

多羟基化合物水溶液渗透系数的测定*

高作宁

(宁夏大学化学系, 银川 750021)

文晓林 沈伟国 方 健

(兰州大学化学系, 兰州 730000)

关键词: 多羟基化合物, 水溶液渗透系数, VPO 方法

VPO(Vapour Pressure Osmometry) 方法是用蒸气压渗透仪 (Vapour Pressure Osmometer) 来测定溶液渗透系数的一种新方法^[1]. 该方法起始于三十年代初 Hill^[2]的工作, 它的理论基础为溶液的依数性质; 它不是在溶液的热力学平衡态中, 而是在其动力学稳定态下进行的; 该方法的测定过程简单, 操作简便, 获取数据快, 测量温度范围较宽, 且仪器占据空间也小. VPO 方法的测定是将溶液的热力学性质转换成电学性质进行测定的, 故其测定的稳定性及可靠性均可得到保证. 于是有越来越多的人采用该方法测定溶液的渗透系数, 并且通过测定溶液的渗透系数来研究溶液的超额热力学性质以及溶液中溶质分子的缔合关系.

VPO 方法与其它方法相比较除了高灵敏度之外, 还具有其它方法所不能及的方面; 比如凝固点降低法只能在溶剂的凝固点温度附近范围进行测定; 蒸气压法一般也只能在溶剂的沸点温度附近范围进行测定; 而 VPO 方法正好添补了中间的这个空白温度范围段, 它一般在 303K 至溶剂沸点以下的温度范围内进行测定. 因此在溶液热力学的研究中采用此方法来测定溶液的渗透系数也是一件十分有意义的工作.

表 1 乙二醇水溶液的渗透系数 ϕ 与其质量摩尔浓度 m 的实验数据

Table 1 The concentration dependence of osmotic coefficients of the aqueous glycol solution

$m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	ϕ_{313}	ϕ_{323}	ϕ_{333}	$m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	ϕ_{313}	ϕ_{323}	ϕ_{333}
0.0942	0.995	0.997	0.998	1.0910	0.996	1.002	0.998
0.2171	1.001	1.000	0.998	1.2210	0.999	0.995	0.999
0.2896	1.003	1.000	0.997	1.3240	0.999	0.999	0.998
0.3888	0.998	1.000	0.997	1.4230	1.002	1.002	1.000
0.4937	1.002	1.000	0.998	1.5080	1.002	1.003	1.000
0.5881	1.006	1.000	0.999	1.5900	1.000	1.001	1.000
0.6962	1.000	1.000	0.999	1.6960	1.002	0.992	0.998
0.8184	0.995	1.000	0.998	1.8170	1.002	1.001	1.000
0.8812	1.003	1.000	0.999	1.8760	0.998	1.002	0.999
0.9971	0.999	1.001	0.998	1.9980	1.002	1.000	1.000

1995-06-08 收到初稿, 1995-09-25 收到修改稿. 联系人: 文晓林. * 甘肃省自然科学基金资助项目

用 VPO 方法测量水溶液渗透系数的工作做得较少^[3-5], 大多数工作都是在非水及非极性溶剂中进行的, 且此方面的工作国内文献几乎未见报导. 本文用 VPO 方法测定了多羟基化合物(乙二醇、丙三醇、蔗糖及葡萄糖)水溶液在 313, 323 及 333K 时的渗透系数.

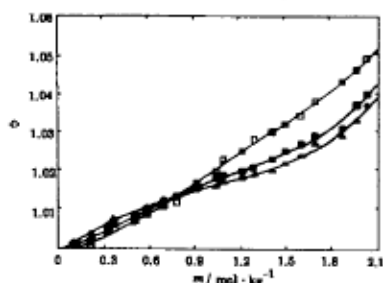


图 1 丙三醇水溶液的摩尔渗透系数 ϕ 与其质量摩尔浓度 m 的关系曲线

Fig.1 The concentration dependence of the molal osmotic coefficients of aqueous glycerol solution at 313(\square), 323(\blacksquare) and 333k(\blacktriangle)

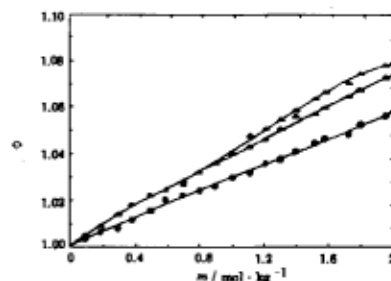


图 2 蔗糖水溶液的摩尔渗透系数 ϕ 与其质量摩尔浓度 m 的关系曲线

Fig.2 The concentration dependence of the molal osmotic coefficients of aqueous sucrose solution at 313(\triangle), 323(\blacktriangle) and 333 K(\circ)

1 实验部分

1.1 仪器

西德产 Knauer Model 11.0 型蒸气压渗透仪;

1.2 试剂

分析纯乙二醇, 北京化工厂生产; 使用前在 666.5Pa 压力下经二次减压蒸馏, 收集 347 ~ 349K 馏分; 分析纯丙三醇, 北京化工厂生产; 葡萄糖及蔗糖, 上海试剂一厂生产, 未进一步纯化; 使用前在真空干燥箱内(真空度 78647Pa, 373K)干燥脱水; 所用氯化钠为西安化学试剂厂分析纯试剂, 在使用前用二次蒸馏水重结晶二次, 并在真空干燥箱中 373K 下干燥 24 小时, 然后再配制标准氯化钠溶液; 所用溶剂均为二次蒸馏水.

1.3 实验方法

分别在 313, 323 及 333K 时用 Knauer Model 11.0 型蒸气压渗透仪(外接一记录仪)测定^[6]多羟基化合物(乙二醇、丙三醇、蔗糖及葡萄糖)水溶液的摩尔渗透系数 ϕ , 并用已知质量摩尔浓度的标准氯化钠溶液及由 Herrington 和 Taylor^[7]所报导的渗透系数的平滑曲线值进行仪器校正.

实验原理及 VPO 仪操作方法见文献^[1].

2 结果与讨论

在 313, 323 和 333 K 时不同体系的水溶液的渗透系数 ϕ 与质量摩尔浓度 m 的实验值列于表 1 ~ 表 2; 其中蔗糖水溶液的浓度范围为 0.0 ~ 2.0 mol·kg⁻¹; 丙三醇及葡萄糖为 0.0 ~ 2.1 mol·kg⁻¹; 所研究的各个体系水溶液的摩尔渗透系数 ϕ 与质量摩尔浓度 m 的关系符合多项式

$$\phi = 1 + A_1 m + A_2 m^2 + A_3 m^3 + A_4 m^4 \quad (1)$$

式(1)的关系还可由图 1 ~ 图 3 中的曲线给出, 将各体系的实验点用计算机绘制在图 1 ~ 图 3 的曲线上. 由图可见, 渗透系数的实验值均能很好地符合关系式(1); 实验值与由关系式(1)计算

表 2 丙三醇、蔗糖及葡萄糖水溶液的渗透系数 Φ 与其质量摩尔浓度 m 的实验数据

Table 2 The concentration dependence of osmotic coefficients of aqueous glycerol, sucrose and glucose solution

$m/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	Φ_{313}	$10^3 S$	Φ_{323}	$10^3 S$	Φ_{333}	$10^3 S$
Glycerol						
0.0996	1.000	-0.299	1.001	-0.034	1.002	0.189
0.2089	1.001	-0.617	1.002	-0.712	1.004	-0.204
0.3237	1.004	0.510	1.005	0.231	1.006	-0.512
0.3662	1.006	-0.249	1.007	1.422	1.008	0.690
0.5077	1.007	-0.004	1.008	0.353	1.009	-0.749
0.5842	1.009	-0.677	1.010	0.144	1.011	0.069
0.6950	1.011	-1.583	1.011	0.979	1.013	0.515
0.7714	1.012	-0.073	1.013	-0.383	1.014	0.541
0.9084	1.017	-0.361	1.016	0.253	1.015	-0.049
1.0360	1.020	1.400	1.018	0.233	1.016	-0.410
1.0840	1.023	-0.299	1.019	0.513	1.017	0.090
1.2110	1.025	0.123	1.020	-0.323	1.018	-0.252
1.2900	1.028	1.083	1.021	-0.444	1.019	-0.138
1.4100	1.030	-0.034	1.023	-0.197	1.020	-0.639
1.4930	1.032	-0.219	1.025	0.495	1.022	0.160
1.5980	1.034	-1.047	1.027	0.636	1.024	0.377
1.6940	1.038	0.269	1.029	0.639	1.027	1.414
1.8690	1.043	-0.013	1.031	-2.109	1.029	-1.244
1.9670	1.046	-0.289	1.037	0.371	1.033	-0.622
2.0320	1.049	0.369	1.040	0.599	1.037	0.771
Sucrose						
0.0987	1.005	0.100	1.005	0.001	1.004	0.878
0.1975	1.009	-0.409	1.009	-0.528	1.006	-0.289
0.3050	1.013	-0.947	1.014	-0.155	1.008	-1.724
0.3931	1.019	1.513	1.019	1.239	1.012	-0.521
0.5024	1.023	1.227	1.023	0.945	1.016	0.046
0.5928	1.025	-0.307	1.025	-0.495	1.021	2.242
0.7019	1.029	-0.634	1.028	-1.553	1.023	0.906
0.8033	1.033	0.768	1.033	-0.268	1.025	-0.143
0.8985	1.037	-0.770	1.037	0.268	1.027	-0.963
1.0030	1.041	-1.317	1.041	0.472	1.031	-0.013
1.1080	1.049	1.978	1.044	-0.354	1.033	-1.036
1.2030	1.052	0.633	1.047	-0.832	1.037	0.256
1.2960	1.056	0.343	1.052	0.744	1.039	-0.378
1.3890	1.060	0.076	1.057	2.304	1.042	-0.008
1.5100	1.065	-0.319	1.058	-1.187	1.046	0.556
1.5671	1.068	0.248	1.061	-0.305	1.048	0.920
1.7103	1.072	-1.334	1.066	-0.586	1.050	-1.255
1.7791	1.076	0.348	1.069	-0.091	1.054	0.687
1.9349	1.080	0.340	1.075	0.382	1.058	-0.159
Glucose						
0.0997	1.002	0.102	1.003	0.301	1.002	0.009
0.1931	1.004	0.110	1.005	0.083	1.003	-0.198
0.2910	1.006	0.012	1.007	-0.174	1.005	0.516
0.4075	1.008	-0.552	1.009	-0.757	1.006	-0.036
0.4895	1.010	-0.335	1.011	-0.506	1.007	-0.137
0.5960	1.013	0.373	1.014	0.314	1.008	-0.576
0.7023	1.015	0.126	1.016	0.240	1.010	-0.017
0.7811	1.017	0.494	1.018	0.766	1.011	-0.088
0.8906	1.019	0.282	1.020	0.807	1.013	0.421
0.9986	1.021	0.167	1.021	-0.033	1.014	-0.054
1.1020	1.022	-0.794	1.022	-0.718	1.016	0.527
1.1770	1.024	-0.178	1.024	0.100	1.017	0.492
1.2880	1.026	-0.174	1.025	-0.602	1.018	-0.053
1.3780	1.028	0.248	1.027	0.049	1.019	-0.322
1.4870	1.030	0.372	1.028	-0.569	1.020	-0.885
1.5920	1.031	-0.414	1.030	0.314	1.022	-0.428
1.6910	1.033	0.099	1.032	0.363	1.024	0.074
1.7890	1.035	0.213	1.034	0.825	1.026	0.541
1.8970	1.037	0.303	1.035	0.040	1.028	0.780
2.0330	1.039	-0.229	1.037	-0.395	1.029	-0.567

而得结果的标准误差 S 也列于表 2 中；表 3 同时给出了所研究体系的水溶液在不同温度时由关系式 (1) 经线性拟合所得到的拟合常数 A_1, A_2, A_3, A_4 和它们的相关系数 R 。

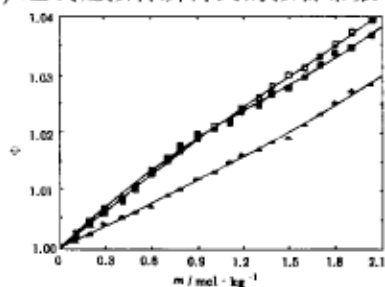


图 3 葡萄糖水溶液的摩尔渗透系数 ϕ 与其质量摩尔浓度 m 的关系曲线

Fig.3 The concentration dependence of the molal osmotic coefficients of aqueous glucose solution at 313(\square), 323(\blacksquare) and 333 K(\blacktriangle)

由以上实验结果的讨论及分析还可说明：在我们所研究的体系中乙二醇、丙三醇、蔗糖、葡萄糖水溶液的渗透系数与其溶质分子中所含羟基的数目没有直接明显的关系；目前我们仍然难以断定到底是多羟基化合物中的羟基数目还是多羟基化合物水溶液体系中其溶质分子的分子量直接影响了该体系的渗透系数，此工作有待进一步深入的研究。

表 3 由式 (1) 经线性拟合而得到的丙三醇、蔗糖及葡萄糖水溶液体系的拟合常数 A_i 和它们的相关系数 R

Table 3 The constants A_i fitted to equation(1) and their correlation coefficients R for different aqueous solution system

System	T/K	A_1	A_2	A_3	A_4	R
Glucose	313	0.02035	0.00443	-0.00504	0.00129	0.9996
	323	0.02465	0.00262	-0.00221	0.00096	0.9989
	333	0.01244	0.00195	-0.00155	0.00050	0.9986
Sucrose	313	0.05333	-0.03237	0.02967	-0.00836	0.9993
	323	0.05098	-0.01992	0.01161	-0.00240	0.9991
	333	0.03192	0.00116	-0.00321	0.00110	0.9985
Glycerol	313	0.00441	0.02872	-0.01710	0.00381	0.9987
	323	0.00953	0.02400	-0.02276	0.00657	0.9978
	333	0.02404	0.00609	-0.00426	0.00286	0.9979

参 考 文 献

- 1 David E B. *J. Phys. Chem.*, **1963**, **67**(12): 2590
- 2 Hill A V. *Proc. Roy. Soc., London, Series A*, **1935**, **9**:127
- 3 Peter Rohdewald; Gerhard Wesselmann. *J. Chem. Research(s)*, **1979**, 308
- 4 Sagert N H. *J. Chem. Eng. Data*, **1984**, **29**:423
- 5 Attwood D, Dickison N A, Mosquera V, Villar V P. *J. Phys. Chem.*, **1987**, **91**:4203
- 6 Brady A P, Huff H, McBain J W. *J. Phys. Colloid Chem.*, **1951**, **55**:304
- 7 Herrington T M, Taylor C M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1*, **1982**, **78**:3409

Determination of the Osmotic Coefficients of the Aqueous Solution of Polyhydroxylated Compound at 313, 323 and 333K

Gao Zuoning

(Department of Chemistry, Ningxia University, Yinchuan 750021)

Wen Xiaolin Sheng Weiguo Fang Jian

(Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract The determination of the osmotic coefficients of the aqueous solution of polyhydroxylated compounds such as glycol, glycerol, sucrose and glucose by Vapour Pressure Osmometry at 313, 323 and 333K was carried out over the concentration range of 0.0–2.1 mol·kg⁻¹ and 0.0–2.0 mol·kg⁻¹ respectively. By using a linear least-square fitting routine, the osmotic coefficients were fitted by a simple polynomial equation, It was found that the relation between the experimental results of molal osmotic coefficients Φ and the mass molal concentration of the solution m are in agreement with that from the polynomial fitting at different temperature. Factors which influence the osmotic coefficient such as the number of hydroxyl of polyhydroxylated compounds or the molecule weight of the solute molecules should be further studied, this work will also contribute to the studies of other thermodynamical properties of the aqueous solution of polyhydroxylated compound.

Keywords: Polyhydroxylated compound, Osmotic coefficient of aqueous solution, Vapour pressure osmometry