

树脂溶剂硫氰酸钠在乙醇中电导性质的测定与关联分析

姜林锬 任雨婷 董凌云 张朋飞 刘恺
(保定学院 生物化工与环境工程学院, 河北 保定 071000)

【摘 要】采用电导率仪测定在乙醇溶剂中硫氰酸钠不同温度下的电导率。将实验测定的电导率用 Garber 模型关联, 相关系数均大于 0.99。根据公式得出硫氰酸钠在无水乙醇的摩尔电导率。由 FCJ 方程关联出参数, 由此得到不同温度下 (298.15K ~ 328.15K) 硫氰酸钠在无水乙醇中无限稀释摩尔电导率数值。

【关键词】硫氰酸钠; 纯溶剂; 电导率

一、引言

硫氰酸钠 [NaSCN] 是一种白色斜方结晶或粉末^[1], 易溶于乙醇和水溶液等^[2], 其水溶液呈现中性, 在空气当中容易出现潮解现象, 需要将其放置隔绝空气的环境之下, 具有毒性^[3]。在有机化工领域, 硫氰酸钠作为一种重要的化工原料有着非常广泛的应用前景, 硫氰酸钠应用于作树脂溶剂、化学分析试剂、彩色电影胶片冲洗剂、某些植物脱叶剂^[4, 5]。研究硫氰酸钠在溶剂中的电导性质有利于硫氰酸钠在化工领域的应用。

二、实验部分

(一) 实验试剂

无水乙醇 (分析纯), 天津市富宇精细化工有限公司;

硫氰酸钠 (分析纯), 无锡市亚泰联合化工有限公司。

(二) 实验仪器

电导率仪 (DDS-307A), 上海佑科仪器仪表有限公司;

恒温水浴锅 (W201), 上海申生科技有限公司。

(三) 实验过程

将恒温水浴锅调整到实验需要测定的温度, 然后测定硫氰酸钠在不同溶剂中电导率, 按照编号 1 至 5 的烧杯的顺序, 由低浓度往高浓度逐一测定溶液电导率。

三、结果与讨论

采用电导率仪测定在乙醇溶剂中硫氰酸钠不同温度下的电导率, 实验数据如表 3. 2。

(一) 硫氰酸钠在纯溶剂中电导率随摩尔分率的关联

本文采用 Graber^[6, 7] 模型对硫氰酸钠在溶剂中随摩尔分率变化的电导率数据进行关联, 模型如下:

表 3. 2 硫氰酸钠在无水乙醇溶液中电导率随温度变化的数据

	$C_1(\text{mol/L})$	$K_1(\mu\text{s/cm})$	$C_2(\text{mol/L})$	$K_2(\mu\text{s/cm})$	$C_3(\text{mol/L})$	$K_3(\mu\text{s/cm})$	$C_4(\text{mol/L})$	$K_4(\mu\text{s/cm})$	$C_5(\text{mol/L})$	$K_5(\mu\text{s/cm})$
298. 15K	0. 01	288	0. 02	544	0. 03	788	0. 04	940	0. 05	1136
303. 15K	0. 01	313	0. 02	586	0. 03	831	0. 04	1020	0. 05	1244
308. 15K	0. 01	335	0. 02	631	0. 03	901	0. 04	1098	0. 05	1325
313. 15K	0. 01	373	0. 02	670	0. 03	985	0. 04	1185	0. 05	1393
318. 15K	0. 01	395	0. 02	719	0. 03	1045	0. 04	1261	0. 05	1507
323. 15K	0. 01	424	0. 02	767	0. 03	1116	0. 04	1320	0. 05	1613
328. 18K	0. 01	448	0. 02	815	0. 03	1197	0. 04	1381	0. 05	1711

$$k=x_1(A_1+A_2T^{0.5}+A_3x_1) \quad \text{式(3.6.1)}$$

式中, x_1 为溶液的摩尔分率, T 为测量温度, A_i 为所需求出的参数, k 为溶液电导率, 关联后得到的参数见表 3.6.1。

从表 3.6.1 可以看出, 实验所测得硫氰酸钠在无水乙醇中的电导率使用 Graber 模型进行关联得出参数, 相关系数均大于 0.99。

(二) 硫氰酸钠在无水乙醇中不同温度下的无限稀释摩尔电导率

硫氰酸钠 (NaSCN) 在溶液中的摩尔电导率可以根据公式算出, 公式如下:

$$\Lambda = \frac{K-K_s}{1000c} \quad \text{式(3.7.1)}$$

式中, K 是电解质溶液的电导率, 单位为 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, K_s 是相应温度下的对应纯溶剂的电导率, c 为溶液的摩尔浓度, Λ 是溶质的摩尔电导率。

将表 3.2 中的数据带入式 (3.7.1) 可得出摩尔电导率, 如表 3.7.1。

应用 Fuoss-Chen-Justice (FCJ)^[8-10] 方程来关联摩尔电导率与物质浓度的关系, 以下就是 FCJ 方程:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty - S\sqrt{\alpha c} + E\alpha c \ln(\alpha c) + J_1\alpha c - J_2(\alpha c)^{3/2} - \Lambda_m^\infty f_\pm^2 K_A \quad \text{式(3.7.2)}$$

对于完全解离的电解质溶液, 电解质溶液的缔合常数 $\alpha = 1$, 摩尔关联常数 $K_A = 0$ 。

$$\text{简化为 } \Lambda_m = \Lambda_m^\infty - S\sqrt{c} + E\ln c + J_1c - J_2c^{3/2}$$

上式 Λ_m 表示溶液摩尔电导率, Λ_m^∞ 表示溶液极限摩尔电导率, S 代表昂萨格极限斜率, c 代表溶液浓度, E 、 J_1 、 J_2 是关于无限稀释摩尔电导率、溶液介电常数、溶液粘度、溶液绝对温度和离子间最小距离的函数。

应用 Fuoss-Chen-Justice 方程进行关联, 可得到硫氰酸钠的无限稀释摩尔电导率, 其中参数可

表 3.6.1 硫氰酸钠在无水乙醇纯溶液体系的参数表

T	A_1	A_2	A_3	R^2
298.15K	-1.8377×10^4	1.3668×10^3	-4.6562×10^3	0.9978
303.15K	2.8652×10^3	150.5079	-4.3154×10^3	0.9986
308.15K	2.8669×10^4	-1.2922×10^3	-5.0487×10^3	0.9989
313.15K	-1.9867×10^4	1.4984×10^3	-6.4492×10^3	0.9986
318.15K	-1.7904×10^4	1.3956×10^3	-6.3431×10^3	0.9969
323.15K	2.8779×10^4	-1.1888×10^3	-6.6555×10^3	0.9965
328.15K	2.2391×10^4	-800.4398	-7.2417×10^3	0.9935

表 3.7.1 硫氰酸钠在无水乙醇溶液中各温度下的摩尔电导率

	0.01 mol/L	0.02 mol/L	0.03 mol/L	0.04 mol/L	0.05 mol/L
298.15K	28.751	27.176	26.250	23.488	22.710
303.15K	31.247	29.274	27.682	25.487	24.869
308.15K	33.443	31.522	30.014	27.436	26.489
313.15K	37.237	33.469	32.812	29.609	27.847
318.15K	39.431	35.916	34.810	31.508	30.126
323.15K	42.326	38.313	37.175	32.982	32.245
328.15K	44.720	40.710	39.873	34.505	34.204

表 3.7.2 硫氰酸钠在无水乙醇溶液在各个温度下的 FCJ 方程参数

T	Λ_m^∞	S	E	J_1	J_2	R^2
298.15K	504.0781	1.8878×10^4	6.0701×10^4	1.6357×10^5	2.5279×10^5	0.9999
303.15K	285.8576	1.0165×10^4	3.3118×10^4	9.0362×10^4	1.4037×10^5	0.9999
308.15K	358.9195	1.2955×10^4	4.1916×10^4	1.1362×10^5	1.7594×10^5	0.9999
313.15K	671.5442	2.4427×10^4	7.6137×10^4	2.0058×10^5	3.0795×10^5	0.9999
318.15K	639.8095	2.3344×10^4	7.3592×10^4	1.9564×10^5	3.0132×10^5	0.9999
323.15K	930.9499	3.4862×10^4	1.1088×10^5	2.9665×10^5	4.5808×10^5	0.9999
328.15K	1.3056×10^3	4.9750×10^4	1.5892×10^5	4.2631×10^5	6.5872×10^5	0.9999

参见表 3.7.2.

四、结论

本文采用电导率仪测量了硫氰酸钠在五种不同的纯溶剂下,五个不同浓度下以及七个不同温度下的电导率。在相同的温度条件下,电导率随硫氰酸钠在纯溶剂中的浓度的变大而增大,两者呈现正相关。在相等的浓度下,硫氰酸钠纯溶剂体系,硫氰酸钠溶液电导率与溶液温度,两者呈现正相关。电导率除了温度和浓度这两个条件外,还与溶液的种类有关。在浓度相同、温度相同时,硫氰酸钠在纯水中的电导率最高,其次是甲醇,然后是无水乙醇和正丙醇,其中异丙醇最小。应用 Graber 模型对硫氰酸钠在溶剂中随摩尔分率变化的电导率数据进行关联,得到硫氰酸钠在无水乙醇溶液体系中在各温度下的摩尔电导率。根据 FCJ 公式,关联出硫氰酸钠在无水乙醇不同温度下无限稀释摩尔电导率,由此可求得平均活度系数,而活度系数是在化工应用中非常重要的基础数据。

参考文献:

- [1] 黄惠雯. 离子色谱法测定生鲜牛奶中硫氰酸钠前处理方法的研究[J]. 广西农学报, 2019, 34(04): 34-38.
- [2] 李彦雄, 毛波, 李苏泳, 等. 硫氰酸钠的合成工艺及其在有机合成中的应用分析[J]. 化工管理, 2018, 479(08): 185+187.
- [3] 杨兆龙. 乳品中硫氰酸钠含量的测定方法介绍[J]. 现代畜牧科技, 2016(06): 175.
- [4] Pavlova, L.A., Lyubimov, et al. Use of hypercrosslinked polystyrenes for removing iron

complex salts and organic impurities from sodium thiocyanate solution in production of polyacrylonitrile fiber[J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2015(88): 1472 - 1480.

[5] 张影, 宋香哲, 王立新, 等. 硫氰酸钠的合成工艺及其在有机合成中的应用研究[J]. 山东化工, 2015, 44(06): 39-41+44.

[6] Graber T A, Galleguillos H R, Cespedes C, et al. Density, Refractive Index, Viscosity, and Electrical Conductivity in the Na₂CO₃ Poly(ethylene glycol) H₂O System from (293.15 to 308.15) K[J]. J. Chem. Eng. Data, 2004, 49: 1254-1257.

[7] 王薪薪. 离子液体溶液热力学性质的研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2012.

[8] Takahata K, Hoshina T, Tsuchihashi N, et al. Electric conductivities of 1:1 electrolytes in high-temperature ethanol along the liquid-vapor coexistence curve. I. NaBr, KBr, and CsBr[J]. Solution Chem, 2010, 132: 114501.

[9] Fernader P R. The physical chemistry of organic solvent systems[M]. New York: Plenum press, 1973.

[10] Justice J C. Comprehensive treatises of electrochemistry[M]. New York, 1983.

基金项目: 2021 年度河北省高等学校科学研究计划项目(编号: ZC2021202, 名称: 新型刹车树脂材料热分析研究)。

通讯作者: 姜林锐(1985—), 陕西韩城人, 博士, 研究方向: 高校化学教学工作。