

УДК 541.8+541.13

РАСТВОРИМОСТЬ ПЕРХЛОРАТА ЦЕЗИЯ В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ ВОДА-ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-600

© 2006 А. П. Красноперова, Г. Д. Юхно, О. Ю. Сытник

Методом радиоактивных индикаторов с использованием изотопа Cs-137 изучена растворимость CsClO₄ в системе вода — полиэтиленгликоль-600 по всему диапазону концентраций смешанного растворителя и в интервале температур 278.15-318.15 К. Рассчитаны и обсуждаются отклонения логарифма растворимости от аддитивных значений, термодинамические характеристики растворения CsClO₄.

Высокая растворяющая и экстракционная способность гликолей, в том числе оксиэтилированных гликолей различных молекулярных масс, обуславливает применение их в технологии очистки объектов окружающей среды от тяжелых металлов и радионуклидов, а также в качестве эффективных экстрагентов в аналитической химии [1, 2].

При разработке экстрагирующих систем важно знать степень перехода веществ из одной фазы в другую, которую можно оценить по данным о растворимости. В этой связи представляет интерес исследование растворимости солей в воде, полиэтиленгликолях различных молекулярных масс и их смесях в широком интервале составов. В настоящей работе изучена растворимость перхлората цезия в системе вода-полиэтиленгликоль (ПЭГ-600). Эти исследования являются продолжением работ по изучению растворимости перхлоратов щелочных металлов в полиэтиленгликолях и их водных смесях [3].

Экспериментальная часть

Растворимость перхлората цезия меченого изотопом ¹³⁷Cs в смешанном растворителе вода-ПЭГ-600 во всем диапазоне составов смешанного растворителя в интервале температур 278.15 – 318.15 К определялась методом изотермического насыщения. Концентрация насыщенного раствора определялась методом радиоактивных индикаторов.

Методика подробно описана в работе [3]. Измерения радиоактивностей стандартного раствора и насыщенных растворов CsClO₄ в изучаемой системе выполнены в одинаковых условиях на гамма-автомате «НРГ-603» фирмы «Tesla» с использованием сцинтилляционного счетчика.

Термографическим анализом донной фазы было установлено, что CsClO₄ не образует кристаллосольватов в изучаемом смешанном растворителе. На дериватограммах проявляются эндотермические эффекты, характерные для испарения индивидуальных гликолей. Эффекты, которые можно было бы приписать наличию в системах кристаллосольватов перхлората цезия с гликолями, не зафиксированы.

Погрешность результатов радиометрических измерений оценивалась согласно ГОСТу 8-207-76 [4]. Величина растворимости (s) определена как среднее арифметическое значений (s_n) со статистической обработкой при доверительной вероятности 0.95. Доверительный интервал для растворимости CsClO₄ в гликолях составлял ±(0.0003 ÷ 0.005) единиц растворимости и не превышал 2%.

Результаты и их обсуждение

В таблице 1 представлены экспериментальные данные растворимости перхлората цезия в смешанном растворителе вода-ПЭГ-600.

Исходя из уравнения Измайлова [5], растворимость веществ в растворителях одной химической природы является линейной функцией обратной величины диэлектрической проницаемости, что для CsClO₄ в смесях вода — ПЭГ-600 не выполняется (рис. 1).

Таблица 1. Растворимость (s, моль/кг) перхлората цезия в смешанном растворителе вода – ПЭГ-600

Масс.% ПЭГ-600	Мольн.% ПЭГ-600	T, К				
		278.15	288.15	298.15	308.15	318.15
0	0	0.0464	0.0852	0.116	0.155	0.224
5	0.2	0.0371	0.0586	0.0839	0.145	0.202
10	0.3	0.0337	0.052	0.0754	0.138	0.191
15	0.5	0.0347	0.053	0.0788	0.136	0.175
20	0.7	0.0356	0.056	0.0839	0.132	0.166
25	1.0	0.0400	0.0600	0.0863	0.131	0.162
30	1.3	0.0442	0.0658	0.0944	0.129	0.159
40	2.0	0.0618	0.0798	0.104	0.129	0.148
45	2.4	-	0.0929	0.113	0.131	0.144
60	4.3	-	0.132	0.132	0.134	0.137
80	10.7	-	0.170	0.153	0.143	0.136
90	21.3	-	-	0.167	0.146	0.133
95	36.3	-	-	0.175	0.149	0.133
100	100	-	-	0.200	0.150	0.134

Следовательно, диэлектрическая проницаемость смесей вода — гликоль не является основным фактором, определяющим растворимость перхлората цезия в двойном смешанном растворителе, а ион-дипольное взаимодействие растворитель — растворенное вещество не является решающим фактором в процессах сольватации перхлората цезия в системе. Основное влияние на растворимость перхлората цезия оказывает характер межчастичных взаимодействий в смешанных растворителях и специфическая сольватация.

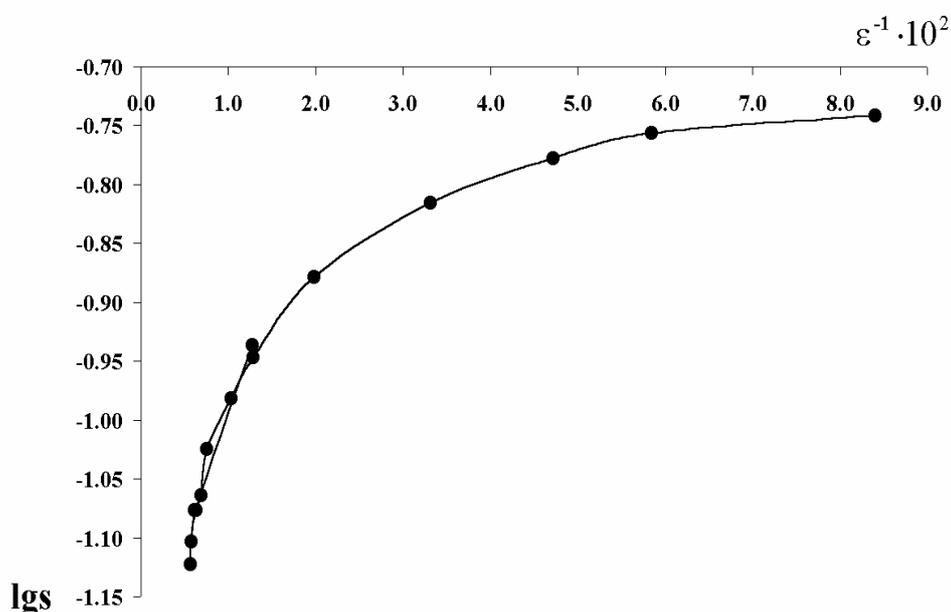


Рис. 1. Зависимость логарифма растворимости CsClO₄ в системе вода — ПЭГ-600 от обратной величины диэлектрической проницаемости при 298 К.

Зависимость растворимости перхлората цезия от состава смешанного растворителя носит экстремальный характер. Обнаружено, что в области 0.003-0.005 м. д. ПЭГ-600 растворимость CsClO₄ минимальна.

Исходя из предположения, что растворимость, как и другие физико-химические свойства растворов подчиняется правилу аддитивности, нами рассчитаны отклонения логарифма растворимости CsClO₄ от аддитивных значений по уравнению (1) :

$$\text{Lg } S^E = \text{lg } S - (x_1 \cdot \text{lg } S_1 + x_2 \cdot \text{lg } S_2), \quad (1)$$

где $\text{lg } S^E$ — избыточная величина, s_1, s_2, x_1, x_2 — растворимость (моль/кг) и мольная доля 1-го и 2-го компонента.

Изотерма отклонений логарифма растворимости исследуемой соли от аддитивных значений носит сложный характер (рис. 2). В исследуемом смешанном растворителе наблюдаются как отрицательные, так и положительные отклонения логарифма растворимости перхлората цезия. В области небольших добавок гликоля к воде (0.001 м. д.), обнаружены отрицательные отклонения, а при дальнейшем увеличении содержания гликоля в системе отклонения становятся положительными и проходят через максимум в области 0.2 м. д. ПЭГ-600.

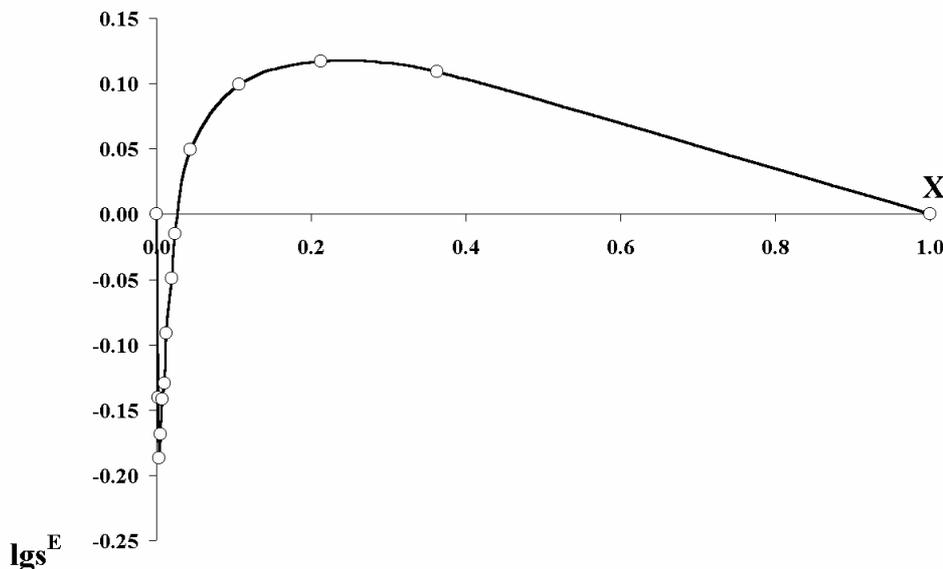
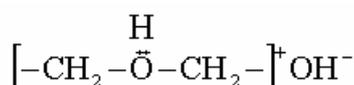


Рис. 2. Зависимость отклонений растворимости CsClO_4 от аддитивных значений в системе вода — ПЭГ-600 при 298 К, X — мольная доля ПЭГ-600.

Минимум растворимости CsClO_4 и отрицательные отклонения растворимости от аддитивных значений в системе вода — ПЭГ-600 совпадают с максимумом диэлектрической проницаемости и максимумом электрической проводимости, что объясняется образованием оксониевых соединений [6]:



Образование оксониевого соединения в исследуемой системе препятствует растворению CsClO_4 и приводит к высаливанию электролита при добавлении небольших количеств гликоля к воде. Дальнейшее увеличение содержания ПЭГ в воде способствует росту растворимости перхлората цезия в смешанном растворителе. Максимум отклонений растворимости от аддитивных значений совпадает с экстремумами на отклонении физико-химических величин от аддитивности, которые указывают на образование смешанных ассоциатов $4 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{ПЭГ-600}$.

Политермическое исследование растворимости CsClO_4 показало, что растворимость перхлората цезия в исследуемой системе с ростом температуры изменяется в широких пределах. В растворах содержащих до 0.1 м.д. ПЭГ-600 растворимость CsClO_4 с ростом температуры растет, а при дальнейшем увеличении содержания гликоля в системе растворимость от температуры имеет обратную зависимость.

Из данных о растворимости рассчитаны термодинамические характеристики процесса растворения перхлората цезия $\Delta G_p^\circ, \Delta H_p^\circ, \Delta S_p^\circ$ в соответствии с уравнениями приведенными в [7].

Значения ΔG_p° перхлората цезия в системе вода — ПЭГ-600 положительны и увеличиваются при переходе от воды к гликолю (рис. 3, 4).

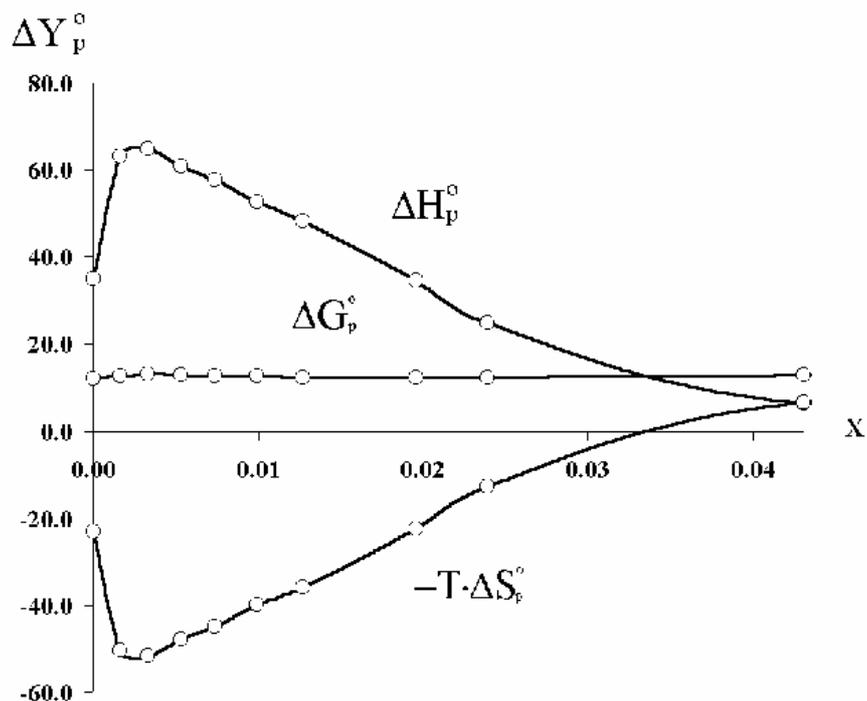


Рис. 3. Зависимости термодинамических характеристик растворения (кДж/моль) CsClO_4 в системе вода — ПЭГ-600 при 298 К в области малых содержаний ПЭГ-600, X — мольная доля ПЭГ-600.

В области небольших содержаний ПЭГ-600 в воде зависимости ΔH_p^0 и ΔS_p^0 CsClO_4 от состава растворителя не линейны и характеризуются наличием экстремумов (рис.3).

Максимум эндоэффекта процесса растворения свидетельствует об образовании смешанного растворителя с более прочными связями, чем в чистой воде.

Важную роль при образовании водородных связей вода – гликоль играет геометрия расположения эфирных атомов кислорода. В водных растворах гликолей реализуется такая конформация цепи, при которой вокруг молекул ПЭГ за счет связывания воды посредством эфирного кислорода образуются додекаэдрические структуры, в полости которых попадают группы - CH_2 - [8]. При этом образуется растворитель с максимальным числом водородных связей, что и вызывает появление максимума на зависимости ΔH_p^0 CsClO_4 в системе вода – ПЭГ-600.

Увеличение содержания ПЭГ-600 в системе приводит к росту экзотермического эффекта процесса растворения и уменьшению ΔS_p^0 перхлората цезия (рис. 4). По-видимому, в этой области составов смешанного растворителя основное влияние на процесс растворения перхлората цезия оказывает сольватация растворяемого вещества неводным растворителем.

Как указывает Голуб [9], эффект сольватации больше зависит от природы катиона, а не аниона, о чем свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные. В работах [10-15] показано, что полиэтиленгликоли эффективно координируют катионы щелочных металлов по типу краун-эфиров. Вероятно, именно таким механизмом сольватации определяется высокая растворяющая способность индивидуального ПЭГ-600 и водных растворов с большим содержанием гликоля.

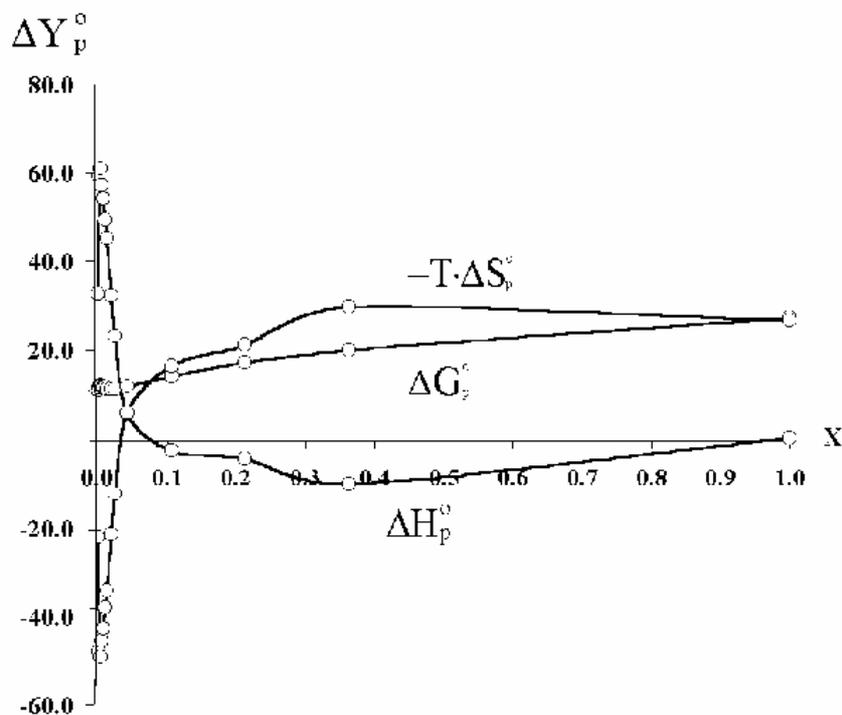


Рис. 4. Зависимости термодинамических характеристик растворения (кДж/моль) CsClO_4 в системе вода — ПЭГ-600 при 298 К, X — мольная доля ПЭГ-600.

Литература

1. Зварова Т. И., Шкинев В. М., Спиваков Б. Я., Золотов Ю. А. Жидкостная экстракция в системах водный раствор соли - водный раствор полиэтиленгликоля. Докл. АН СССР, 1983. Т. 273, № 1. С. 107-110.
2. Молочникова Н. П., Шкинев В. М., Мясоедов Б. Ф. Двухфазные водные системы на основе водорастворимых полимеров для выделения и разделения актиноидов в различных средах. Радиохимия, 1995. Т. 37, В.5. С. 385-397.
3. Юхно Г. Д. Межмолекулярные взаимодействия и растворимость 1-1 валентных электролитов в оксиэтилированных гликолях и их смесях с водой. Дисс. ... канд.хим.наук, Харьков, ХНУ, 1991, 225 с.
4. ГОСТ 8.207-76. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов измерений. М.: Изд-во стандартов, 1976.
5. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М.: «Химия», 1966. 217 с.
6. Wurzschnitt B. Systematik und qualitative Untersuchung capillaraktiver Substanzen. Z. Anal. Chem., 1950. В.130. S. 105-106.
7. Красноперова А. П., Иванова Е. Ф., Кийко С. М., Юхно Г. Д. Активность насыщенных растворов CsClO_4 в этиленгликоле и его аналогах ряда $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{OH}$. Химия и химическая технология, 1997. Т. 40, В. 2. С. 47-51.
8. Торяник А. И. Структурная модель водного раствора полиэтиленоксида. Журн.структур.химии, 1984. Т. 25, № 3. С. 49-53
9. Голуб А. М. Сольватация неорганических веществ и комплексообразование в неводных растворах. Успехи химии, 1975, Т. 45, № 6. С. 961-997.
10. Бектуров Е. А., Кудайбергенов С. Е. Об особенностях взаимодействия полимерных лигандов с ионами металлов в растворах. Вестн. АН КазССР, 1985. №9. С. 29-38.
11. Чердабаев А. Ш., Кудайбергенов С. Е., Ушанов В. Ж., Бектуров Е.Н. Рентгеноструктурное исследование молекулярных комплексов полиэтиленгликоля с тиоционатами щелочных металлов и аммония. Высокомогл. соед., 1986. Т.Б28, №8. С. 580-581.

12. Бимендина Л. А., Фролова В. А., Бектуров Е. А. Определение степени связывания и термодинамических характеристик межполимерных комплексов методом потенциометрического титрования. Изв. АН КазССР Сер. хим., 1987, № 3. С. 24-27.
13. Джумадилов Т. К., Исмагулова С. С., Бектуров Е. А., Рафиков С. Р. Взаимодействие полиэтиленгликоля с солями натрия в разбавленных растворах. Высокомогл. соед., 1989. Т. А31, №11. С. 2362-2366.
14. Исмагулова С. С., Джумадилов Т. К., Бектуров Е. А. О взаимодействии полиэтиленгликоля с литиевыми солями. Высокомогл. соед., 1989. тТ Б31, №3. С. 209-211.
15. Джумадилов Т. К., Исмагулова С. С., Бектуров Е. А. Твердые электролиты на основе неионогенных полимеров. В кн.: Синтез и исследование мономеров и полимеров, Алма-Ата: Наука, 1989, 204 с.

Поступила в редакцию 16 августа 2006 г.

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). A. P. Krasnoporova, G. D. Yuhno, O. Yu.Sytnik. The solubility of cesium perchlorate in mixed solvent water – polyethyleneglycol-600.

In this work the solubility of CsClO_4 in water—polyethyleneglycol-600 mixtures (with the concentration of glycoles 0 to 100 mol. %) in the temperature range 278.15 – 318.15 K was studied by means of isotopic radioactive indicators with caesium isotope-137 makes. The diviation of solubility logarithm from additivity and thermodynamic characteristics of CsClO_4 solubility process in investigated mixtures were calculated and discussed.