

**КРАТКИЕ  
СООБЩЕНИЯ**

УДК 541.8:536.6:532.14

**ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ОБЪЕМНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ТИОЦИАНАТА  
АММОНИЯ В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ ПРИ 298.15 К**

© 2019 г. А. Н. Новиков<sup>a,\*</sup>, Е. И. Костылева<sup>a</sup>, В. А. Василев<sup>b</sup>, П. А. Рахманова<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Новомосковский институт Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, Новомосковск, 301665 Россия*

<sup>b</sup> *Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, 125047 Россия*

\*e-mail: anngic@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.06.2018 г.

После доработки 16.07.2018 г.

Принята к публикации 11.09.2018 г.

При 298.15 К калориметрическим и денсиметрическим методами измерены теплоемкость и объемные свойства растворов тиоцианата аммония в N-метилпирролидоне. Обсуждены концентрационные зависимости удельных и кажущихся мольных теплоемкостей и объемов исследованной системы. Рассчитаны стандартные парциальные мольные теплоемкости и объемы NH<sub>4</sub>CNS, стандартные значения теплоемкости и объема ионов аммония и тиоцианата в N-метилпирролидоне при 298.15 К.

*Ключевые слова:* теплоемкость, плотность, растворы, N-метилпирролидон, тиоцианат аммония, стандартные парциальные мольные величины

**DOI:** 10.1134/S0044453719050236

Данная работа является продолжением систематических исследований растворов электролитов и неэлектролитов в апротонном диполярном растворителе N-метилпирролидоне (МП). Ранее нами были изучены теплоемкости и объемные свойства растворов электролитов различного типа в МП [1–5] и на этой основе предложена система стандартных значений теплоемкости и объема ионов в МП [5–11]. Для подтверждения обоснованности предложенной системы определен интерес представляет расширение круга исследованных электролитов. В качестве объекта исследования нами выбран тиоцианат аммония, обладающий достаточно хорошей растворимостью в МП.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тиоцианат аммония квалификации “х.ч.” без дополнительной очистки подвергали осушке под вакуумом при 333–343 К в течение 10–12 ч. Очистка и анализ растворителя описаны в [2]. Содержание воды в образцах МП, определенное титрованием по методу Фишера, не превышало 0.02 мас. %. Приготовление растворов проводили в сухой камере, полностью исключающей контакт вещества с влагой воздуха. Для измерения теплоемкости растворов ( $C_p$ ) использовали герметичный калориметр с изотермической оболочкой и платиновым термометром сопротивления в каче-

стве датчика температуры [12]. Погрешность измерения  $C_p$  составляла не более  $\pm 1 \times 10^{-3}$  Дж(г К)<sup>-1</sup>. Измерения плотности растворов ( $\rho$ ) выполнены на прецизионной пикнометрической установке [13]. Погрешность измерения  $\rho$  растворов составляла  $\pm 1 \times 10^{-5}$  г см<sup>-3</sup>.

**Таблица 1.** Средние значения теплоемкости и плотности растворов тиоцианата аммония в МП при 298.15 К и различных концентрациях

$m$ , моль/кг МП	$C_p$ , Дж(г К) <sup>-1</sup>	$m$ , моль/кг МП	$\rho$ , г см <sup>-3</sup>
0.0000	1.753 ± 0.001	0.0000	1.02802 ± 0.00001
0.1083	1.757 ± 0.001	0.0835	1.03009 ± 0.00001
0.2015	1.761 ± 0.001	0.2006	1.03274 ± 0.00001
0.3025	1.766 ± 0.001	0.2986	1.03489 ± 0.00001
0.4007	1.770 ± 0.001	0.3836	1.03652 ± 0.00001
0.5014	1.775 ± 0.001	0.5003	1.03884 ± 0.00001
0.7505	1.788 ± 0.001	0.7500	1.04327 ± 0.00001
1.0007	1.800 ± 0.001	1.0008	1.04740 ± 0.00001
1.5014	1.825 ± 0.001	1.5020	1.05441 ± 0.00001
2.0011	1.851 ± 0.001	2.0001	1.06033 ± 0.00001

**Таблица 2.** Стандартные парциальные мольные теплоемкости  $\bar{C}_{p2(i)}^\circ$  и объемы  $\bar{V}_{2(i)}^\circ$  тиоцианата аммония и ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{CNS}^-$  в МП при 298.15 К

	$\text{NH}_4\text{CNS}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{CNS}^-$
$\bar{C}_{p2(i)}^\circ, \text{Дж}(\text{моль К})^{-1}$	$170 \pm 10$	$58 \pm 10$ [11]	$112 \pm 10$
$\bar{V}_{2(i)}^\circ, \text{см}^3 \text{моль}^{-1}$	$48.9 \pm 0.2$	$18.4 \pm 0.3$ [11]	$30.5 \pm 0.3$

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений  $C_p$  и  $\rho$  растворов приведены в табл. 1. Как следует из данных табл. 1, в системе  $\text{NH}_4\text{CNS}$ –МП происходит увеличение  $C_p$  с ростом концентрации, что наблюдается и в растворах нитрата аммония [3], некоторых солей лития [2, 9] в МП, но нехарактерно для большинства неорганических солей. Это, на наш взгляд, является отражением особенностей сольватации ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{Li}^+$  в МП, которые имеют место и в других неводных растворителях [14–20].

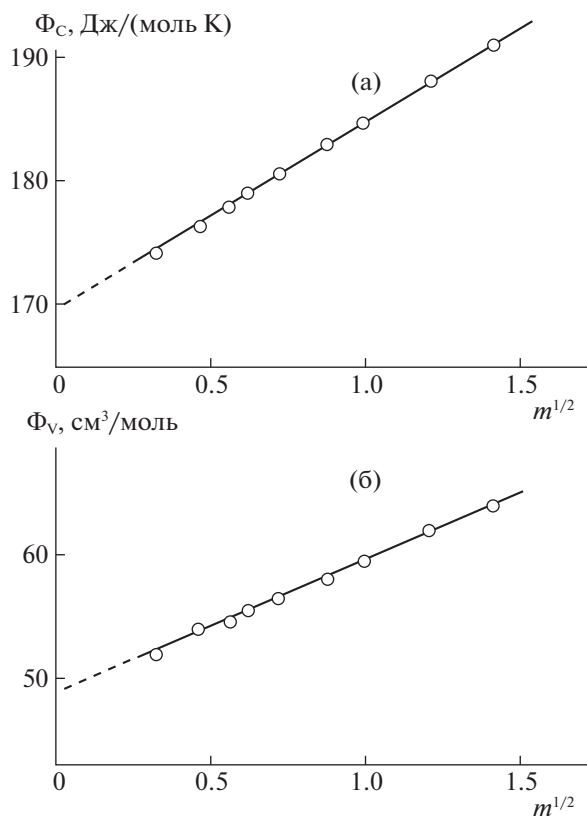
На основании экспериментальных данных о  $C_p$  и  $\rho$  были вычислены кажущиеся мольные теп-

лоемкости  $\Phi_C$  и объемы  $\Phi_V$  тиоцианата аммония в МП, концентрационные зависимости которых представлены на рисунке 1. Величины  $\Phi_C$  для  $\text{NH}_4\text{CNS}$  в МП, как и для всех других исследованных нами электролитов [1–11], имеют положительные значения, т.е. образование растворов электролитов в МП, в отличие от водных растворов, сопровождается увеличением теплоемкости системы.

Для нахождения стандартных парциальных мольных величин  $\bar{C}_{p,2}^\circ = \Phi_C^\circ$  и  $\bar{V}_2^\circ = \Phi_V^\circ$ , соответствующих состоянию бесконечно разбавленного раствора, концентрационные зависимости  $\Phi_C$  и  $\Phi_V$   $\text{NH}_4\text{CNS}$  аппроксимированы уравнением линейной регрессии.

Расчеты выполнены методом наименьших квадратов с учетом статистического веса точек, обратно пропорционального погрешности величин  $\Phi_X$ . Рассчитанные значения  $\bar{C}_{p,2}^\circ$  и  $\bar{V}_2^\circ$  представлены в табл. 2.

Разделение величин  $\bar{C}_{p,2}^\circ$  и  $\bar{V}_2^\circ$  на ионные составляющие проводили используя значения  $\bar{C}_{p,i}^\circ$ ,  $\bar{V}_i^\circ$  для иона аммония в МП [11], полученные нами ранее на основании предложенного в [1, 2, 6, 7] метода деления, и исходя из условия аддитивности парциальных мольных величин. Результаты расчета приведены в табл. 2. Полученные значения  $\bar{C}_{p,i}^\circ$ ,  $\bar{V}_i^\circ$  иона  $\text{CNS}^-$  в МП в пределах погрешности расчета хорошо согласуются с величинами, полученными нами ранее на основании исследования растворов тиоцианатов калия и кадмия в МП [10], что подтверждает обоснованность предлагаемой нами системы стандартных значений теплоемкости  $\bar{C}_{p,i}^\circ$  и объема  $\bar{V}_i^\circ$  ионов в МП.



**Рис. 1.** Концентрационные зависимости кажущихся мольных теплоемкостей (а) и объемов (б) тиоцианата аммония в МП при 298.15 К.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Василёв В.А., Новиков А.Н. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 7. С. 1387.
2. Новиков А.Н., Василёв В.А. // Там же. 2006. Т. 80. № 4. С. 598.
3. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василёв В.А. // Там же. 2007. Т. 81. № 11. С. 1947.
4. Новиков А.Н., Василёв В.А. // Там же. 2008. Т. 82. № 7. С. 1217.
5. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василёв В.А. // Там же. 2009. Т. 83. № 3. С. 473.
6. Новиков А.Н. // Там же. Т. 83. № 1. С. 13.
7. Новиков А.Н. // Там же. 2009. Т. 83. № 3. С. 414.
8. Новиков А.Н. // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. № 6. С. 16.
9. Новиков А.Н. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 9. С. 1462.

10. *Рассохина Л.Ю., Новиков А.Н.* // Там же. 2013. Т. 87. № 11. С. 1850.
11. *Новиков А.Н.* Структурно-термодинамические характеристики сольватации индивидуальных ионов в N-метилпирролидоне и смешанном растворителе N-метилпирролидон–вода на основании данных о теплоемкости и плотности растворов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. 38 с.
12. *Михайлин Б.В., Воробьев А.Ф., Василёв В.А.* // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 8. С. 1937.
13. *Капустинский А.Ф., Стаханова М.С., Василёв В.А.* // Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1960. № 12. С. 2082.
14. *Wiesser J.L., Popov A.I.* // J. Amer. Chem. Soc. 1969. V. 91. № 16. P. 4352.
15. *Rosenfarb J., Baker R.J.* // J. Phys. Chem. 1978. V. 82. № 3. P. 329.
16. Проблемы химии растворов. Достижения и проблемы теории сольватации: Структурно-термодинамические аспекты / Абросимов В.К., Крестов Г.А., Альпер Г.А. и др. М.: Наука, 1998. 247 с.
17. *Sun S.F.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1982. V. 78. P. 2765.
18. *Pasztor A.J., Criss C.M.* // J. Solut. Chem. 1978. V. 7. № 1. P. 27.
19. *Kawaiyumi F., Zana R.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 6. P. 627.
20. *Sen U.* // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. № 1. P. 35.