambda^\circ(A^{2-})$ .

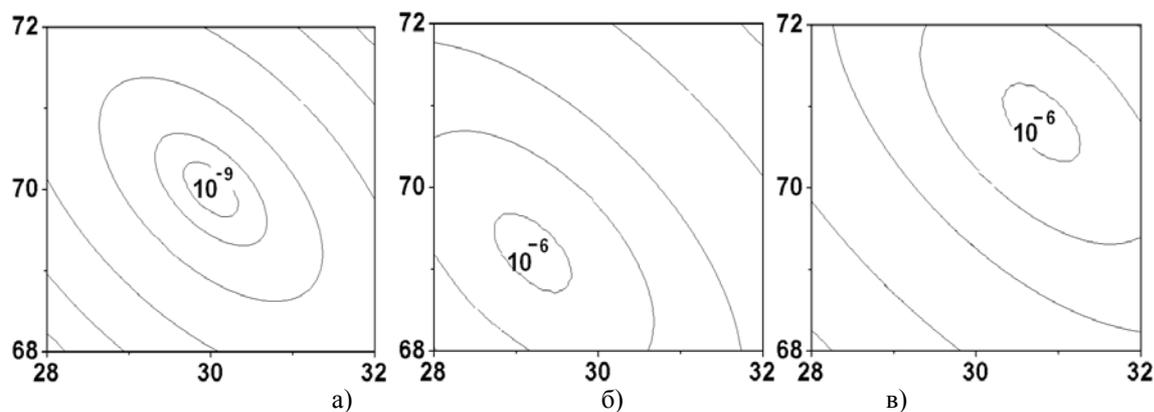


Рис. 1. Линии уровня функции (2):

а)  $\lambda^\circ(A^{2-}) = 80,0 \text{ См}\cdot\text{см}\cdot\text{моль}^{-1}$ , б)  $\lambda^\circ(A^{2-}) = 79,2 \text{ См}\cdot\text{см}\cdot\text{моль}^{-1}$ , в)  $\lambda^\circ(A^{2-}) = 80,8 \text{ См}\cdot\text{см}\cdot\text{моль}^{-1}$

Как следует из рисунка, функция характеризуется наличием явно выраженного минимума в окрестности точного решения – только один вектор значений предельных подвижностей ионов соответствует глобальному экстремуму (рис. 1а).

Значительное влияние на возможность определения параметров оказывает точность исходных данных. Моделирование экспериментального шума показало, что несмещенное решение удастся получить при введении уровня случайных помех, распределённых по нормальному закону, со среднеквадратичным отклонением  $\lambda_k^{\text{exp}} 0.1 \text{ См}\cdot\text{см}\cdot\text{моль}^{-1}$ .

В реальных растворах несимметричных электролитов, даже в средах с высокой диэлектрической проницаемостью, всегда присутствуют продукты ассоциации – заряженные частицы, вносящие вклад в интегральную электропроводность раствора и характеризующихся собственным набором индивидуальных параметров. Доля таких частиц определяется константой равновесия и концентрацией компонентов раствора – с разведением их доля в общей электропроводности раствора уменьшается до нуля. Теоретическое описание электропроводности таких систем требует определения предельных подвижностей ассоциатов наравне с другими ионами.

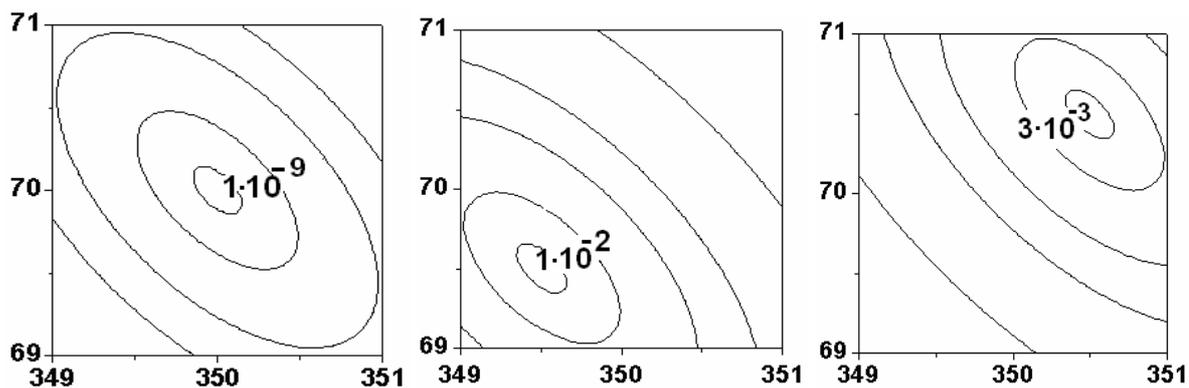


Рис. 2. Линии уровня функции (2):

а)  $\lambda^0(A^{2-}) = 80 \text{ См} \cdot \text{см} \cdot \text{моль}^{-1}$ , б)  $\lambda^0(A^{2-}) = 79 \text{ См} \cdot \text{см} \cdot \text{моль}^{-1}$ , в)  $\lambda^0(A^{2-}) = 81 \text{ См} \cdot \text{см} \cdot \text{моль}^{-1}$

Большую роль в ассоциативных процессах играют процессы протонизации анионов, особенно в растворах кислот, и числа переноса всех ионов в значительной степени уменьшаются за счет аномально высокой подвижности ионов водорода. Тем не менее, модельные расчеты, в которых катион  $K^+$  представлен ионом водорода с его высокой подвижностью показали реализацию такого подхода и в этом случае. Более того, чем больше различие в подвижностях катионов, тем более крутой является область экстремума, что дает значительные преимущества при конкретной реализации расчета. На рисунке 2 представлены линии уровня функции (2) при сканировании значений предельной подвижности аниона  $\lambda^0(A^{2-})$ .

Для оптимального определения электрокинетических параметров частиц, включая и заряженные ассоциаты, необходимо заранее планировать соотношения компонентов смешанных растворов с целью обеспечения максимально возможных чисел переноса каждого из ионов системы. На рисунке 3 приведены доли равновесных концентраций ионов в зависимости от соотношения компонентов и общей ионной силы в системе – двухосновная кислота с константой диссоциации по второй ступени диссоциации равной  $K_a = 10^{-3}$  моль/л и ее соль  $K_2A$ .

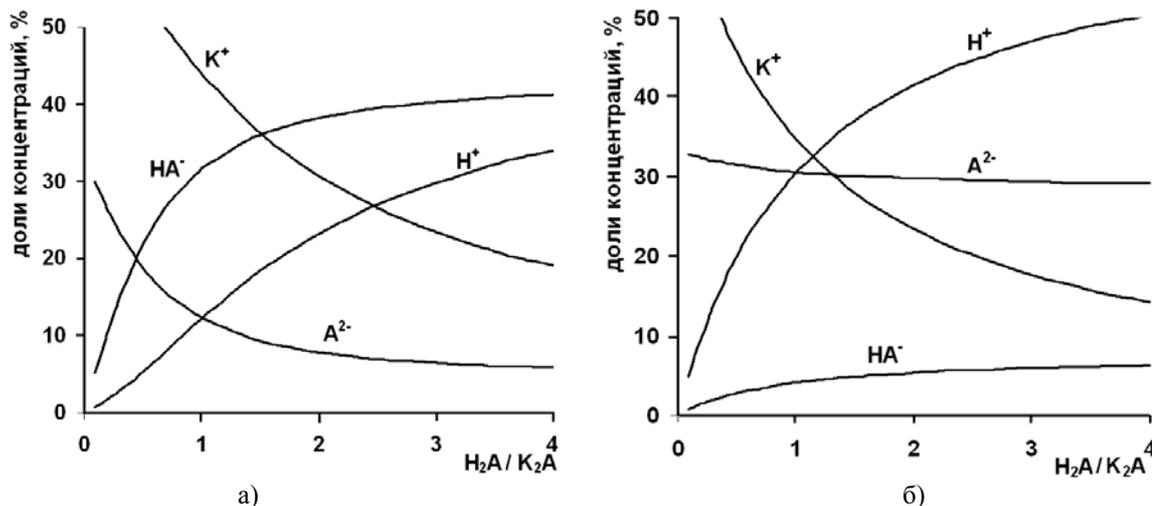


Рис. 3. Доли равновесных концентраций ионов в системе  $H_2A-K_2A$ :  
а) ионная сила  $5 \cdot 10^{-2}$ , б) ионная сила  $5 \cdot 10^{-4}$ .

Таким образом, предварительным планированием эксперимента всегда можно задать оптимальный диапазон соотношений компонентов растворов, определяющий максимальную степень влияния предельных подвижностей ионов на оптимизируемую функцию (2) и обеспечивающий существенное варьирование доли различных ионов в электропереносе.

Индивидуальность электропереноса различными ионами определяется и различными размерами ионов. В уравнении (1) Ли и Уитон [3-5] предложили находить среднее значение радиусов

Гурни  $R_j$  для всех ионов. Как было установлено в последующих работах [6,7], параметр  $R$  линейно зависит от соотношения ионных долей катионов. Для смеси электролитов нами предложено выражение для расчета параметров наибольшего сближения ионов  $R_{ji} = R_{cat} + R_{an}$ , отражающих статистическое распределение ионов. Если в качестве центральной частицы рассматриваются анионы вида  $j$ , для  $R_{ji}$  имеем выражение

$$R_{ji} = R_j + \sum_{k=1}^s \frac{R_k^+ n_k^+ z_k^2}{\sum_{l=1}^s n_l^+ z_l^2}, \quad (3)$$

где  $R_j$  – радиус аниона,  $s$  – число видов катионов,  $n^+$ ,  $z^+$ ,  $R^+$  с нижним индексом – частичная концентрация, заряд и радиус катионов данного вида.

Кондуктометрические исследования растворов серной кислоты и сульфатов металлов многочисленны. В работе [8] был произведен совместный расчёт данных электропроводности и чисел переноса, изученных в [9], с учетом образования  $\text{HSO}_4^-$  иона. В [10] использованы данные электропроводности нескольких работ, в [11] отмечено, что значения подвижности иона  $\text{HSO}_4^-$ , найденные в работе [10], в зависимости от процедуры расчета имеют разное значение. В [12] доля электропереноса иона  $\text{HSO}_4^-$  не превышает 4.5% для самого концентрированного раствора. Несмотря на прецизионные данные электропроводности растворов серной кислоты [13] в изученном концентрационном интервале доля  $\text{HSO}_4^-$  ионов не превышала 1%, в связи с чем и получена в работе аномально высокая оценка его подвижности. Наиболее поздние исследования электропроводности растворов серной кислоты в [14] характеризуются недостаточной точностью и неподходящим концентрационным интервалом для применения теоретических уравнений. Электропроводность разбавленных водных растворов сульфата калия изучалась в [15-17], доля участия заряженного ассоциата в электропереносе учитывалась по правилу смешения. В [18] показано образование ассоциатов в водных растворах сульфата натрия.

### Экспериментальная часть

Изучению характеристик ионов в водных сульфатных растворах предшествовало тщательное планирование эксперимента. В качестве компонентов смешанных растворов выбраны  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . На рисунке 4 представлена зависимость долей эквивалентов ионов системы  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при общей ионной силе 0.01 моль/л в заданном интервале соотношений компонентов. Данное моделирование основано на данных подвижности ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$  [19] и ионов  $\text{HSO}_4^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  [12]. Максимальные числа переноса  $\text{HSO}_4^-$  возможные в системе при данной ионной силе, не превышают 10%.

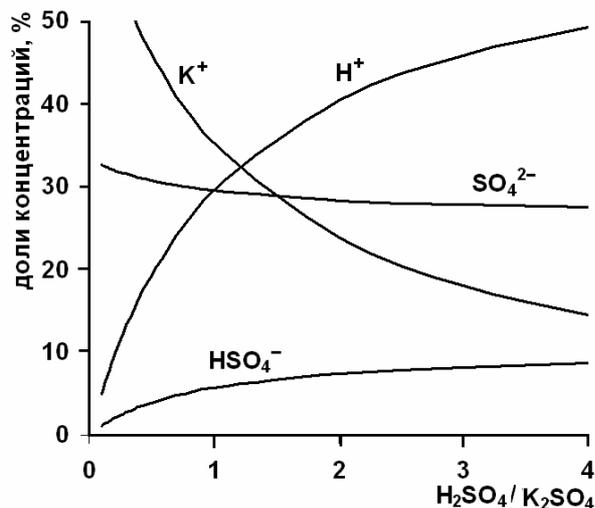


Рис. 4. Доли концентраций ионов в системе  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

Растворы готовились с использованием бидистиллированной воды с электропроводностью не более  $1 \cdot 10^{-6}$  См·см при 25°C. Исходный раствор серной кислоты готовился из реактива марки «ХЧ», концентрация раствора определялась гравиметрически по  $\text{BaCl}_2$  [20]. Хлорид бария марки «ХЧ» перекристаллизован из дважды перегнанной воды. Погрешность концентрации исходного раствора составила  $(0.17575 \pm 0.00006)$  моль/кг (10 параллельных анализов). Сульфат калия марки «ХЧ» перекристаллизован из бидистиллированной воды, высушен при 150 °C в течение 24 часов. Все рабочие растворы готовились весовым методом. Расчёт объёмных концентраций осуществлялся с использованием плотностей растворов соответствующих электро-

литов [14, 21]. Плотность смешанных растворов вычислялась из данных плотности бинарных систем с использованием правила изопикны [22], причем для описания плотности от концентрации бинарных систем в качестве аргумента использована массовая доля, позволяющая применить линейные уравнения аппроксимации в координатах  $d^{0.5} = f(w)$ .

Измерение электропроводности всех растворов проводилось с использованием классических контактных ячеек с платинированными платиновыми электродами. Определение постоянных кондуктометрических ячеек осуществлялось по растворам хлорида калия с концентрациями, близкими к 0.01 моль/кг, удельная проводимость которых рассчитывалась с использованием данных [23,24]. Измерения сопротивления растворов проводились на измерителе иммитанса BR2821 на частоте 1 кГц. Всего изучено 65 бинарных и тернарных растворов. Термостатирование ячеек осуществлялось в водном термостате с регулируемой мощностью нагревателя, что обеспечило точность поддержания температуры  $\pm 0.01^\circ$ .

### Результаты и их обсуждение

Для уменьшения корреляции большого количества оптимизируемых параметров, стабилизации равновесного состава и параметров функции для описания коэффициентов активности ионов, оптимизация параметров осуществлялась минимизацией функционала, рассчитываемого на основе кондуктометрических измерений совместно с прецизионными данными потенциометрического изучения равновесий серной кислоты в цепях без переноса [25], как было показано нами в [26]:

$$\Phi = w_\lambda \sum_k \left( \lambda_k^{\text{exp}} - \lambda_k^{\text{th}}(\lg K_i, \lambda_j^0, R_j, b) \right)^2 + w_E \sum_m \left( E_m^{\text{exp}} - E_m^{\text{th}}(\lg K_i, E^0, b) \right)^2, \quad (4)$$

где  $w_\lambda$  и  $w_E$  – весовые множители, отражающие дисперсию сходимости метода измерений,  $\lg K_i$  – константы ассоциации ионов и параметр  $b$  в расширенном уравнении Дебая-Хюккеля – параметры, объединяющие два электрометрических метода,  $\lambda_j^0$ ,  $R_j$  – предельные подвижности ионов и их радиусы,  $E^0$  – стандартный потенциал хлорсеребряного электрода. Теоретическое описание электропроводности осуществлялось по полному уравнению Ли-Уитона. В растворах учитывались равновесия образования гидросульфат-иона и ионных пар  $\text{KSO}_4^-$ .

Несмотря на теоретически различные параметры ионов – предельные подвижности и радиусы, общее количество их настолько велико, что нами приняты некоторые допущения, принципиально не влияющие на численные характеристики решения:

– радиусы ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $\text{K}^+$  взяты из литературы [27] (0,112 и 0,138 нм, соответственно), а ионной пары  $\text{KSO}_4^-$  как сумма радиусов  $\text{K}^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  (0,571 нм).

– коэффициенты активности ионов описаны расширенным уравнением Дебая-Хюккеля, параметр максимального сближения ионов подвергался оптимизации.

**Таблица 1.** Сравнение рассчитанных и литературных значений электрокинетических параметров ионов и равновесных характеристик ( $\lambda^0$  в  $\text{См}\cdot\text{см}\cdot\text{моль}^{-1}$ )

Параметры оптимизации	Рассчитанные значения	Литературные данные	Параметры оптимизации	Рассчитанные значения	Литературные данные
$\lg K(\text{KSO}_4^-)$	1.15±0.02	1.15–0.16 [16]	$\lambda^0(\text{H}^+)$	349.82±0.07	349.85 [19]
$\lg K(\text{HSO}_4^-)$	2.003±0.002	1.979 [33] 2.02 [34]	$\lambda^0(\text{K}^+)$	73.46±0.02	73.50 [19]
$\lambda^0(\text{HSO}_4^-)$	74.2±0.7	52.8; 53.2; [12] 509.35 [13]	$R(\text{SO}_4^{2-}) = R(\text{HSO}_4^{2-})$	4.33	–
$\lambda^0(\text{KSO}_4^-)$	66	–	$\hat{a}$	5.12	–
$\lambda^0(\text{SO}_4^{2-})$	80.01±0.02	80.00 [36]	$E^0$ , мВ	222.34±0.02	222.39 [35]

Расчеты проведены с использованием ранее разработанной нами на языке Visual Basic в среде Microsoft Excel, программе CCPD-2.2.11, позволяющей проводить как индивидуальную, так и совместную обработку неограниченного количества электрометрических данных, представленных на отдельных листах структуры книги Excel. Моделирование и расчет равновесий реализован с использованием формализма Бринкли [28] модифицированного для электролитных растворов [29]. Для минимизации использованы методы нелинейной оптимизации: безградиентный симплекс-метод [30] и метод Ньютона по BFGS схеме [31]. Доверительные интервалы оценок параметров оптимизации определяли по матрице Гессе в точке решения [32] при доверительной вероятности 0,95. Результаты расчета приведены в таблице 1 в сравнении с имеющимися в литературе данными.

Как видно из приведенных результатов расчета, константы равновесий и предельные подвижности ионов находятся в хорошем согласии с литературными данными. Контрольное значение стандартного потенциала хлорсеребряного электрода также соответствует известным в литературе значениям, что косвенно подтверждает правильность всего расчета, а, следовательно, и методики определения электрокинетических характеристик индивидуальных ионов из данных прямых кондуктометрических измерений. Значения предельных подвижностей гидросульфат-ионов отличаются от известных ранее. Планирование условий эксперимента и полный учет равновесий в настоящей работе позволяет считать, что нами получены наиболее вероятные значения.

### Литература

1. Кузнецова Е. М. – Журнал физич. химии. – 2005. – Т. 79, № 7. – С. 1244-1249.
2. Сафонова Л. П., Колкер А. М. – Успехи химии. – 1992. – Т. 60, № 9. – С. 1748-1775.
3. Lee W. H., Wheaton R. J. – J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. – 1978. – V. 74, No. 8. – P. 1456-1482.
4. Lee W.H., Wheaton R. J. J. – Chem. Soc. Faraday Trans. II. – 1978. – Vol. 82. – P. 743-766.
5. Lee W.H., Wheaton R. J. J. – Chem. Soc. Faraday Trans. II. – 1978. – Vol. 82. – P. 1128-1145.
6. Bianchi H., Corti H. R., Fernandez-Prini R. – J. Chem. Soc., Faraday Trans. I – 1987. – Vol. 83, No. 9. – P. 3027-3037.
7. Indaratna K., McQuillan A. J., Matheson R. A. – J. Chem. Soc., Faraday Trans. I – 1986. – Vol. 82. – P. 2755-2762.
8. Miles S. S., Noyes A. A. – J. Amer. Chem. Soc. – 1926. – Vol. 48, No. 7. – P. 1861-1873.
9. Noyes A. A., Stewart M. A. – J. Amer. Chem. Soc. – 1910. – Vol. 32, No. 10. – P. 1133-1162.
10. Kerker M. – J. Amer. Chem. Soc. – 1957. – Vol. 79, No. 14. – P. 3664-3667.
11. Dunsmore H. S., Nancollas G. H. – J. Phys. Chem. – 1964. – Vol. 68, No. 6. – P. 1579-1581.
12. Gilkerson W. R. – J. Solut. Chem. – 1986. – Vol. 15, No. 7. – P. 551-562.
13. Wu Y. C., Feng D. – J. Solut. Chem. – 1995. – Vol. 24, No. 2. – P. 133-144.
14. Joshi B. K., Kandpal N. D. – Phys. and Chem. Liq. – 2007. – Vol. 45, No. 4. – P. 463 - 470.
15. Hartley G. S., Donaldson G. W. – Trans. Faraday Soc. – 1937. – Vol. 33. – P. 457- 469.
16. Jenkins I. L., Monk C. B. – J. Amer. Chem. Soc. – 1950. – Vol. 72, No. 6. – P. 2695-2698.
17. Broadwater T. L., Evans D. F. – J. Solut. Chem. – 1974. – Vol. 3, No. 10. – P. 757-769.
18. Covington A. K., Dobson J. V., Wynne-Jones L. – Trans. Faraday Soc. – 1965. – Vol. 61. – P. 2057-2062.
19. Bester-Rogac M., Barthel J., Neueder R., Apelblat A. – J. Solut. Chem. – 2002. – Vol. 31, No. 1. – P. 1-18.
20. Fischer R. B., Rhinehammer R. B. – Anal. Chem. – 1953. – Vol. 25, No. 10. – P. 1544-1548.
21. Dedick, E. A., Hershey, J. P. – J. Solut. Chem. – 1990. – Vol. 19, No. 4. – P. 353-374.
22. Teng T.-T., Lenzi F., – Can. J. Chem. Eng. – 1975. – Vol. 53, No. 6. – P. 673-676.

23. Ying-Chech C., Fuoss R. M. – J. Phys. Chem. – 1968. – Vol. 72, No.12. – P. 4123-4129.
24. Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R. – J. Solut. Chem. – 1980. – Vol. 9, No. 3. – P. 209-219.
25. Nair V. S. K., Nancollas G. H. – J. Chem. Soc. – 1958. – P. 4144-4147.
26. Рубцов В. И., Большаков Д. Н. – Вестник Харьковского ун-та. Химия. –2008. –Т. 16, № 39. – С. 272-276.
27. Marcus Y. J. – Chem. Soc. Faraday Trans. – 1993. – Vol. 89. – P. 713-718.
28. Brinkley S. R. Jr. – J. Chem. Phys. – 1947. – Vol. 15, No. 2. – P.107-110.
29. Рубцов В. И., Александров В. В. – Журн. физич. химии. – 1977. – Т. 51, № 4. – С. 972-974.
30. Numerical Recipes in C / W. H Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling et al. – 2-nd ed. – New York: Cambridge U. Press, 1992. – 995 p.
31. Byrd R. H., Lu P., Nocedal J. – SIAM. – 1995. – Vol. 16. – P. 1190-1208.
32. Pumplun J., Stump D. R., Tung W. K. – Phys. Rev. D. – 2001. – Vol. 65, No. 1. – P. 65-71.
33. Clegg S. L., Rard J. A., Pitzer K. S. – J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1994. – Vol. 90. – P. 1875-1894.
34. Павлюк Л. А., Смоляков Б.С., Крюков П. А. – Изв. АН СССР. – 1972. – Т. 3. – С. 3-7.
35. Harned H. S., Ehlers R.W. – J. Amer. Chem. Soc. – 1932. – Vol. 54, No. 4. – P. 1350-1357.
36. Bester-Rogac M. – Acta Chim. Slov. – 2008. – Vol. 55. – P. 201-208.

*Поступила в редакцию 18 марта 2010 г.*

В. И. Рубцов, Д. М. Большаков. Электропроводность растворов несимметричных электролитов: граничные подвижности индивидуальных ионов и равновесия в водных сульфатных системах.

Показана возможность определения граничных молярных электропроводностей индивидуальных ионов методом математического анализа данных концентрационной зависимости электропроводности несимметричных электролитов и их смесей с использованием уравнения электропроводности Ли-Уитона. Предложено использование планирования оптимальных соотношений компонентов в смесях для определения максимально возможных чисел переноса всех ионов. За собственными экспериментальными данными электропроводности водных растворов сульфатной кислоты, сульфата калия и их смесей при 298 К рассчитана константа диссоциации  $\text{HSO}_4^-$  иона и граничные подвижности индивидуальных ионов. Результаты расчета подтверждены известными литературными данными.

**Ключевые слова:** несимметричные электролиты, граничная молярная электропроводность, индивидуальные ионы, сульфат ион, гидросульфат ион, константа диссоциации.

V. I. Rubtsov, D. N. Bolshakov. The conductivity of unsymmetrical electrolyte solutions: limiting conductivities of individual ions in aqueous sulfate systems.

It was shown the possibility of determination the limiting molar conductivities of individual ions by means of mathematical analyses of the conductivity of unsymmetrical electrolyte solutions and their mixtures using Lee-Wheaton equation. The optimal planning of the component relations in mixed electrolyte solutions was suggested. Own experimental conductivity data for aqueous sulfuric acid and potassium sulfate solutions and their mixtures were used to calculate the dissociation constant of bisulfate ion and limiting molar conductivity of individual ions. The results were confirmed by the available literature data.

**Key words:** unsymmetrical electrolytes, limiting molar conductivity, individual ions, sulfate ion, bisulfate ion, dissociation constant.