

УДК 541.8

РАСТВОРИМОСТЬ ТИОЦИАНАТА КАЛИЯ В ГЛИКОЛЯХ РЯДА НОСН₂(СН₂ОСН₂)_nСН₂ОН

© 2008 Т. Л. Андрющенко, Н. В. Ефимова, А. П. Красноперова,
А. В. Черный, Г. Д. Юхно

Методом изотермического насыщения определена растворимость тиоцианата калия (КСНС) в гликолях: этиленгликоле (ЭГ), диэтиленгликоле (ДЭГ), триэтиленгликоле (ТЭГ), тетраэтиленгликоле (ТТЭГ), полиэтиленгликоли с молекулярными массами 300, 400 и 600 в интервале температур 293,15-323,15 К. Обсуждается влияние температуры и структуры растворителя на растворимость исследуемой соли.

Тиоцианатные соединения широко используются в технологии редких и цветных металлов, для их разделения и концентрирования [1]. Для этих целей часто применяется экстракция. В качестве второй фазы обычно используются органические растворители, которые как правило, являются летучими, легко воспламеняемыми и токсичными.

В последнее время ведутся поиски растворителей, которые должны быть столь же эффективными, как традиционные, но не обладать их недостатками. К последним относятся водорастворимые полиэтиленгликоли (ПЭГ), дешевые, доступные и нетоксичные полимеры, при высаливании которых из водных растворов электролитов образуется вторая жидкая фаза [2-5]. В качестве электролитов могут быть использованы различные соли, в том числе и тиоцианаты. При этом важно знать степень перехода веществ из одной фазы в другую, которую можно оценить по данным о растворимости. Анализ литературных данных показал, что работы, посвященные изучению растворяющей способности гликолей в отношении тиоцианатов, практически отсутствуют [6]. В настоящей работе исследована растворимость тиоцианата калия в ряду гликолей в интервале температур 293,15-323,15 К.

Экспериментальная часть.

Для проведения эксперимента использовали гликоли ДЭГ, ТЭГ, ТТЭГ, ПЭГ-300, ПЭГ-400, ПЭГ-600 фирмы "Merck" (Германия) и этиленгликоль, который предварительно дважды перегоняли под вакуумом соответственно методике [7]. Чистоту растворителей контролировали по значениям плотности, показателю преломления и диэлектрической проницаемости. Содержание воды в исследуемых гликолях определяли по методу Фишера [8], составляло не более 0,08 масс%. Основные физико-химические свойства гликолей приведены в таблице 1.

Тиоцианат калия сушили до постоянной массы при температуре 105 °С, чистоту препарата контролировали по температуре плавления ($T_{пл} = 173,2$ °С) [9].

Таблица 1. Физико-химические свойства гликолей

Свойство	ЭГ	ДЭГ	ТЭГ	ТТЭГ	ПЭГ-300	ПЭГ-400	ПЭГ-600
Брутто-формула основного вещества	C ₂ H ₆ O ₂	C ₄ H ₁₀ O ₄	C ₆ H ₁₄ O ₄	C ₈ H ₁₈ O ₅	C ₁₄ H ₃₀ O ₈	C ₁₈ H ₃₈ O ₁₀	C ₂₀ H ₄₂ O ₉
Молекулярная масса	62,07	106,12	150,18	194,2	300	400	600
Плотность, 10 ³ , кг·м ⁻³ (298,15 К)	1,116	1,118	1,121	1,124	1,125	1,125	1,126
Диэлектрическая проницаемость (298,15 К)	41,4	31,4	23,4	20,0	16,0	14,2	11,3 (40°С)
Показатель преломления (293,15 К)	1,4318	1,4474	1,4559	1,4593	1,4640	1,4668	1,4496
Дипольный момент	2,38	2,69	2,99	3,25	3,46	4,1	5,1

Растворимость тиоцианата исследовали методом изотермического насыщения. Для этого избыточное количество соли помещали в сосуды с притертыми пробками, заливали соответствующими растворителями и термостатировали с точностью $\pm 0,1^\circ\text{C}$ до наступления термодинамического равновесия. О достижении термодинамического равновесия судили на основании неизменности концентрации тиоцианата калия в нескольких последовательно отобранных пробах. Время, необходимое для получения насыщенных растворов составляло от 80 до 100 часов.

Концентрацию насыщенных растворов определяли спектральным методом (образование окрашенного комплекса железа (III) с тиоцианат-ионом). Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре Hewlett Packard в видимой области спектра в максимуме при длине волны 460 нм. Для этого аликвоту (0,1 мл) прозрачного насыщенного раствора разбавляли водой с таким расчетом, чтобы значения оптической плотности полученных растворов находилась в пределах 0,3-0,7. Оптические плотности градуировочных растворов находились в этих же пределах. Каждое значение растворимости является средним из 3-4 измерений. Максимальная относительная погрешность растворимости при доверительной вероятности 0,95 составляла 2-3 %.

Результаты и их обсуждение.

Анализ полученных данных показал (таблица 2), что зависимость растворимости тиоцианата калия от молекулярной массы гликоля при всех исследованных температурах носит сложный характер. Увеличение молекулярной массы гликоля приводит к уменьшению растворимости исследуемой соли.

При объяснении явления растворимости электролитов учитывают влияние ряда факторов, которые играют большую или меньшую роль в зависимости от взаимодействующих объектов и внешних условий.

Влияние растворителя на фазовое равновесие твердый электролит – раствор можно оценить на основании его свойств (диэлектрическая проницаемость, дипольный момент, поляризуемость, водородная связь, сольватирующая способность) и структуры.

Таблица 2. Растворимость тиоцианата калия при различных температурах (L, моль/л)

Растворитель	Температура, К				
	293,15	298,15	303,15	313,15	323,15
ЭГ	4,16	4,43	4,70	5,22	6,03
ДЭГ	2,56	2,97	3,23	3,78	4,83
ТЭГ	2,30	2,41	2,59	3,13	3,95
ТТЭГ	1,99	2,13	2,40	2,83	3,25
ПЭГ-300	0,33	0,45	0,68	1,28	2,23
ПЭГ-400	0,25	0,32	0,49	0,95	1,60
ПЭГ-600	-	0,19	0,28	0,51	0,93

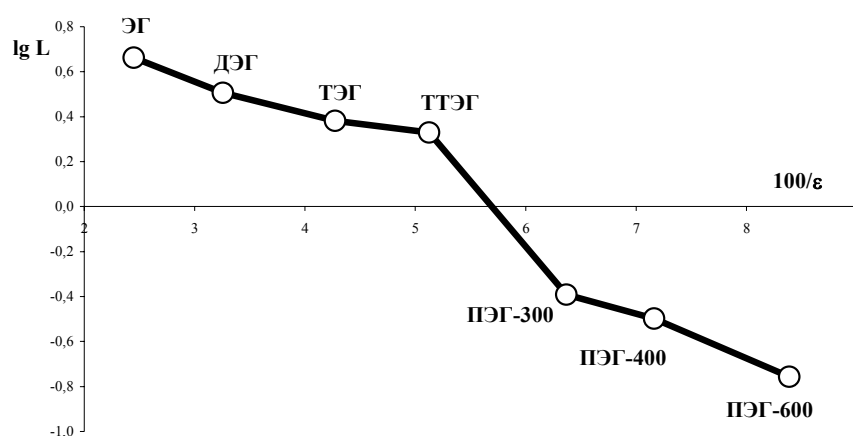


Рис. 1. Зависимость логарифма растворимости ($\lg L$) KSCN от обратной величины диэлектрической проницаемости при 298,15 К.

Растворимость тиоцианата калия с уменьшением диэлектрической проницаемости гликолей (с ростом числа оксиэтильных групп) падает. Однако зависимость логарифма растворимости исследуемой соли от обратной величины диэлектрической проницаемости (рис.1) изученных гликолей нелинейна и не подчиняются уравнению Измайлова [10], согласно которому растворимость соли в ряду растворителей одной химической природы является линейной функцией от $1/\epsilon$. Следовательно, диэлектрическая проницаемость не является основным фактором, определяющим растворимость тиоцианата калия в ряду исследуемых гликолей.

На изотермах зависимости растворимости тиоцианата калия от числа эфирных групп в гликолях (рис. 1) можно выделить три области.

Уменьшение растворимости от ЭГ к ТЭГ можно объяснить падением диэлектрической проницаемости (первая область).

Известно, что, начиная с тетраэтиленгликоля, оксиэтильная цепь постепенно сворачивается в спираль (рис. 2). Такая конформация лиганда затрудняет оптимальное взаимодействие всех его донорных центров с катионом Me^+ , поскольку размер катиона, по-видимому, слишком велик по сравнению с размером спиральных витков свободных молекул ПЭГ [11].

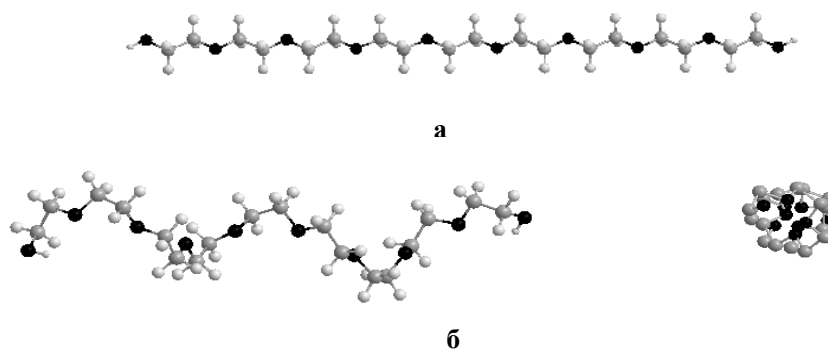


Рис. 2. Конформация цепи полиэтиленгликоля: а – зигзаг; б – спираль.

В связи с этим по мере роста молекулярной массы оксиэтильные группы полиэтиленгликоля из-за стерических затруднений становятся менее доступными для взаимодействия с растворимым веществом. Это и приводит к более резкому падению растворимости при переходе от тетраэтиленгликоля к ПЭГ-300 (вторая область).

Более плавное уменьшение растворимости тиоцианата калия при переходе от ПЭГ-300 к ПЭГ-600 (третья область) вероятно связано с двумя взаимопротивоположными факторами: падением диэлектрической проницаемости и резким ростом дипольного момента (таблица 1).

В ряду гликолей с увеличением молекулярной массы существуют ассоциаты, связанные между собой водородными связями [12-13], однако разветвленная водородная сетка такая как в ЭГ для ПЭГ не характерна. Поэтому падение растворимости изученной соли от ЭГ к ПЭГ-600 кроме уменьшения диэлектрической проницаемости, конформационных преобразований молекул оксиэтилированных гликолей, роста дипольного момента определяется также уменьшением сольватации анионов за счет снижением относительного числа концевых гидроксильных групп, так как именно за счет водородных связей координируется тиоцианат-ион.

Следует отметить, что концевые гидроксильные группы являются конкурентами катионов, так как могут связывать водородной связью кислороды оксиэтильных групп. Наличие гидроксильных групп оказывает двоякое влияние, что вносит существенный вклад в нелинейный ход зависимости растворимости от длины цепи.

С ростом температуры растворимость соли в рассматриваемых гликолях увеличивается, а зависимость логарифма растворимости KSCN от температуры в пределах погрешности линейна и описывается уравнением:

$$\lg L = A + BT \quad (2)$$

где L – растворимость соли; A и B – эмпирические константы.

Коэффициенты А и В приведены в таблице 3. В табл. 3 приведены коэффициенты уравнения (2) описывающего температурную зависимость логарифма растворимости KSCN в гликолях.

Таблица 3. Значения коэффициентов уравнения (2)

Растворитель	-А	$B \times 10^2$
ЭГ	0,9281	0,53
ДЭГ	2,1315	0,87
ТЭГ	1,9916	0,80
ТТЭГ	1,8311	0,73
ПЭГ-300	8,7098	2,81
ПЭГ-400	8,7143	2,77
ПЭГ-600	8,7406	2,70

300, 400 и 600 по сравнению с таковыми в ЭГ, ДЭГ, ТЭГ и ТТЭГ можно объяснить более значительными изменениями первоначальной структуры гликолей при внедрении ионов соли.

Полученные данные могут способствовать оптимальному выбору систем, включающих гликоли, для химических и технологических процессов.

Литература

1. Химия псевдогалогенидов. /Под ред. А. М. Голуба, Х. Кёлера, В. В. Скопенко. –Киев: Вища школа, 1981. –360 с.
2. Сергиевский В.В., Джакупова Ж.Е., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я.// Ж. общ. хим. –1994. –Т. 64. –Вып. 1. – С. 23-25.
3. Нифантьева Т.И., Матоушева В., Адамцова З., Шкинев В.М.// Высокомолекулярные соединения. – 1989. –Т. (А). –№ 9. –С. 2131-2135.
4. Зварова Т. И., Шкинев В. М., Спиваков Б. Я., Золотов Ю. А. //Докл. АН СССР. –1983. –Т. 273. – №1. –С.107-110.
5. Молочникова Н. П., Шкинев В. М., Мясоедов Б. Ф. //Радиохимия.–1995. –Т.37. –Вып.5. –С. 385-397.
6. Adamkova Z. Collection Czechoslov. Chem. Common, 1969, 34, 3149.
7. Вайсберггер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Изд-во Ин. лит., 1958. –543 с.
8. ГОСТ 14870-77. Методы определения содержания воды. М.: Изд-во стандартов, 1977. –15 с.
9. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества: Руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов в лабораторных условиях. М.: Химия, 1974. –407 с.
10. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М.: Химия, 1996. –217 с.
11. Сытник О. Ю. Межчастичные взаимодействия и растворимость веществ различной природы в гликолях и смешанных растворителях на их основе. Дисс. канд. хим. наук, Харьков, ХНУ. 1991. 199 с.
12. Aroney, R. Le Fevre W., Parkins G.M.// J. Chem. Soc. –1960. –№7. –Р. 890-2895.
13. Привалко В. П. Липатов Ю. С. //Высокомол. соед., А. – 1976. –Т. 18, –№5. – С.991-996.
14. Крестов Г. А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия, 1984. – 272 с.
15. Крестов Г. А. Влияние структуры растворителя на растворимость электролитов в воде и в смешанных растворителях.// Труды Ивановского хим.-техн. ин-та. –1970. –Т. 12. –С. 5-11.

Поступила в редакцию 7 июня 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). Т. Л. Andryuschenko, N. V. Efimova, A. P. Krasnopyorova, A. V. Cherny, G. D. Yukhno. Solubility of potassium thiocyanate in glycols $\text{HOCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$.

The solubility of potassium thiocyanate in a number of glycols (ethylene glycols (EG), diethylene glycols (DEG), triethylene glycols (TEG), tetraethylene glycols (TEEG), polyethylene glycols with molecular weights 300, 400 and 600) in the temperature range 293.15 – 323.15 K was determined by the isothermal saturation method. The influence of temperature and structure of the solvent on the solubility of investigated compound is discussed.