

ВЛИЯНИЕ ЧИСЛА ОКСИЭТИЛЬНЫХ ГРУПП В ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯХ НА РАСТВОРИМОСТЬ ТАРТРАТА НАТРИЯ

Трифонов В. Д., Красноперова А. П., Южно Г. Д.

НИИ химии, Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина

alla.p.krasnopyorova@univer.kharkov.ua

В настоящее время накоплен значительный теоретический и экспериментальный материал по растворимости различных веществ в воде. Гораздо меньше работ посвящено растворимости в неводных растворителях.

Очевидна актуальность исследований, направленных как на получение экспериментальных данных, так и на их анализ и выявление общих и специфических закономерностей.

Большой научный и практический интерес как растворители вызывают полиэтиленгликоли, которые являясь разомкнутыми аналогами краун-эфиров способны эффективно координировать катионы щелочных металлов.

Полиэтиленгликоли способны образовывать с некоторыми солями щелочных металлов кристаллические соединения с высокой ионной проводимостью, поэтому они весьма перспективны в качестве твердых электролитов энергоемких твердотельных батарей.

В связи с изложенным, исследование растворяющей способности гликолей по отношению к солям щелочных металлов, представляет существенный интерес, как для развития теории растворимости, так и для решения целого ряда практических задач.

В работе изучена растворимость тартрата натрия в этиленгликоле (ЭГ), диэтиленгликоле (ДЭГ), триэтиленгликоле (ТЭГ), тетраэтиленгликоле (ТТЭГ) и полиэтиленгликолях с м.м. 300, 400 и 600 определяли методом изотермического насыщения. Концентрацию насыщенного раствора определяли методом радиоактивных индикаторов с использованием изотопа ^{22}Na при 298,15К. Максимальная относительная погрешность определения растворимости при доверительной вероятности 0,95 составляла 2-3 %.

Анализ полученных данных показал, что растворимость тартрата натрия с ростом числа оксиэтильных групп в гликолях падает. Зависимость логарифма растворимости исследуемой соли от обратной величины диэлектрической проницаемости (рис.) изученных гликолей нелинейная и не подчиняется уравнению Измайлова, согласно которому растворимость соли в ряду растворителей одной химической природы является линейной функцией от $1/\epsilon$.

Вероятно, кроме диэлектрической проницаемости на растворимость исследуемой соли оказывают влияние специфические взаимодействия и структурные особенности в гликолях с ростом числа эфирных групп.

На изотерме зависимости растворимости тартрата натрия от числа эфирных групп в гликолях (рис.) можно выделить две области.

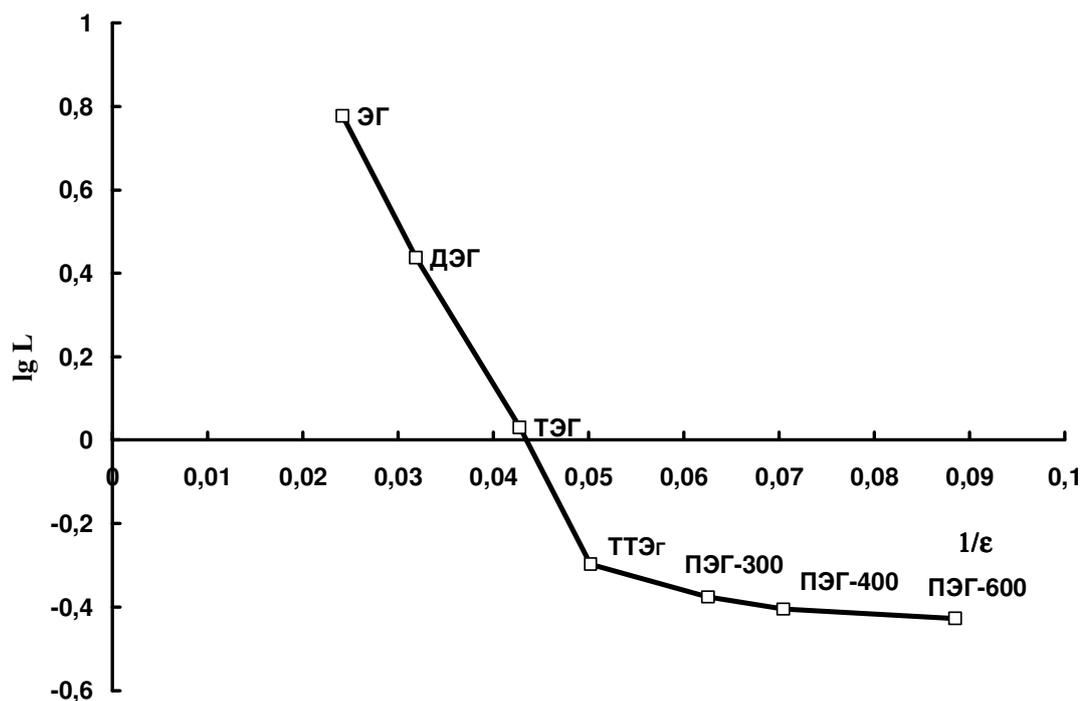


Рис. Зависимость логарифма растворимости ($\lg L$) $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ от обратной величины диэлектрической проницаемости глицеролей при 298,15 К.

Резкое уменьшение растворимости $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ при переходе от ЭГ к ТТЭГ можно объяснить как падением диэлектрической проницаемости глицеролей с ростом числа оксиэтильных групп, так и изменением конформации молекул глицеролей. Известно, что, начиная с тетраэтиленгликоля, оксиэтильная цепь постепенно сворачивается в спираль. 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. В связи с этим по мере роста молекулярной массы, оксиэтильные группы глицеролей из-за стерических затруднений становятся менее доступными для взаимодействия с растворяемым веществом. Эти два фактора и приводят к резкому падению растворимости при переходе от этиленгликоля к ТТЭГ (первая область).

Более плавное уменьшение растворимости тартрата натрия при переходе от ТТЭГ к ПЭГ-600 (вторая область) вероятно связано с двумя взаимоположенными факторами: падением диэлектрической проницаемости и резким ростом дипольного момента глицеролей.

Таким образом, кроме диэлектрической проницаемости существенное влияние на растворимость исследуемой соли, оказывают конформационные преобразования молекул оксиэтилированных глицеролей по мере роста числа оксиэтильных групп.