

УДК 541.13

В.П. Юркинский, Е.Г. Фирсова

ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ ХЛОРИД ЛИТИЯ — БУТАНОЛ — ВОДА

V.P. Yurkinisky, E.G. Firsova

ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF LITHIUM CHLORIDE — BUTANOL — WATER SOLUTIONS

Изучена электропроводимость растворов хлорида лития в системе «бутиловый спирт — вода» в интервале температур 291–342 К с использованием кондуктометрического метода. Определены удельная и мольная электропроводимость растворов в зависимости от содержания воды и хлорида лития.

ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ; КОНДУКТОМЕТРИЯ; РАСТВОРЫ ХЛОРИДА ЛИТИЯ; БУТИЛОВЫЙ СПИРТ; ВОДНО-СПИРТОВЫЕ РАСТВОРЫ.

The electrical conductivity of lithium chloride solutions in the butanol –water system is studied in the temperature range 291–342 K using a conductometric method. Specific and molar conductivities of the solutions are determined depending on the contents of water and lithium chloride.

ELECTRICAL CONDUCTIVITY; CONDUCTOMETRY; LITHIUM CHLORIDE SOLUTIONS; BUTANOL; AQUEOUS-ALCOHOL SOLUTIONS.

Растворы хлоридов щелочных металлов в низших алифатических спиртах, в частности растворы хлорида лития в бутиловом спирте, находят практическое применение в современных технологиях [1–4]. Их используют для разделения хлоридов с учетом их различной растворимости [2], а также для получения алкоголятов различных металлов в технологии получения высокочистых оксидов металлов [3, 4].

Известно, что физико-химические свойства спиртов существенно зависят от содержания в них растворенной воды [3–6]. В связи с этим актуальной задачей является разработка экспресс-метода оценки содержания воды в спиртовых растворах. Одним из таких методов может служить кондуктометрический метод анализа [7, 8].

При разработке кондуктометрического метода определения содержания воды в водно-спиртовых растворах необходимо знать их электропроводимость. Знание электропроводимости также необходимо для выбора оптимального состава рабочего электролита в технологии получения высокочистых оксидов [3, 4].

В научной литературе есть сведения об электропроводимости органических и водно-органических электролитов, однако влияние содержания воды на эту характеристику исследовано недостаточно [6].

В продолжение ранее проведенных исследований [9] в настоящей статье рассматривается электропроводимость растворов хлорида лития в системе «бутиловый спирт — вода» в зависимости от температуры и концентрации соли.

Экспериментальная часть

Исследования проводили в области температур 290–323 К. Электропроводимость растворов определяли кондуктометрическим методом.

В работе использовалась U-образная электрохимическая ячейка капиллярного типа с диаметром капилляра 1,0 мм и длиной 5–7 см. В качестве материала электродов применялся никель. Электрическое сопротивление растворов измерялось с помощью автоматического моста переменного тока Е7–15 на частоте 1 кГц. Постоянная ячейки определялась стандартным методом с использованием 0,1 М раство-

ра хлорида калия. Значение постоянной ячейки составило $K = 590,6 \pm 3,7 \text{ см}^{-1}$. Измерения сопротивления электрохимической ячейки проводили в динамическом режиме изменения температуры. Нагрев ячейки осуществляли со скоростью $15 \text{ град}\cdot\text{ч}^{-1}$ ($0,25 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$). При измерении сопротивления раствора нагрев временно прекращали с целью стабилизации температуры в ячейке. При такой методике удавалось поддерживать в ячейке постоянство температуры во время проведения измерений с точностью $\pm 0,1^\circ$.

В работе использовали безводный LiCl квалификации х.ч. и абсолютированный бутиловый спирт квалификации х.ч. (содержание воды менее $0,05\%$ масс.). С целью удаления возможных следов влаги хлорид лития дополнительно сушился при температуре 200°C в течение 4–6 часов, а далее хранился в герметичной таре в эксикаторе.

Растворы хлорида лития в смесях «бутиловый спирт — вода» готовили смешением расчетного количества хлорида лития или водного концентрированного раствора LiCl (40% масс.) в бутиловом спирте. Концентрацию хлорида лития изменяли в пределах $0,01$ – $0,93$ моль/л, а содержание воды составляло 0 – 17% об. В отдельных экспериментах концентрация хлорида лития в исследуемых растворах контролировалась пламенно-эмиссионным методом с использованием атомно-абсорбционного спектрофотометра AAS-3 («Karl Zeiss»).

На основании экспериментальных данных была рассчитана удельная электропроводимость (χ , См/см) исследованных растворов, получены температурные зависимости $\chi = f(T)$ и изотермы $\chi = f(C_{\text{LiCl}})$ при различных содержаниях воды в водно-спиртовом растворе.

В качестве примера в табл. 1 представлен ряд значений удельной электропроводимости

Таблица 1

Удельная электропроводимость растворов хлорида лития в безводном спирте и в смесях «бутиловый спирт — H_2O » при содержании воды 3% об.

a)

T, К	$C_{\text{H}_2\text{O}}$, % об.	$\chi \cdot 10^4$, См/см, для трех значений C_{LiCl} , моль/л		
		0,101	0,157	0,201
292,0	0,0	2,08	2,81	3,30
293,1		2,11	2,84	3,34
294,6		2,16	2,93	3,48
297,0		2,22	2,98	3,53
299,6		2,29	3,08	3,67
302,0		2,36	3,16	3,85
304,5		2,42	3,28	4,01
307,0		2,47	3,36	4,15
309,5		2,51	3,52	4,21
312,0		2,59	3,60	4,36
314,5		2,69	3,70	4,53
317,0		2,75	3,75	4,64
319,5		2,80	3,83	4,73
322,0		2,87	3,91	4,87
324,5		2,92	3,95	4,97
327,0		2,95	4,08	5,16
329,5		2,97	4,12	5,17
332,0		3,02	4,15	5,31
334,5		3,07	4,23	5,38
337,0		3,09	4,29	5,56
339,6		3,12	4,34	5,62
342,0		3,13	4,49	5,70

Окончание табл. 1

б)

T, К	C _{H₂O} , % об.	χ·10 ⁴ , См/см, при трех значениях C _{LiCl} , моль/л		
		0,106	0,127	0,149
295,3	3,0	4,08	4,56	4,73
298,0		4,36	4,86	5,01
301,0		4,62	5,15	5,35
304,1		4,83	5,44	5,61
307,0		5,10	5,71	5,97
310,0		5,36	6,04	6,24
313,0		5,59	6,37	6,57
316,5		6,00	6,75	7,00
320,0		6,17	7,07	7,27

в зависимости от температуры и концентрации хлорида лития в безводном спирте и при содержании воды в растворе 3 % об.

Как следует из табл. 1, удельная электропроводимость возрастает как с увеличением концентрации хлорида лития и температуры при постоянном содержании воды, так и с увеличением содержания воды в растворе.

На рис. 1 приведен типичный пример температурной зависимости удельной электропроводимости от концентрации в растворе хлорида лития в безводном спирте. Аналогичная зависимость наблюдалась для всех изученных смесей.

Статистическая обработка экспериментальных данных проводилась с применением стандартной компьютерной программы «ORIGIN».

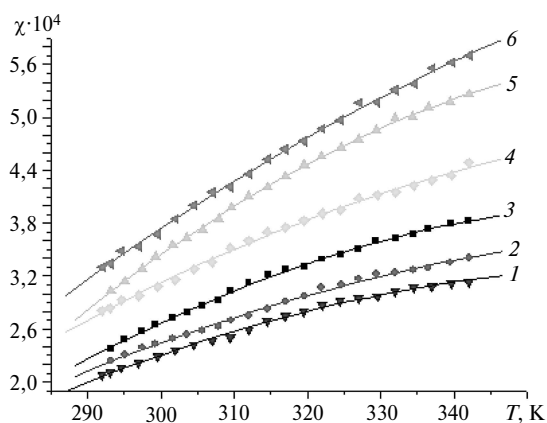


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводимости χ , См/см, от температуры для растворов хлорида лития в безводном бутиловом спирте при различных концентрациях хлорида лития C_{LiCl} , моль/л:
1–0,101; 2–0,112; 3–0,124; 4–0,157; 5–0,184; 6–0,201

Анализ зависимости $\chi = f(T)$ (см. рис.1) показал, что для исследованных растворов удельная электропроводимость с увеличением температуры достаточно хорошо описывается полиномом второй степени: $\chi = A + B_1T + B_2T^2$ (A , B_1 и B_2 — постоянные коэффициенты). Значения коэффициентов полиномов для всех исследованных растворов приведены в табл. 2. Были определены также доверительный интервал R и среднеквадратичная ошибка S .

С использованием экспериментальных данных, представленных в табл. 2, построены изотермы зависимости удельной электропроводимости от концентрации хлорида лития при различном содержании воды в исследованных растворах.

На рис. 2 приведен пример зависимостей $\chi = f(C_{LiCl})$ для безводного спирта.

Установлено, что для всех изученных растворов изотермы удельной электропроводимости в зависимости от концентрации хлорида лития имеют линейный вид и выражаются уравнением $\chi = A + B \cdot C$, где C — концентрация LiCl, моль/л; A и B — постоянные коэффициенты.

Здесь же приведены данные, полученные при 293 К в работе [4]. Как видно, наблюдается достаточно хорошее совпадение результатов.

На рис. 3 представлен пример зависимости $\chi = f(C_{H_2O})$ при содержании хлорида лития в растворах 0,106 моль·л⁻¹; она может служить калибровочной кривой для количественного определения содержания воды в изученных водно-спиртовых смесях. Аналогичный вывод был получен нами и для других водно-спиртовых растворов [9].

Таблица 2

Значения коэффициентов полиномов, описывающих зависимость удельной электропроводимости от температуры, для растворов хлорида лития в смесях «бутиловый спирт — вода»

C_{H_2O} , % об.	C_{LiCl} , моль/л	$\chi = A + B_1 T + B_2 T^2$, См/см			R	$S \cdot 10^6$
		A	$B_1 \cdot 10^5$	$B_2 \cdot 10^8$		
0	0,101	-0,00243	1,488	-2,003	0,998	2,13
	0,112	-0,00215	1,297	-1,661	0,996	2,49
	0,124	-0,00332	2,001	-2,686	0,998	1,73
	0,157	-0,00280	1,672	-2,121	0,996	3,12
	0,184	-0,00468	2,761	-3,622	0,997	2,03
	0,201	-0,00311	1,767	-2,021	0,998	3,22
1,0	0,011	-0,00089	0,504	-0,606	0,991	1,98
	0,021	-0,00306	1,830	-0,261	0,998	1,14
	0,032	-0,00026	0,247	-0,674	0,998	1,06
	0,043	-0,00498	3,040	-4,410	0,995	2,57
	0,053	-0,00860	5,431	-8,191	0,990	4,41
2,0	0,021	-0,0011	0,568	-0,429	0,975	1,03
	0,043	-0,00541	3,240	-4,551	0,995	2,68
	0,064	-0,00370	2,110	-2,630	0,998	3,87
	0,085	-0,00431	2,590	-5,491	0,998	3,23
	0,106	-0,00680	4,031	-5,491	0,998	3,96
3,0	0,043	0,00120	-1,031	2,730	0,996	2,92
	0,064	0,00060	-0,733	2,031	0,997	3,21
	0,085	0,00070	-0,927	2,650	0,998	2,80
	0,106	-0,00401	2,090	-2,020	0,998	4,26
	0,127	-0,00170	0,483	0,804	0,999	2,21
	0,149	-0,00320	1,451	-0,674	0,999	3,18
4,0	0,043	-0,00260	1,430	-1,561	0,997	2,92
	0,085	-0,00300	1,471	-1,110	0,998	2,79
	0,127	-0,01020	7,020	-126,1	0,991	6,78
	0,170	-0,00360	1,450	-0,814	0,996	8,21
	0,191	-0,00150	8,641	-115,0	0,997	8,48
	0,212	-0,00210	2,110	-5,571	0,996	8,75
5,0	0,034	0,00520	-3,790	7,281	0,995	6,07
	0,106	0,00920	-6,801	13,10	0,994	11,1
	0,191	0,00920	-3,070	7,421	0,996	12,5
	0,234	0,01670	-11,91	22,10	0,997	12,5
	0,266	0,02590	-17,90	31,91	0,995	16,1
7,0	0,106	0,01760	-12,01	21,10	0,990	11,5
	0,159	0,00720	-5,780	12,11	0,998	5,47
	0,266	0,02080	-14,81	27,40	0,991	21,3
	0,319	0,00910	-3,870	1,381	0,998	10,2
	0,372	0,01630	-12,71	25,80	0,992	28,8

Окончание табл. 1

11,0	0,106	0,00640	-5,450	11,60	0,991	17,7
	0,266	0,01630	-12,01	22,61	0,995	15,7
	0,372	0,02130	-15,50	28,90	0,994	20,1
	0,478	0,00780	-3,680	2,471	0,999	5,10
	0,584	0,0171	-9,760	12,31	0,995	16,1
17,0	0,106	0,01580	-11,40	21,01	0,990	25,9
	0,266	0,04410	-30,10	51,90	0,991	23,7
	0,425	0,01480	-11,20	21,81	0,997	10,7
	0,584	0,00880	-7,391	0,159	0,999	8,2
	0,743	0,0075	-15,21	29,50	0,997	8,4
	0,927	0,02030	-15,20	29,51	0,992	28,7

Из рис. 3 следует, что зависимость $\chi = f(C_{H_2O})$ линейна и при температуре 298 К описывается уравнением $\chi = (2,270 + 0,663 C_{H_2O}) \cdot 10^{-4}$, где C_{H_2O} — концентрация воды в растворе, (% об.); $R = 0,998$.

С использованием значений удельной электропроводности (см. табл. 2) была рассчитана мольная электропроводность λ , См·см²/моль, растворов хлорида лития.

На рис. 4 представлен пример температурных зависимостей λ для различных концентраций хлорида лития при содержании воды в растворе 3 % об. Вид зависимости $\lambda = f(T)$ был аналогичен для всех исследованных растворов.

Как и в случае удельной электропроводности, политермы мольной электропроводности

нелинейны и описываются полиномом второй степени:

$$\lambda = A + B_1 T + B_2 T^2.$$

С целью выяснения применимости уравнения Кольрауша для изученных водно-спиртовых растворов была исследована зависимость $\lambda = f(\sqrt{C})$. Оказалось, что линейный характер этой зависимости в изученных растворах не наблюдается, и, следовательно, закон Кольрауша для изученных водно-спиртовых растворов неприменим.

Изотермы мольной электропроводности в изученных растворах описываются полиномом второй степени $\lambda = A + B_1 C + B_2 C^2$, на основе которых была проведена оценка мольной электропроводности при бесконечном разбавлении ($\lambda_0 = A$ при $C = 0$ моль/л).

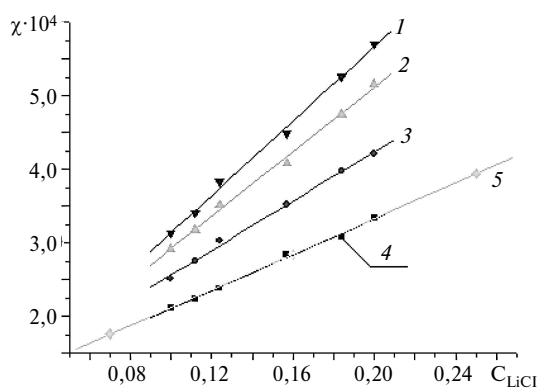


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности χ , См/см, для растворов хлорида лития в безводном бутиловом спирте от концентрации хлорида лития C_{LiCl} , моль/л, при различных температурах:

1—343; 2—320; 3—300; 4—293; 5—293 К [4]

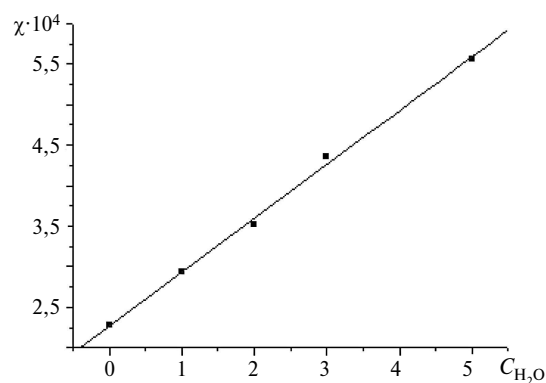


Рис. 3. Зависимость $\chi = f(C_{H_2O})$ (C_{H_2O} , % об.; χ , См·см⁻¹) для растворов хлорида лития ($C_{LiCl} = 0,106$ моль·л⁻¹) в системе «бутиловый спирт — вода» при температуре 298 К

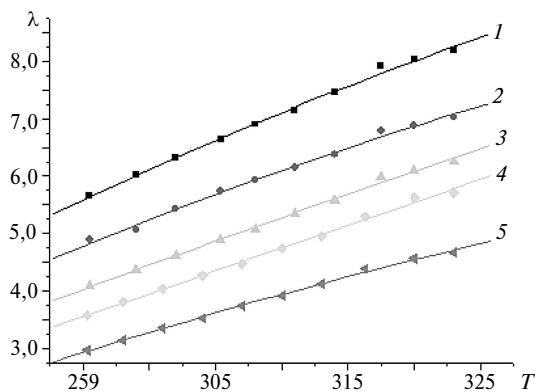


Рис. 4. Зависимость мольной электропроводности λ от температуры для растворов хлорида лития в смеси бутиловый спирт — вода (3 % об.) при различных ($1-0,043$; $2-0,064$; $3-0,085$; $4-0,106$; $5-0,127$) концентрациях хлорида лития C_{LiCl} , моль·л⁻¹

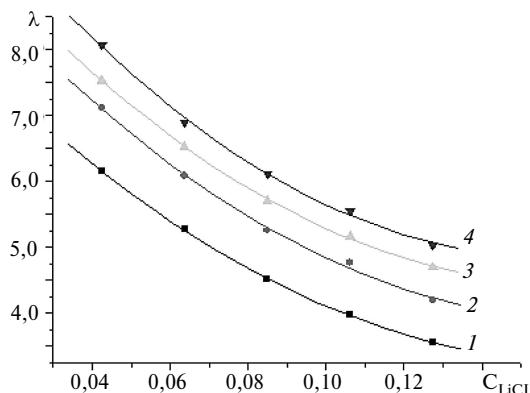


Рис. 5. Зависимость мольной электропроводности λ для растворов хлорида лития в смеси бутиловый спирт — вода (3 % об.) от концентрации хлорида лития C_{LiCl} при различных температурах: $1-300$; $2-310$; $3-315$; $4-320$ К

Из анализа изотерм мольной электропроводности (рис. 5) следует, что с ростом концентрации хлорида лития при постоянном содержании воды в водно-спиртовых растворах λ снижается, как и в случае аналогичных водных растворов [10].

На рис. 6 показан пример зависимости λ_0 от содержания воды (C_{H_2O} , % об.) в спиртовом растворе при температуре 293 К.

Как видно, с увеличением концентрации воды мольная электропроводность при бесконечном разбавлении растворов хлорида лития в смесях «бутиловый спирт — вода» снижается, что обусловлено гидратацией хлорида лития [11] и, соответственно, снижением подвижности ионов лития и хлора.

Зависимость λ_0 , См·см²/моль, — C_{H_2O} , % об., удовлетворительно описывается сложной функцией

$$\lambda_0 = 7,835 + 8,581 \exp(-C_{H_2O}/0,8767).$$

Доверительный интервал составил 0,988.

Установлено, что удельная электропроводность исследованных растворов возрастает с увеличением температуры, причем зависимость $\chi = f(T)$ описывается полиномом второй степени $\chi = A + B_1 T + B_2 T^2$.

Показано, что с ростом концентрации хлорида лития и содержания воды в смесях «бутиловый спирт — вода» ее удельная электропрово-

димость возрастает. Изотермы $\chi = f(C_{LiCl})$, полученные при различном содержании воды в растворах, имеют линейный характер.

Изотерма $\chi = f(C_{H_2O})$, полученная при различном содержании воды в растворах, имеет линейный характер, что позволяет рекомендовать кондуктометрический метод для аналитического определения содержания воды в изученных водно-спиртовых растворах.

Рассчитана мольная электропроводность исследованных растворов. Установлено, что зависимость $\lambda = f(T)$ нелинейна и описывается полиномом второй степени. Показано, что с ростом концентрации хлорида лития в смесях

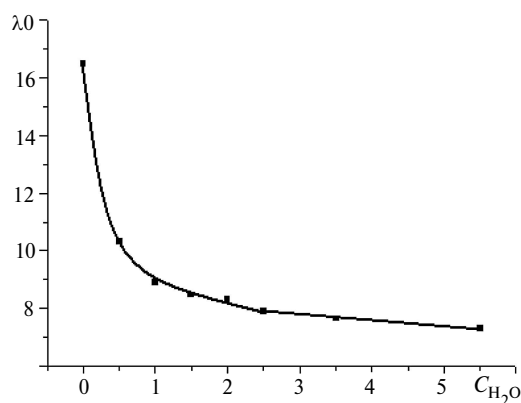


Рис. 6. Зависимость мольной электропроводности при бесконечном разбавлении λ_0 для растворов хлорида лития в смесях бутиловый спирт — вода от содержания воды в растворе C_{H_2O} , % об., при температуре 293 К

«бутиловый спирт — вода» при постоянном содержании воды мольная электропроводимость растворов понижается. Показана неприменимость уравнения Кольрауша для описания изотерм мольной электропроводимости изученных растворов. Изотермы $\lambda = f(C_{\text{LiCl}})$ описываются полиномом второй степени.

Определены величины мольной электропроводимости растворов при бесконечном разбавлении (λ_0). С ростом концентрации воды в исследованных растворах λ_0 уменьшается, что объясняется гидратацией хлорида лития и соответственно снижением подвижности ионов лития и хлора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Томилов А.П.** Электрохимические синтезы в безводных спиртах // *Электрохимия*. 2000. Т. 36. № 2. С. 115–116.
2. **Фурман А.А.** Неорганические хлориды. М.: Химия, 1980. 416 с.
3. **Андрусева С.И., Ковсман Е.П.** Пат. 2073003 (Россия). 1997.
4. **Соловьева Л.И., Ковсман Е.П., Кесслер В.Г., Турова Н.Я.** Пат. 2017712 (Россия). 1994.
5. **Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т.** Органическая химия. СПб.: Иван Федоров, 2002. 624 с.
6. **Janz G.J., Tomkins R.P.T.** Nonaqueous Electrolytes Handbook. New York and London: Academic Press, 1972. 1108 p.
7. **Будников Г.К., Майстренко В.Н., Вяселев М.Р.**

Основы современного электрохимического анализа. М.: Изд-во «Бином. Лаборатория знаний», 2003. 592 с.

8. **Гриликес М.С., Филановский Б.К.** Контактная кондуктометрия. Теория и практика метода. Л.: Химия, 1980. 176 с.
9. **Юркинский В.П., Фирсова Е.Г., Фефилов И.Н.** Электропроводимость растворов хлорида лития в системе пропиловый спирт — вода // *Журнал прикладной химии*. 2012. Т. 85, № 3. С. 407–411.
10. **Скорчеллетти В.В.** Теоретическая электрохимия. Л.: Химия, 1974. 568 с.
11. **Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г.** Растворимость неорганических веществ в воде. Л.: Химия, 1972. 245 с.

REFERENCES

1. **Tomilov A.P.** *Elektrokhimiya*. 2000. T. 36. № 2. S. 115–116. (rus.)
2. **Furman A.A.** *Neorganicheskiye khloridy*. M.: Khimiya, 1980. 416 s. (rus.)
3. **Pat. 2073003 (Rossiya)** / Andrusева S.I., Kovsman Ye.P. 1997. (rus.)
4. **Pat. 2017712 (Rossiya)** / Solovyeva L.I., Kovsman Ye.P., Kessler V.G., Turova N.Ya. 1994. (rus.)
5. **Petrov A.A., Balyan Kh.V., Troshchenko A.T.** *Organicheskaya khimiya*. SPb.: Ivan Fedorov, 2002. 624 s. (rus.)
6. **Janz G.J., Tomkins R.P.T.** *Nonaqueous Electrolytes Handbook*. New York and London: Academic Press, 1972. 1108 p. (rus.)
7. **Budnikov G.K., Maystrenko V.N., Vyaselev M.R.**

Osnovy sovremennogo elektrokhimicheskogo analiza. M.: Izd-vo «Binom. Laboratoriya znaniy», 2003. 592 s. (rus.)

8. **Grilikhes M.S., Filanovskiy B.K.** *Kontaktnaya konduktometriya. Teoriya i praktika metoda*. L.: Khimiya, 1980. 176 s. (rus.)
9. **Yurkin'skiy V.P., Firsova, E.G., Fefilov I.N.** *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2012. № 85, Vol. 3. S. 407–411. (rus.)
10. **Skorchelletti V.V.** *Teoreticheskaya elektrokhiimiya*. L.: Khimiya, 1974. 568 s. (rus.)
11. **Kirgintsev A.N., Trushnikova L.N., Lavrentyeva V.G.** *Rastvorimost neorganicheskikh veshchestv v vode*. L.: Khimiya, 1972. 245 s. (rus.)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ЮРКИНСКИЙ Владимир Павлович — доктор химических наук профессор кафедры физико-химии и технологии микросистемной техники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: jurkinskij@rambler.ru
ФИРСОВА Елена Германовна — кандидат технических наук доцент кафедры физико-химии и технологии микросистемной техники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; тел. (812) 552–63–87.

AUTHORS

YURKINSKY Vladimir P. — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; e-mail: jurkinskij@rambler.ru
FIRSOVA Elena G. — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; phone: (812) 552–63–87.