АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Том XXIV 1978 Вып. 6 | АКАДЕМИЯ НАУК СССР | Ноябрь Декабрь

Основан в 1955 г. | МОСКВА | *Выходит 6 раз в год*

УДК 534.286–8

УЛЬТРААКУСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХЛОРИДОВ НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НАСЫЩЕННЫХ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

В. Абаравичюте, Б. Кукшас, Р. Савицкас

Интерферометрическим методом измерена скорость ультразвука в водных растворах метанола, этанола и *н*-пропанола при введении хлоридов натрия, магния и алюминия, катионы которых имеют изоэлектронные оболочки. По данным о скорости ультразвука и плотности растворов рассчитывалась адиабатическая сжимаемость. Показано, что наибольшее влияние на сжимаемость растворов имеют те хлориды, катионы которых обладают наибольшим зарядом и наименьшим радиусом. На основании величины приращения адиабатической сжимаемости, вызванного растворенным хлоридом, обсуждается вопрос о высаливающем действии хлоридов на одноатомные спирты.

Термохимические и другие исследования показывают, что многие растворенные электролиты увеличивают концентрацию спиртов в паровой фазе [1–6]. Однако механизм высаливающей способности электролитов недостаточно раскрыт.

Растворенный электролит оказывает влияние на скорость распространения и поглощение ультразвука в бинарном растворителе, а также на его адиабатическую сжимаемость. По степени приращения этих величин можно судить о характере взаимодействия электролитов с молекулами смешанного растворителя. Надо отметить, что бинарные спирто-водные растворы и спиртовые растворы электролитов изучались ультраакустическим методом многими авторами [7–10], но работ, изучающих трехкомпонентные системы спирт – вода – электролит, сравнительно мало [11–13].

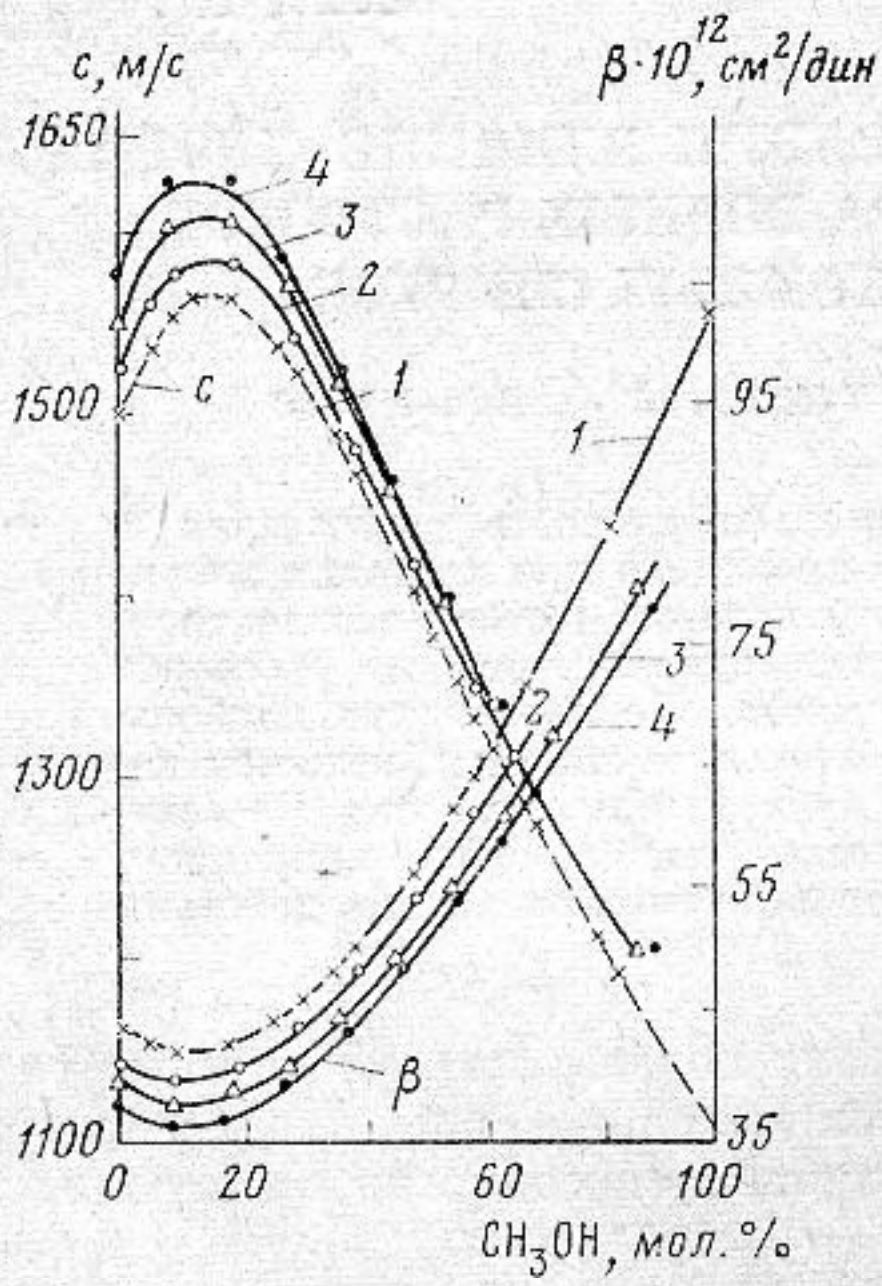
Нами изучалось влияние некоторых хлоридов ($NaCl$, $MgCl_2$, $AlCl_3$) на скорость ультразвука и адиабатическую сжимаемость смешанных растворителей метанол – вода, этанол – вода, *н*-пропанол – вода. Выбор упомянутых выше хлоридов обусловлен тем, что их катионы имеют изоэлектронную оболочку *sp* – благородно-газовых ионов, а их анионы одинаковые. Для исследования были использованы хлориды марки «х.ч.». Спирты обезвоживались по методике, указанной в [14]. Вода была дважды дистиллированной.

Адиабатическая сжимаемость бинарных и тройных растворов вычислялась по значениям плотности этих растворов и скорости ультразвука, которая измерялась методом ультразвукового интерферометра на частоте 2 МГц при 25±0,05° С; погрешность измерения скорости не превышала

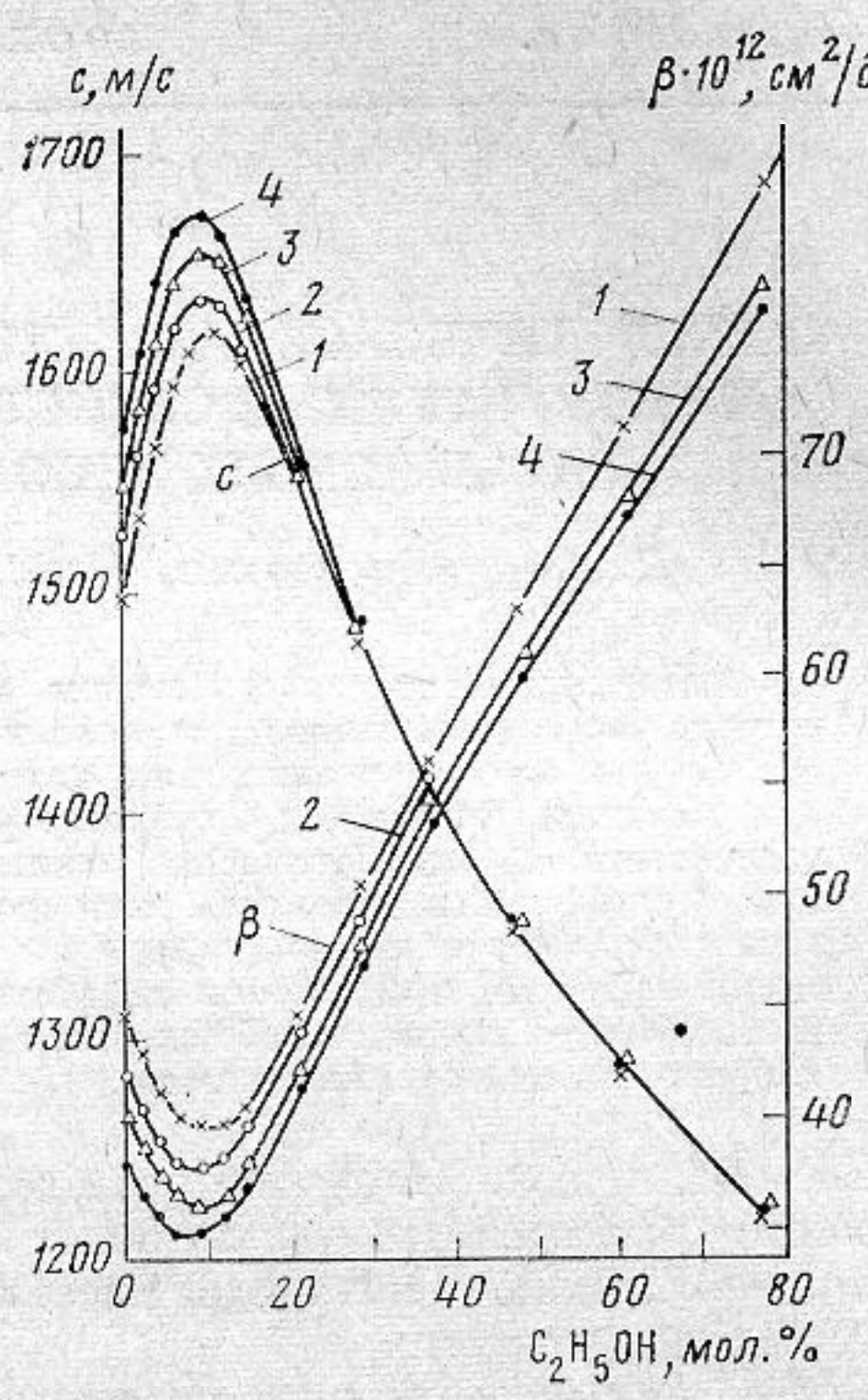
© Издательство «Наука», «Акустический журнал», 1978 г.

±0,3 м/с. Плотность растворов измерялась капиллярным пикнометром с точностью ±0,01%. Методика измерений описана в работе [15].

Приводим определенные нами значения плотности и скорости ультразвука в спиртах, использованных в настоящей работе: метанол — $\rho = 0{,}7864$ г/см^2, $c=1103{,}3$ м/с; этанол — $\rho=0{,}7852$ г/см^3, $c=1144{,}3$ м/с; *н*-пропанол — $\rho=0{,}7995$ г/см^3, $c=1204{,}2$ м/с. Полученные нами величины хорошо совпадают со справочными и данными других авторов (например, [10]).



Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Концентрационная зависимость скорости ультразвука c и адиабатической сжимаемости β смешанного растворителя CH_3OH-H_2O: *1* — без электролита; *2*, *3*, *4* — при введении 0,5 м NaCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$ соответственно

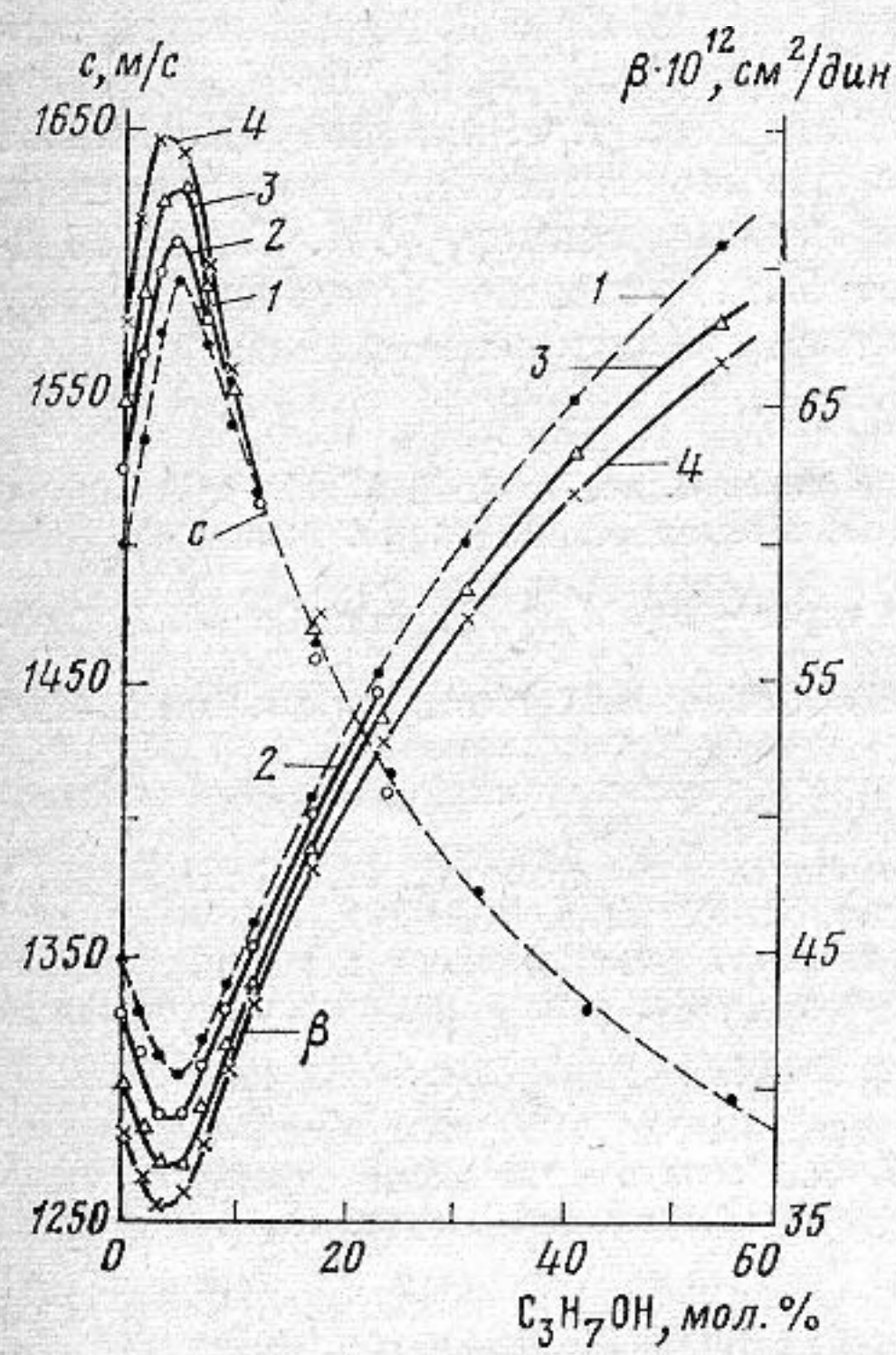
Фиг. 2. Концентрационная зависимость скорости ультразвука c и адиабатической сжимаемости β смешанного растворителя $C_2H_5OH-H_2O$: *1* — без электролита; *2*, *3*, *4* — при введении 0,5 м NaCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$ соответственно

Результаты измерения скорости ультразвука c и адиабатической сжимаемости β представлены на фиг. 1—3; кривые *1* изображают концентрационную зависимость c и β спирто-водных растворов (без электролита), а кривые *2—4* — при добавлении 0,5 м (моляльность 0,5) хлоридов натрия, магния и алюминия соответственно; максимальная концентрация спирта обусловливалась пределом растворимости электролита.

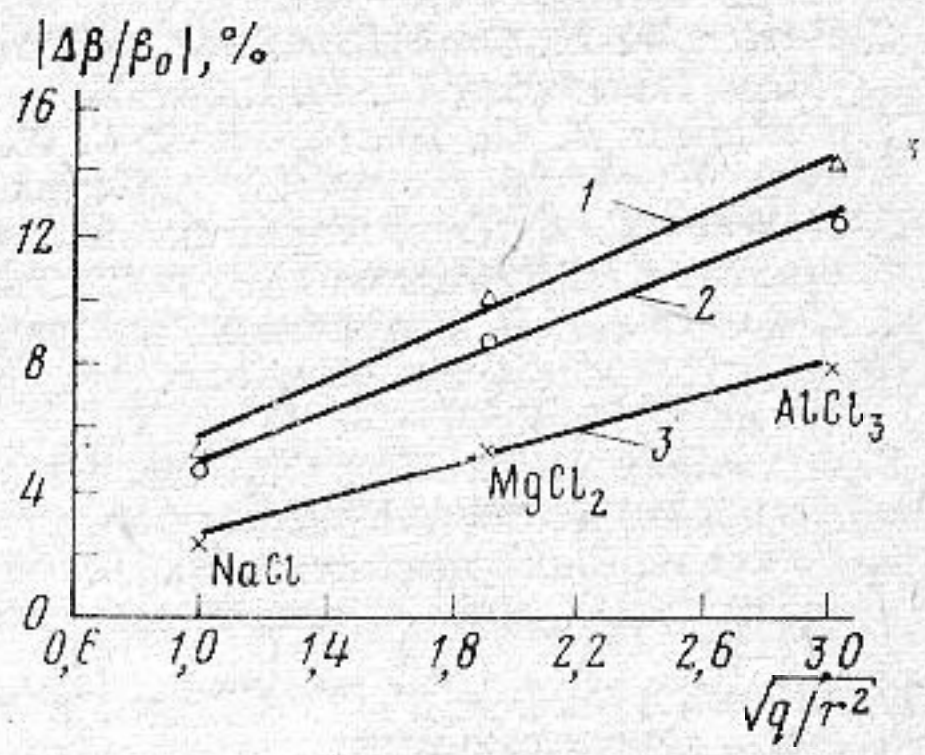
Как видно, все графики имеют ярко выраженные экстремальные точки, которые с повышением молекулярной массы спирта смещаются в область меньших концентраций. Например, максимум скорости ультразвука в водном растворе метанола соответствует ~15 мол.% CH_3OH, а в водных растворах этанола и *н*-пропанола — 10 мол.% C_2H_5OH и 5 мол.% C_3H_7OH. Надо отметить, что концентрации экстремальных точек акустических параметров довольно хорошо совпадают с концентрациями этих спиртов, которые соответствуют экстремальным точкам некоторых термохимических и кинетических параметров [4, 5, 16—19]. Экстремальные точки на графиках, изображающих свойство — состав, можно объяснить максималь-

ной стабилизацией ажурной структуры воды молекулами неэлектролита. Смещение максимальной стабилизации в область меньших концентраций спиртов с увеличением размеров их молекул возникает из-за неодинаковой эффективности заполнения пустот (полостей) ажурной структуры воды молекулами различных спиртов. Молекулы метанола, вследствие малого размера, легко помещаются в одну полость, а более крупные молекулы этанола и пропанола занимают больше, чем одну полость, и поэтому максимальная стабилизация наступает при меньших их концентрациях.

Из фиг. 1—3 видно, что все растворенные хлориды скорость ультразвука увеличивают, а сжимаемость спирто-водных растворов уменьшают, но степень увеличения скорости зависит от концентрации спиртов. При переходе от метанола к пропанолу влияние электролитов на скорость прекращается при меньшей концентрации спирта, но влияние на сжимаемость наблюдается до предела растворимости хлоридов. Это подтверждает общее мнение, что ос-



Фиг. 3



Фиг. 4

Фиг. 3. Концентрационная зависимость скорости ультразвука c и адиабатической сжимаемости β смешанного растворителя $C_3H_7OH-H_2O$: *1* — без электролита; *2*, *3*, *4* — при введении 0,5 м NaCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$ соответственно

Фиг. 4. Зависимость процентного приращения адиабатической сжимаемости $|\Delta\beta/\beta_0|$ ($\Delta\beta=\beta-\beta_0$, где β и β_0 — сжимаемости спирто-водного растворителя при введении 0,5 м хлорида и бинарного растворителя) от величины $\sqrt{q/r^2}$; концентрация спиртов 7 мол.%: *1* — метанол, *2* — этанол, *3* — пропанол

новной характеристикой раствора является адиабатическая сжимаемость, а не скорость ультразвука, которая по сути дела обусловливается сжимаемостью и плотностью раствора.

Различное влияние хлоридов на величину β можно объяснить неодинаковым поляризующим действием их катионов, которое нами оценивалось величиной q/r^2 (q — заряд катиона, r — его кристаллографический радиус). Надо отметить, что приращение сжимаемости, вызванное растворенными хлоридами, в разных областях концентрации спиртов неодинаково и также зависит от молекулярной массы спиртов.

На фиг. 4 представлено процентное приращение сжимаемости $|\Delta\beta/\beta_0|$ в зависимости от величины $\sqrt{q/r^2}$ (кристаллографические радиусы взяты из монографии [5]; концентрация спиртов 7 мол.%). Графики показывают, что одинаковые хлориды в растворах разных спиртов вызывают неодинаковое процентное приращение сжимаемости, величина которого

уменьшается при переходе от метанола (график 1) к *н*-пропанолу (график 3).

Из графиков фиг. 4 видно, что существует прямолинейная зависимость между величинами $\Delta\beta/\beta_0$ и $\sqrt{q/r^2}$ для каждого спирто-водного раствора. Явно подтверждается мнение о сольватирующей способности катионов: чем больше заряд и меньше их радиус, тем более сильное их взаимодействие с молекулами растворителя — $Al^{3+}>Mg^{2+}>Na^{+}$. Так как молекулы воды являются более полярными, чем молекулы спиртов, то основное взаимодействие хлоридов при небольших концентрациях спиртов должно отнести к молекулам воды, т. е. хлориды обладают водосвязывающей способностью, которая может быть оценена величиной $\Delta\beta/\beta_0$. Чем больше эта величина, тем сильнее хлорид связывает воду, т. е. сильнее высаливает спирт: $AlCl_3>MgCl_2>NaCl$. Этот вывод хорошо согласуется с результатами, полученными другими методами измерений (например, [6]). Таким образом, ультраакустический метод может быть успешно применен наряду с другими методами при решении вопроса высаливания-всаливания.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Rius Miro A., Otero de la Gandra J. L., Alvarez Gonzales J. R.* Efecto salino en el diagrama de equilibrio liquido – vapor del sistema etanol – agua. Anales de fisica y quimica, 1957, *53-B*, 1, 171–194.
2. *Johnson A. I., Furter W. F.* Salt effect in vapor – liquid equilibrium. Canad. J. Technol., 1957, *34*, 3, 413–424.
3. *Furter W. F., Cook R. A.* Salt effect in distillation: a literature review. Int. J. Heat Mass Transfer., 1967, *10*, 1, 23–36.
4. *Мищенко К. П., Полторацкий Г. М.* Вопросы термодинамики и строение водных и неводных растворов электролитов. М., «Химия», 1968.
5. *Крестов Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах. Л., «Химия», 1973.
6. *Ципарис И. Н.* Равновесие жидкость – пар. Л., «Химия», 1973.
7. *Ларионов Н. Н.* Результаты измерения скорости ультразвука в некоторых водно-спиртовых смесях. Уч. зап. тр. физ.-мат. факультета Калининского гос. пед. ин-та, 1954, *17*, 39–54.
8. *Михайлов И. Г., Жау Ф.* Скорость звука и сжимаемость водных растворов некоторых веществ при малых концентрациях. Вестн. ЛГУ, 1961, 4, 51–56.
9. *Голик А. З., Тарасенко О. В., Чолпан П. Ф.* Исследование распространения ультразвуковых волн в спиртовых растворах электролитов. Акуст. ж., 1974, *20*, 1, 33–37.
10. *Allam D. S., Lee W. H.* Ultrasonic studies of Electrolyte salutions. J. Chem. Soc., 1964, *12*, 24, 6049–6053.
11. *Yasunaga T., Hirata Y., Kawano Y., Miura M.* Ultrasonic studies of the hydration of various compounds in an ethanol – water mixed solvent. Bul. Chem. Soc. Japan, 1964, *37*, 6, 867–871.
12. *Ponsald B., Emons H.-H.* Untersuchungen an Systemen aus Salzen mit gemischten Lösungsmitteln. Z. Phys. Chem., 1973, *254*, 1/2, 25–32.
13. *Иванова Е. Ф., Набока И. А., Керн А. П.* Исследование органических кислот в водно-спиртовых растворах ультраакустическим методом. Тезисы Третьей Всес. конф. Современные вопросы ультразвуковой спектроскопии. Вильнюс, Каунасский политехн. ин-т, 1976, 63.
14. *Keil B., Herout V., Protiva M., Hudlicky M., Ernest I., Gut J.* Laboratoriumstechnik der organischen Chemie, Verlag Akademie, Berlin, 1961, 664–670.
15. *Абаравичюте В., Кукшас Б.* Изучение влияния некоторых хлоридов (NaCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$) на скорость ультразвука и адиабатическую сжимаемость смешанного растворителя *н*-пропанол – вода. Научн. тр. вузов ЛитССР, «Ультразвук», 1976, *8*, 39–43.
16. *Буслаева М. Н., Самойлов О. Я.* Термохимическое исследование стабилизации структуры воды молекулами неэлектролита. Ж. структ. химии, 1963, *4*, 3, 502–513.
17. *Валиев К. А., Емельянов М. Н.* Исследование поступательной диффузии молекул в спирто-водных смесях методом спинового эха. Ж. структ. химии, 1964, *5*, 1, 7–12.
18. *Franks F., Ives D. J. G.* The structural properties of alcohol — water mixtures. Quarterly reviews, 1966, *20*, 1, 1–45.
19. *Наберухин Ю. И., Рогов В. А.* Строение водных растворов неэлектролитов. Успехи химии, 1971, *40*, 3, 369–384.

Литовская сельскохозяйственная академия

Поступила
19 октября 1977 г.
После сокращения
5 января 1978 г.