

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. К. Грищенко. Акустикоэлектрическое преобразование энергии в пьезодиэлектрических и пьезополупроводниковых приемниках на резонансной частоте. Акуст. ж. 1969, 15, 2, 212—218.
2. Е. К. Грищенко. Потери и частотные характеристики пьезоприемников. Акуст. ж., 1973, 19, 2, 162—169.
3. Е. Р. Мустель, В. Н. Парыгин. Методы модуляции и сканирования света. М., «Наука», 1970.

Акустический институт
Академии наук СССР

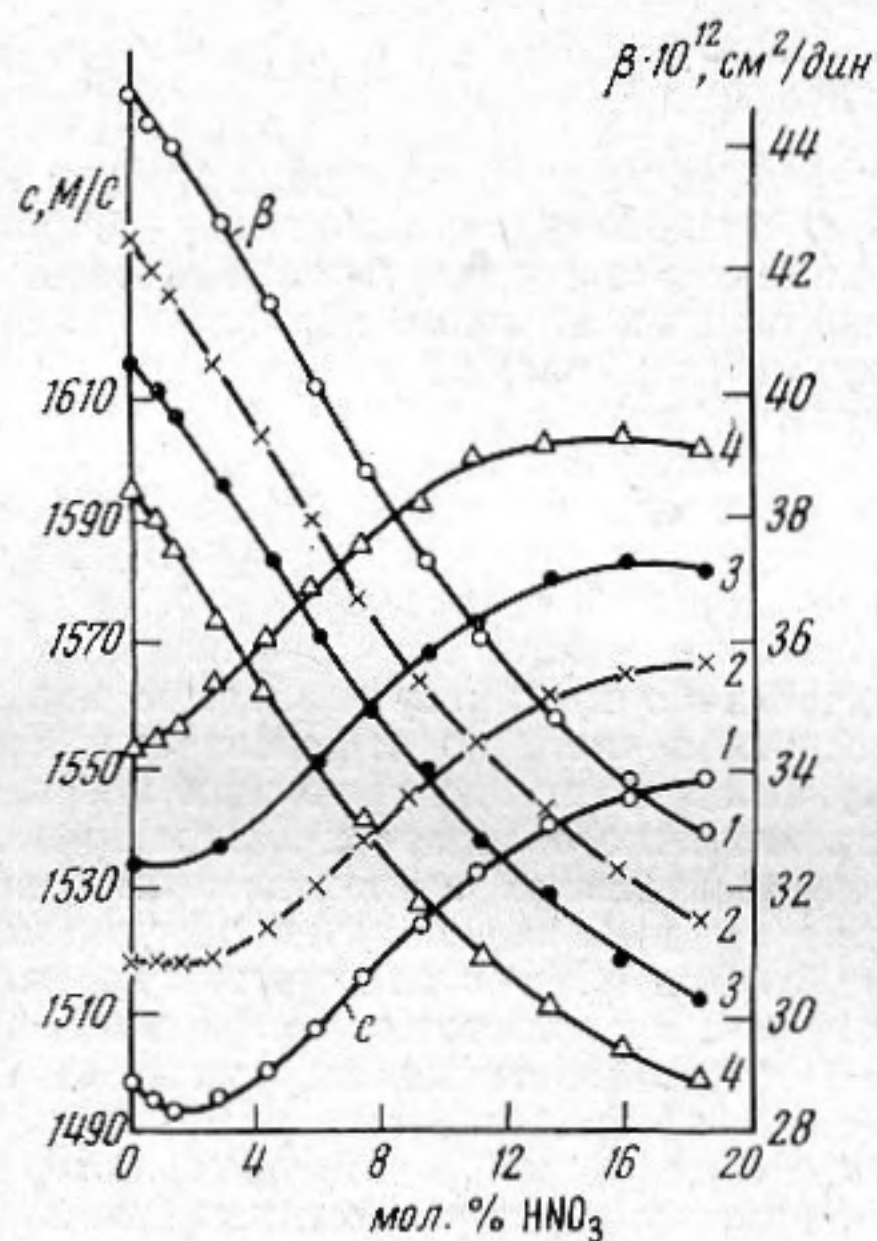
Поступила
14 октября 1974 г.

УДК 534.286—8

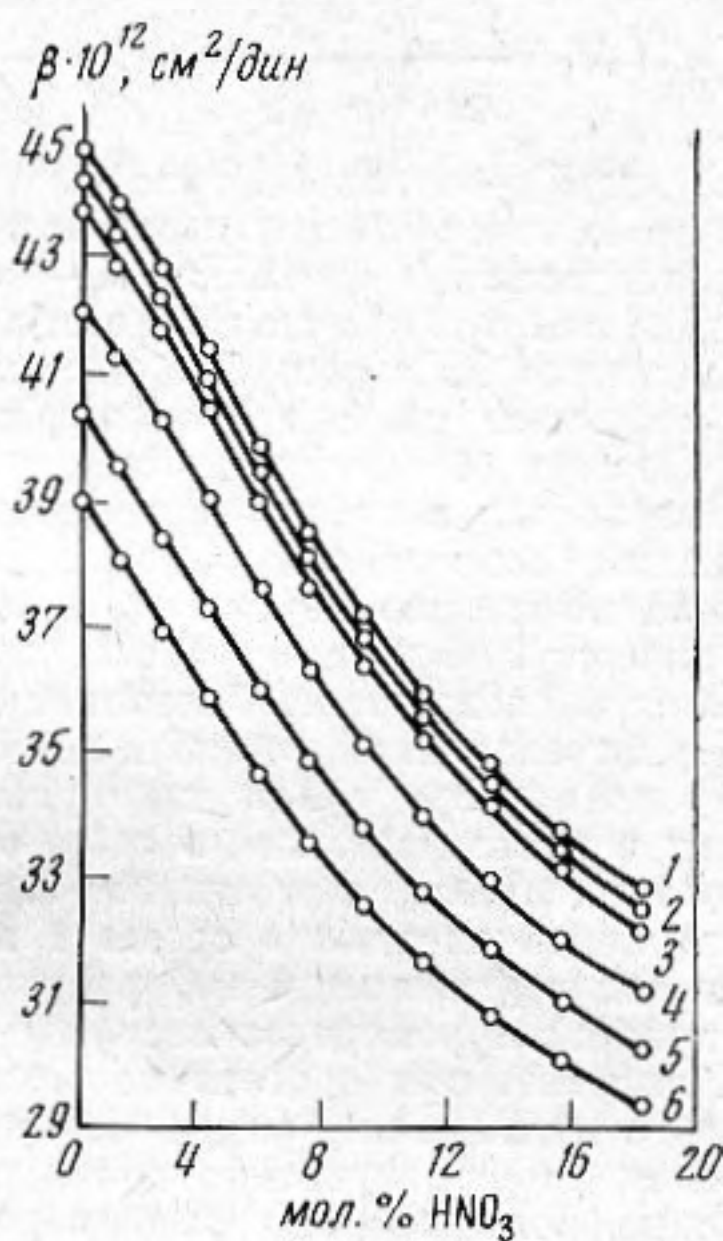
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НИТРАТОВ $[\text{NaNO}_3, \text{Mg}(\text{NO}_3)_2, \text{Al}(\text{NO}_3)_3]$ НА СКОРОСТЬ УЛЬТРАЗВУКА И АДИАБАТИЧЕСКУЮ СЖИМАЕМОСТЬ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Б. А. Букшас, В. Е. Яленас

Исследования паровой фазы при равновесном состоянии с жидкостью системы азотная кислота — вода показывают, что при добавлении в эту систему нитратов (исключая KNO_3) концентрация азотной кислоты в паровой фазе увеличивается [1—3], т. е. нитраты высаливают азотную кислоту. Это явление имеет известное практическое применение при получении концентрированной азотной кислоты пу-



Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Скорость ультразвука c и адиабатическая сжимаемость β бинарного растворителя $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ различной концентрации при введении в него 0,5 м нитратов: 1 — без нитрата, 2 — NaNO_3 , 3 — $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 4 — $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

Фиг. 2. Влияние концентрации введенного нитрата $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ на адиабатическую сжимаемость систем $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$: 1 — без нитрата; 2 — 0,05 м; 3 — 0,1 м; 4 — 0,3 м; 5 — 0,5 м; 6 — 0,7 м

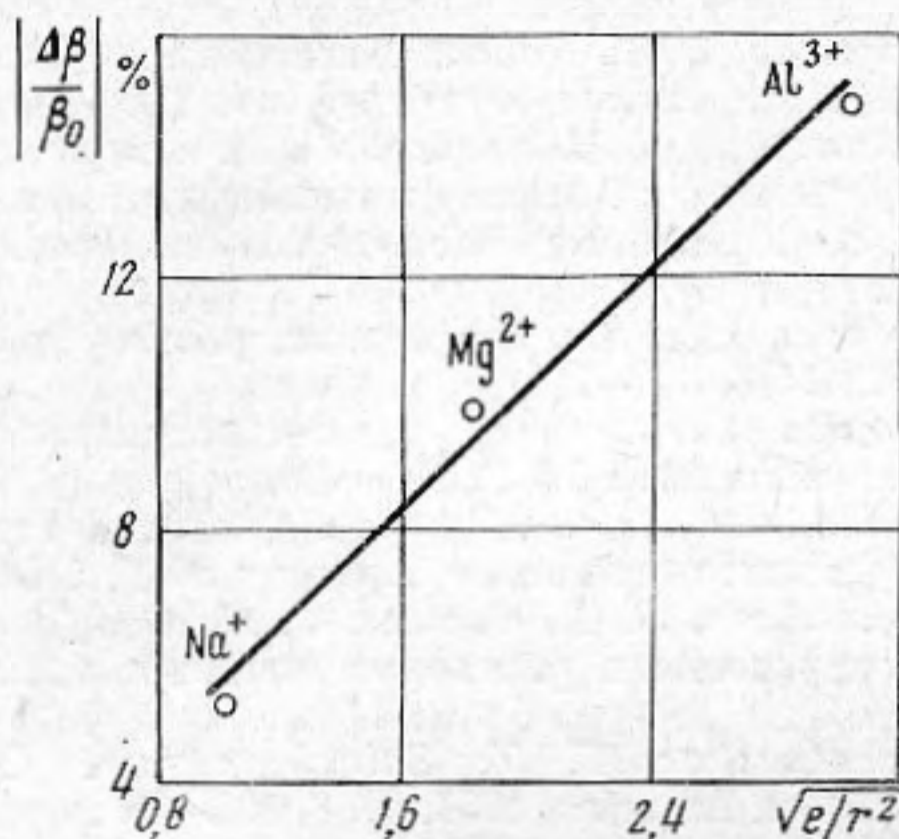
тем экстрактивной ректификации. Однако механизм высаливания пока недостаточно раскрыт.

Нет сомнения, что структурные изменения бинарного растворителя $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, вызванные введенными нитратами, должны оказывать влияние и на ультразвуковые параметры бинарного растворителя: на скорость распространения и поглощение ультразвука, а также и на адиабатическую сжимаемость.

Цель данной работы — изучить, какие нитраты имеют наибольшее влияние на скорость ультразвука и адиабатическую сжимаемость бинарного растворителя $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ и связать экспериментально полученные результаты с параметрами ионов введенных нитратов. Хотя бинарные системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$, H_2O — нитрат изучались многими авторами [4–9], в литературе нет сведений об ультразвуковых измерениях в тройных системах $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ — нитрат.

Адиабатическая сжимаемость β тройных растворов вычислялась нами по значениям плотности ρ этих растворов и скорости ультразвука c , которая измерялась методом ультразвукового интерферометра на частоте 10 Мгц и при температуре $25 \pm$

Фиг. 3. Процентное изменение адиабатической сжимаемости бинарной системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$, концентрация которой 6 мол.%, при введении 0,5 м нитратов натрия, магния и алюминия в зависимости от $\sqrt{e/r^2}$



$\pm 0,05^\circ \text{C}$. Плотность растворов и скорость ультразвука определялись с относительной погрешностью $\pm 0,01\%$. Методика и результаты измерения в некоторых тройных системах описаны в наших работах [10, 11].

Ниже приведены результаты измерения скорости ультразвука и адиабатической сжимаемости в следующих трехкомпонентных системах: $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—NaNO}_3$, $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—Mg(NO}_3)_2$, $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O—Al(NO}_3)_3$.

Выбор таких нитратов обусловлен возможностью правильнее оценить их влияние на c и β бинарного растворителя, так как катионы введенных нитратов имеют аналогичную электронную оболочку (*sp*-благородногазовых ионов), а их анионы — одинаковые. Для исследования была взята азотная кислота марки («ч.д.а.») «слабая» и нитраты марки «ч.д.а.», а вода — дважды дистиллированная.

На фиг. 1 приведены результаты измерения скорости ультразвука и адиабатической сжимаемости бинарного растворителя $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ различной концентрации при введении в него 0,5 м (моляльность 0,5) упомянутых нитратов. Как видно из фигуры, наибольшее влияние на скорость и сжимаемость оказывает нитрат алюминия. Это указывает, что $\text{Al(NO}_3)_3$ уплотняет структуру воды в растворе больше, чем $\text{Na(NO}_3)_3$ и $\text{Mg(NO}_3)_2$.

Нами было исследовано влияние концентрации введенных нитратов на сжимаемость бинарных систем $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$. На фиг. 2 изображена такая зависимость при введении в систему $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ разных концентраций нитрата магния. Аналогичная зависимость получена и для других исследованных нитратов — с повышением концентрации введенного нитрата сжимаемость систем $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$ уменьшается сильнее, но характер кривых не изменяется.

Механизм уменьшения сжимаемости системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$, по-видимому, в общих чертах, можно объяснить так: растворенный нитрат связывает часть молекул свободной воды, а также дегидратирует часть ионов азотной кислоты. Кроме того, введенный одноименный ион NO_3^- изменяет ионное равновесие азотной кислоты, вследствие чего увеличивается недиссоциированная часть молекул азотной кислоты. А это ведет к уменьшению сжимаемости раствора и к увеличению концентрации азотной кислоты в паровой фазе.

То обстоятельство, что различные нитраты неодинаково изменяют скорость ультразвука и адиабатическую сжимаемость системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$, указывает, что их различные катионы обладают различной поляризующей силой, величину которой можно характеризовать напряженностью электрического поля катиона — e/r^2 : e — заряд катиона, r — его кристаллографический радиус. Чем больше величина e/r^2 , тем сильнее гидратируется катион и его поле сильнее дегидратирует молекулы азотной кислоты, вследствие чего сжимаемость бинарного растворителя уменьшается сильнее.

На фиг. 3 показано процентное изменение адиабатической сжимаемости $\Delta\beta/\beta_0$ (где β_0 — сжимаемость бинарной системы $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{O}$, концентрация которой 6 мол.%) при введении 0,5 м упомянутых нитратов, в зависимости от $\sqrt{e/r^2}$ (радиусы ионов взяты из литературы [12]). Как видно из рисунка, чем больше величина $\sqrt{e/r^2}$ данного катиона, тем больше и $|\Delta\beta/\beta_0|$. Характерно, что зависимость $\Delta\beta/\beta_0$ от величины

$\sqrt{e/r^2}$ довольно хорошо отражает процесс высаливания азотной кислоты: чем больше эти величины, тем сильнее данный нитрат высаливает азотную кислоту. Это указывает, что ультразвуковые измерения вместе с другими методами исследования, изучающими процесс высаливания азотной кислоты, дают возможность лучше понять межмолекулярное взаимодействие в системах $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{нитрат}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Flatt, F. Benguerel. Sur l'équilibre liquide-vapeur à 25° de systèmes ternaires composés d'un nitrate, d'acide nitrique et d'eau. *Helv. Chim. Acta*, 1962, 45, 6, 1772–1776.
2. А. В. Баранов, В. Г. Карев. Исследование процесса концентрирования азотной кислоты с помощью нитрата цинка. *Тр. Сибирск. технол. ин-та*, 1963, 36, 53–56.
3. А. Н. Ефимов, М. И. Жихарев, Ю. П. Журнов. О влиянии нитратов на состав паровой фазы над водными азотнокислыми растворами. В сб.: *Treatment and Storage of High-Level Radioactive Wastes. Proc. Symp. Vienna, 1962; Vienna, 1963*; 133–139.
4. П. Прозоров. Сжимаемость водных растворов сильных электролитов. *Ж. физ. химии*, 1940, 14, 3, 383–390.
5. П. Прозоров. Сжимаемость водных растворов кислот и органических жидкостей. *Ж. физ. химии*, 1940, 14, 3, 391–400.
6. И. Г. Михайлов, В. А. Шугилов. Скорость звука и сжимаемость водных растворов неорганических кислот. *Вестник ЛГУ*, 1956, 16, 16–28.
7. И. Г. Михайлов, Л. И. Савина, Г. Н. Феофанов. Скорость звука и сжимаемость концентрированных растворов сильных электролитов. *Вестник ЛГУ*, 1957, 22, 25–42.
8. J. Bhimasenachar, S. V. Subrahmanyam. Compressibilities of Mineral Acids. *J. Acoust. Soc. America*, 1957, 29, 8, 899–901.
9. S. V. Subrahmanyam, J. Bhimasenachar. Compressibilities of Aqueous Nitrate Solutions. *J. Acoust. Soc. America*, 1960, 32, 7, 835–838.
10. В. К. Яненас, Б. А. Кукшас, И. Н. Цинарис. Влияние нитратов KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ на скорость ультразвука и адиабатическую сжимаемость бинарной системы азотная кислота – вода. *Научн. тр. ЛитССР, Ультразвук*, 1974, 6, 59–66.
11. В. К. Яненас, Б. А. Кукшас. Скорость ультразвука и адиабатическая сжимаемость трехкомпонентных растворов: азотная кислота – вода – соль: NaNO_3 , KNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. *Материалы II Всес. конф. по вопросам методики и техники ультразвуковой спектроскопии. Вильнюс, 1973, Изд. Каунасского политехн. ин-та, 1973*, 315–316.
12. Г. А. Крестов. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., «Химия», 1973, 10–14.

Литовская сельскохозяйственная академия

Поступила
8 октября 1974 г.