

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ СУЛЬФАТА НАТРИЯ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

И.М. Борисов, А.А. Набиев, А.А. Мухамедьянова, Л. Солиев, А.Ф. Тошов, Д.М. Мусоджонова

Иван Михайлович Борисов *, Аъзамджон Абдухалимович Набиев

Кафедра химии, Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,
ул. Октябрьской революции, 3а, Уфа, Российская Федерация, 450000

E-mail: borisovIM@yandex.ru *, azamjon.94@inbox.ru

Альфия Альфировна Мухамедьянова

Кафедра общей, аналитической и прикладной химии, Уфимский государственный нефтяной техниче-
ский университет, ул. Космонавтов 1, Уфа, Российская Федерация, 450062

E-mail: alfia2811@yandex.ru

Лутфулло Солиев, Аъзамджон Фозилович Тошов, Джамила Мансуровна Мусоджонова

Кафедра общей и неорганической химии, Таджикский государственный педагогический университет
им. С. Айни, пр. Рудаки, 121, Душанбе, Республика Таджикистан, 733740

E-mail: soliev.lutfullo@yandex.com, atoshov_00@mail.ru, musojonova-j@mail.ru

Кондуктометрическим методом показано снижение степени электролитической диссоциации сульфата натрия с увеличением доли этанола в водно-спиртовом растворе. Установлено, что константа диссоциации сульфата натрия понижается с ростом концентрации спирта в растворе. Общепризнано, что степень электролитической диссоциации электролитов в растворе зависит от диэлектрической проницаемости растворителя. Вода и этанол сильно различаются диэлектрической проницаемостью. Поэтому при варьировании содержания спирта в смеси с водой возможно получение растворителей с различной диэлектрической проницаемостью, оказывающих влияние на равновесное состояние соли в растворе. Известно, что степень электролитической диссоциации электролита зависит не только от его природы, но и от диэлектрической проницаемости среды. Поэтому в водно-этанольных растворах с увеличением содержания спирта сульфат натрия должен проявлять свойства слабого электролита. В этом случае зависимость молярной электропроводности от концентрации сульфата натрия в водно-этанольных растворах будет иметь другой вид. Действительно, с увеличением содержания спирта в водно-этанольных растворах снижается молярная электропроводность вследствие понижения степени электролитической диссоциации Na_2SO_4 . С понижением $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ возрастает электропроводность, приближаясь к λ_0 , как для водного, так и для водно-спиртовых растворов. Как следует из полученных данных, зависимость λ от $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0$ для водного раствора с высоким коэффициентом корреляции трансформируется в прямую линию в координатах уравнения Кольрауша, так как сульфат натрия в водной среде выступает сильным электролитом. Для водно-этанольных растворов высокий коэффициент корреляции наблюдается в случае $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \geq 60$ %объемных. Это означает, что в этих растворах сульфат натрия проявляет свойства слабого электролита. При содержании спирта от 10% до 50% объемных сульфат натрия выступает электролитом средней силы, и поэтому характерны низкие коэффициенты корреляции для различных трансформаций.

Ключевые слова: сульфат натрия, водно-этанольный раствор, электролитическая диссоциация, константа диссоциации, кондуктометрия

ELECTROLYTIC DISSOCIATION OF SODIUM SULFATE IN AQUEOUS ETHANOL SOLUTIONS**I.M. Borisov, A.A. Nabiev, A.A. Mukhamedyanova, L. Soliev, A.F. Toshov, Dzh.M. Musodzhanova**

Ivan M. Borisov *, Azamdzhon A. Nabiev

Department of Chemistry, M. Akmulla Bashkir State Pedagogical University, October Revolution st., 3a, Ufa, 450000, Russia

E-mail: BorisovIM@yandex.ru *, Azamjon.94@inbox.ru

Alfia A. Mukhamedyanova

Department of general, analytical and applied chemistry, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, Russia, 450062

E-mail: alfia2811@yandex.ru

Lutfullo Soliev, Azamdzhon F. Toshov, Jamila M. Musodzhanova

Department of General and Inorganic Chemistry, S. Aini Tajik State Pedagogical University, Rudakiave ave., 121, Dushanbe, 733740, Tajikistan

E-mail: soliev.lutfullo@yandex.com, atoshov_00@mail.ru, musojonova-j@mail.ru

The reducing the degree of electrolytic dissociation of sodium sulphate with the increasing a proportion of ethanol in the hydroalcoholic solution was shown with the conductometric method. It was established that the dissociation constant of sodium sulfate decreases with the increasing a concentration of alcohol in the solution. Physico-chemical properties of sodium sulfate in water-alcohol solutions on salt solubility and dissociation were not studied. In this regard, in the present study we examined an electrolytic dissociation of sodium sulfate in water-ethanol solutions. Firstly, a saturated aqueous solution of sodium sulfate, sodium sulfate solubility process was observed with the aid of crystal optic method. For this purpose, a saturated aqueous sodium sulfate was added, and the calculated amount of alcohol measured on mass of precipitated sodium sulfate decahydrate after drying to constant weight. By weight difference between the original and the precipitate salt (calculated as sodium sulphate) dissolved salt mass was measured. It is generally recognized that the degree of dissociation of the electrolyte in the electrolytic solution depends on the dielectric constant of the solvent. Water ($\epsilon = 78.53$) and ethanol ($\epsilon = 24.3$) has vary large permittivity. Therefore, by varying the alcohol content in the mixture with water it may receive different solvents with a dielectric constant, affecting the equilibrium state in the salt solution. To find the degree of electrolytic dissociation used Na_2SO_4 conductometric method based on measuring the electrical conductivity of solutions with variable molar concentration of salt and alcohol was applied. The dependence of the molar conductivity of aqueous solutions of sodium sulphate is transformed to direct line in coordinate of Kohlrausch equation. It is known that the degree of electrolytic dissociation of the electrolyte depends not only on its nature, but on the dielectric constant of the medium. Therefore, in water-ethanol solutions sodium sulfate shows the properties of weak electrolyte. In this case, the dependence of conductivity on the molar concentration of sodium sulphate in water-ethanol solutions will have a different appearance.

Key words: conductometry, aqueous-alcoholic solution, dissociation constant, electrolytic dissociation**Для цитирования:**

Борисов И.М., Набиев А.А., Мухамедьянова А.А., Солиев Л., Тошов А.Ф., Мусоджонова Дж.М. Электролитическая диссоциация сульфата натрия в водно-этанольных растворах. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 6. С. 59–64.

For citation:

Borisov I.M., Nabiev A.A., Mukhamedyanova A.A., Soliev L., Toshov A.F., Musodzhanova Dzh.M. Electrolytic dissociation of sodium sulfate in aqueous ethanol solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 6. P. 59–64.

ВВЕДЕНИЕ

Физико-химические свойства сульфата натрия в водно-спиртовых растворах представлены в виде данных о растворимости соли [1], а электролитическая диссоциация соли практически не изучена. В связи с этим в настоящей работе изучены закономерности электролитической диссоциации сульфата натрия в водно-этанольных растворах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В эксперименте использован сульфат натрия марки «х.ч.», который дополнительно подвергнут очистке перекристаллизацией. Этанол-ректификат, произведенный на спирто-водочном заводе для пищевых целей, имел концентрацию 96% объемных и использовался без дополнительной очистки. Дистиллированная вода имела удельную электрическую проводимость 0,005 См/м, которая не превышала 7% от электропроводности самых разбавленных исследуемых растворов.

Растворимость соли в водно-спиртовых растворах при $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ определяли гравиметрическим методом. Готовили насыщенный водный раствор сульфата натрия, при этом достижение насыщения раствора определяли кристаллооптическим методом с помощью микроскопа Levenhuk 670 DT. Для определения растворимости соли в водно-спиртовых растворах в насыщенный водный раствор сульфата натрия добавляли расчетное количество спирта и измеряли массу выпавшего осадка соли после осушки до постоянной массы. По разности исходной массы соли и выпавшего осадка (в пересчете на сульфат натрия) определяли массу растворенной соли.

Удельную электропроводность растворов сульфата натрия κ определяли с помощью кондуктометра «Unipractic». Молярную электропроводность λ находили по формуле

$$\lambda = \kappa / (1000 \cdot [\text{Na}_2\text{SO}_4]_0).$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общепризнано, что степень электролитической диссоциации электролитов в растворе зависит от диэлектрической проницаемости растворителя. Вода ($\epsilon = 78,53$) и этанол ($\epsilon = 24,3$) сильно различаются диэлектрической проницаемостью. Поэтому при варьировании содержания спирта в смеси с водой возможно получение растворителей с различной диэлектрической проницаемостью,

оказывающих влияние на равновесное состояние соли в растворе.

Известно [1, 2], что с повышением содержания спирта в растворе снижается растворимость Na_2SO_4 . В табл. 1. приведены данные о растворимости Na_2SO_4 при 25°C в водно-этанольных растворах, описанные в литературе и полученные нами дополнительно.

Таблица 1

Растворимость Na_2SO_4 в водно-этанольных растворах, $t = 25^\circ\text{C}$

Table 1. Na_2SO_4 solubility in water-ethanol solutions, $t = 25^\circ\text{C}$

Состав насыщенного раствора, масс.%						
Сульфат натрия			Этанол		Вода	
Лит. данные [1]	Эксперимент	κ См·м ⁻¹	Лит. данные [1]	Эксперимент	Лит. данные [1]	Эксперимент
21,9	20,6	2,681	0,0	0,0	78,1	79,4
12,2	18,3	2,681	9,3	6,7	78,5	75,0
	16,9	2,661		13,8		69,2
4,3	14,6	2,549	22,9	21,8	72,8	63,6
	10,7	1,707		31,1		58,3
	7,2	0,971		41,2		51,5
0,4	3,3	0,526	54,4	52,7	45,6	43,4
	2,0	0,287		63,8		34,2
	0,4	0,147		75,9		23,7
	0,2	0,070		87,6		12,2

Как видно из данных табл. 1, с увеличением концентрации спирта снижается растворимость Na_2SO_4 , что, естественно, связано с уменьшением диэлектрической проницаемости среды.

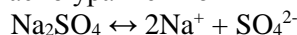
Для нахождения степени электролитической диссоциации Na_2SO_4 использован кондуктометрический метод, основанный на измерении молярной электропроводности растворов с переменной концентрацией соли и спирта. Зависимость молярной электропроводности водных растворов сульфата натрия как сильного электролита от концентрации соли описывается уравнением Кольрауша [3].

$$\lambda = \lambda_0 - a \cdot [\text{Na}_2\text{SO}_4]_0^{1/2}, \quad (1)$$

где λ – молярная электропроводность раствора; λ_0 – предельная молярная электропроводность раствора; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0$ – исходная концентрация сульфата натрия; a – параметр, характеризующий электрофоретический и релаксационный эффекты торможения ионов.

Известно [3], что степень электролитической диссоциации электролита зависит не только от его природы, но и от диэлектрической проницаемости среды. Поэтому в водно-этанольных растворах с увеличением содержания спирта сульфат натрия должен проявлять свойства слабого электролита. В этом случае зависимость молярной

электропроводности от концентрации сульфата натрия в водно-этанольных растворах будет иметь другой вид. Если сульфат натрия в водно-этанольных растворах представить слабым электролитом, имеющим степень электролитической диссоциации α , то согласно уравнению



равновесные концентрации соли и ионов равны:

$$[\text{Na}_2\text{SO}_4]_{\text{равн}} = (1-\alpha) \cdot [\text{Na}_2\text{SO}_4]_0; [\text{Na}^+]_{\text{равн}} = 2\alpha \cdot [\text{Na}_2\text{SO}_4]_0;$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{равн}} = \alpha \cdot [\text{Na}_2\text{SO}_4]_0,$$

где $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0$ – исходная концентрация соли

Тогда константа диссоциации соли предстает в виде:

$$K_{\text{дис}} = (4\alpha^2 \cdot [\text{Na}_2\text{SO}_4]_0^2) / (1-\alpha) \quad (2)$$

Степень электролитической диссоциации слабого электролита может быть найдена из соотношения [3],

$$\alpha = \lambda / \lambda_0 \quad (3)$$

связывающего молярную электропроводность λ раствора с определенной концентрацией с предельной молярной электропроводностью λ_0 .

Уравнение (2) с учетом (3) после небольших преобразований можно записать следующим образом:

$$4\lambda^3 \cdot [\text{Na}_2\text{SO}_4]_0^2 = K_{\text{дис}} \cdot \lambda_0^3 - K_{\text{дис}} \cdot \lambda_0^2 \cdot \lambda \quad (4)$$

Зависимость $4\lambda^3[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0^2$ от λ графически представляет прямую линию, тангенс угла наклона который равен $K_{\text{дис}} \cdot \lambda_0^2$, а отсечение на ось ординаты равно $K_{\text{дис}} \cdot \lambda_0^3$. После нахождения графически отсечения и тангенса угла наклона с использованием метода наименьших квадратов предельная электропроводность определяется как отношение этих величин.

$$\lambda_0 = K_{\text{дис}} \cdot \lambda_0^3 / K_{\text{дис}} \cdot \lambda_0^2 \quad (5)$$

Используя полученное значение λ_0 , величину константы диссоциации соли в водно-этанольном растворе можно вычислить через значение тангенса угла наклона:

$$K_{\text{дис}} = \text{тангенс угла наклона} / \lambda_0^2 \quad (6)$$

Действительно, с увеличением содержания спирта в водно-этанольных растворах снижается молярная электропроводность (табл. 2) вследствие понижения степени электролитической диссоциации Na_2SO_4 . С понижением $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ возрастает электропроводность, приближаясь к λ_0 , как для водного [4], так и для водно-спиртовых растворов.

Экспериментальные зависимости λ от $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ (табл. 2) линеаризуются в координатах уравнений (1) и (4) (рисунок) с различными коэффициентами корреляции (табл. 3), найденными методом наименьших квадратов.

Таблица 2

Зависимость молярной электропроводности от концентрации сульфата натрия
Table 2. The dependence of the molar conductivity on the concentration of sodium sulfate

[H ₂ O]: [C ₂ H ₅ OH], Объемные доли в%											
100:00	C, (моль/л) ^{1/2}	1,802	0,901	0,451	0,225	0,113	0,056	0,028	0,014	0,007	
	λ См·м ² ·моль ⁻¹	0,0015	0,0030	0,0059	0,0113	0,0151	0,0173	0,0187	0,0205	0,0210	
90:10	C, (моль/л) ^{1/2}	1,518	0,759	0,380	0,190	0,094	0,047	0,024	0,012	0,006	0,003
	λ См·м ² ·моль ⁻¹	0,0018	0,0036	0,0069	0,0131	0,0175	0,0196	0,0223	0,0248	0,0277	0,0313
80:20	C, (моль/л) ^{1/2}	1,3106	0,6553	0,3276	0,1638	0,0819	0,0410	0,0205	0,0102	0,0051	0,0026
	λ См·м ² ·моль ⁻¹	0,0020	0,00393	0,00523	0,00596	0,00645	0,00678	0,00711	0,00745	0,0085	0,00969
70:30	C, (моль/л) ^{1/2}	1,0392	0,5196	0,2598	0,1299	0,0650	0,0325	0,0162	0,0081	0,0041	0,0020
	λ См·м ² ·моль ⁻¹	0,0024	0,00376	0,00414	0,00456	0,00487	0,00521	0,00555	0,00604	0,0062	0,00731
60:40	C, (моль/л) ^{1/2}	0,7145	0,3573	0,1786	0,0893	0,0447	0,0223	0,0112	0,0056		
	λ См·м ² ·моль ⁻¹	0,0029	0,00327	0,00377	0,00416	0,00460	0,00513	0,00534	0,00566		
50:50	C, (моль/л) ^{1/2}	0,4753	0,2377	0,1188	0,0594	0,0297	0,0149	0,0074	0,0037		
	λ См·м ² ·моль ⁻¹	0,0013	0,00143	0,00161	0,00180	0,00196	0,00209	0,00218	0,00224		
60:40	C, (моль/л) ^{1/2}	0,2120	0,1060	0,0530	0,0265	0,0133	0,0066				
	λ См·м ² ·моль ⁻¹	0,0006	0,00066	0,00072	0,00078	0,00082	0,00087				
70:30	C, (моль/л) ^{1/2}	0,1231	0,0616	0,0308	0,0154	0,0077	0,0038				
	λ См·м ² ·моль ⁻¹	0,0008	0,00096	0,00109	0,00118	0,00125	0,00131				
80:20	C, (моль/л) ^{1/2}	0,0261	0,01737	0,01303	0,00869	0,00652	0,00435				
	λ См·м ² ·моль ⁻¹	0,0014	0,00157	0,00165	0,00176	0,00185	0,00193				
90:10	C, (моль/л) ^{1/2}	0,0095	0,00634	0,00475	0,00317	0,00238					
	λ См·м ² ·моль ⁻¹	0,0015	0,00168	0,00185	0,00189	0,00195					

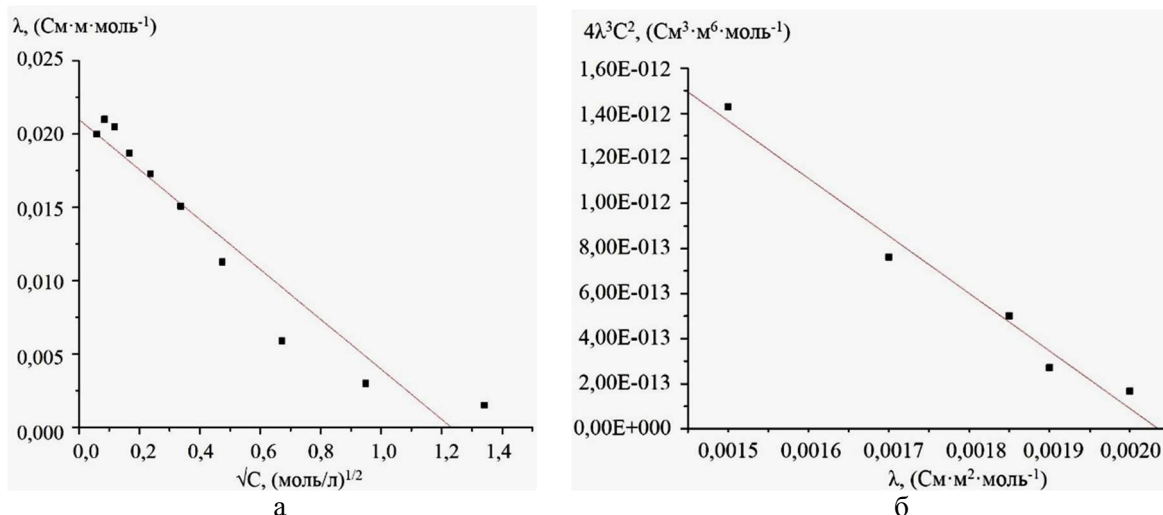


Рис. Линейная зависимость экспериментальных данных в координатах уравнений (1) и (4), где C - $[Na_2SO_4]_0$, и $K_d \cdot \lambda_{03}$ - отсечение, $K_d \cdot \lambda_{02} = \text{tg} \alpha$ – тангенс угла наклона. Объемные доли $[H_2O]: [C_2H_5OH]$ в %: (а) 100:00, (б) 10:90
 Fig. The linear dependence in the coordinates of equations (1) and (4), where C - $[Na_2SO_4]_0$, and $K_d \cdot \lambda_{03}$ - clipping, $K_d \cdot \lambda_{02} = \text{tg} \alpha$ - tangens angle. Volume fractions of $[H_2O]: [C_2H_5OH]$ in % : (а) 100: 00, (б) 10:90

Как следует из данных табл. 3, зависимость λ от $[Na_2SO_4]_0$ для водного раствора с высоким коэффициентом корреляции трансформируется в прямую линию в координатах уравнения (1), так как сульфат натрия в водной среде выступает сильным электролитом. Для водно-этанольных растворов высокий коэффициент корреляции в координатах уравнения (4) наблюдается в случае $[C_2H_5OH] \geq 60\%$ объемных. Это означает, что в этих растворах сульфат натрия проявляет свойства слабого электролита. При содержании спирта от 10% до 50% объемных сульфат натрия выступает электролитом средней силы и поэтому характерны низкие коэффициенты корреляции для трансформаций в координатах уравнений (1) и (4).

Для вычисления констант диссоциации сульфата натрия в водно-этанольных растворах (табл. 4) использованы формулы (5) и (6).

Как видно из данных табл. 4, при повышении содержания спирта в растворах константа диссоциации сульфата натрия падает. Увеличение доли спирта в растворе понижает диэлектрическую проницаемость среды, вследствие чего снижаются степень электролитической диссоциации и величина константы диссоциации соли.

Экспериментальные данные опытов с $[C_2H_5OH] = 10 - 50\%$ объемных подвергнуты полиномиальному анализу и вычислены значения предельной молярной электропроводности (табл. 5).

Таблица 3

Коэффициенты корреляции линейных трансформаций
 Table 3. The correlation coefficients of linear transformations

$[H_2O]: [C_2H_5OH]$, Объемные доли в %	100:0	90:10	80:20	70:30	60:40	50:50	40:60	30:70	20:80	10:90
Уравнение (1)	0,994	0,978	0,960	0,938	0,867	0,882	0,808	0,754	0,684	0,663
Уравнение (4)	0,221	0,260	0,601	0,824	0,968	0,974	0,991	0,996	0,997	1,000

Таблица 4

Константы диссоциации сульфата натрия в водно-этанольных растворах, $T = 25^\circ C$
 Table 4. Sodium sulfate dissociation constants in water-ethanol solutions, $T = 25^\circ C$

$[H_2O]: [C_2H_5OH]$, Объемные доли в %	40 : 60	30 : 70	20 : 80	10 : 90
$K_{дис}$, (моль/л) ²	$(3,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$	$(8,1 \pm 1,6) \cdot 10^{-4}$	$(5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$

Таблица 5

Зависимость предельной молярной электропроводности сульфата натрия от состава водно-этанольных растворов, $T = 25^\circ C$
 Table 5. The dependence of the limiting molar conductivity of sodium sulphate on the composition of the water-ethanol solutions, $T = 25^\circ C$

$[H_2O]: [C_2H_5OH]$, объемные доли в %	90 : 10	80 : 20	70 : 30	60 : 40	50 : 50
$\lambda_0 \cdot 10^3$, (ом ⁻¹ ·м ² ·моль ⁻¹)	$22,36 \pm 0,22$	$6,76 \pm 0,04$	$5,50 \pm 0,01$	$4,92 \pm 0,08$	$2,21 \pm 0,03$

Как видно из данных табл. 5, величина предельной электропроводности сульфата натрия возрастает с увеличением доли воды в водно-этанольных растворах и приближается к значению $\lambda_0 = (25,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$ для водного рас-

вора соли, которое согласуется со справочными данными [5] $\lambda_0 = 26,0 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$.

Таким образом, добавление этанола к водному раствору сульфата натрия снижает степень электролитической диссоциации и константу диссоциации соли.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по растворимости. Т.1. Бинарные системы. Кн.1. М.-Л.: Изд. Академии наук СССР. 1961. 960 с.
2. **Измайлов Н.А.** Электрохимия растворов. М.: Химия. 1976. 488 с.
3. **Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.** Электрохимия. М.: Химия. КолосС. 2006. 672 с.
4. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. СПб: Иван Федоров. 2003. 240 с.

REFERENCES

1. Handbook on solubility. V.1. Binary Systems. Book 1. M.-L.: Ed. Academy of Sciences of the USSR. 1961. 960 p. (in Russian).
2. **Izmailov N.A.** Electrochemistry of solutions. M.: Khimiya. 1976. 488 p. (in Russian).
3. **Damaskin B.B., Petriy O.A., Tsirlina G.A.** Electrochemistry. M.: Khimiya. Coloss. 2006. 672 p. (in Russian).
4. Short Handbook of physico-chemical quantities. Ed. A.A. Ravdel, A.M. Ponomareva. SPb.: Ivan Fedorov. 2003. 240 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 29.12.2016
Принята к опубликованию 27.04.2017*

*Received 29.12.2016
Accepted 27.04.2017*