

А. К. ЛЯЩЕНКО

**ОБ ИЗМЕНЕНИИ ЗНАКА ТЕМПЕРАТУРНОГО КОЭФФИЦИЕНТА
РАСТВОРИМОСТИ ГАЗООБРАЗНОГО НЕОНА В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

(Представлено академиком И. В. Тананавым 26 II 1974)

Водные растворы инертных газов могут служить моделью для изучения гидрофобной гидратации в воде и растворах электролитов, не осложненной наличием полярных группировок у молекул неэлектролита. Растворение неона и гелия не связано также с разрывом водородных связей между молекулами воды или преобразованием льдоподобной структуры воды в водные постройку с пустотами большего размера, где могли бы разместиться другие молекулы неполярных газов. Одноатомные молекулы неона могут попадать в полости льдоподобной структуры воды без стерических искажений в ней (¹, ²). Исследование высаливания неона электролитами из ряда водных растворов при постоянной температуре было проведено в работах (²⁻⁵). Изучение температурной зависимости высаливания газов необходимо для термодинамических расчетов и анализа структурных изменений в растворах, однако существующие экспериментальные данные по растворимости газов в растворах электролитов при различных температурах крайне ограничены и несистематичны.

Таблица 1

Растворимость неона в водных растворах электролитов (температура опыта, 739 мм рт. ст.)

Электролит	Т-ра, °С	Конц. электролита 1М на 1000 г H ₂ O	Растворимость, см ³ /л	Электролит	Т-ра, °С	Конц. электролита 1М на 1000 г H ₂ O	Растворимость, см ³ /л
LiNO ₃	10	0(H ₂ O)	11,59	NaNO ₃	25	1,05	8,67
	15		11,44			3,10	5,41
	20		11,11			0,56	9,56
	30		10,59		1,67	7,50	
	20		9,44		CsNO ₃	20	2,72
30	1,21	8,53	0,48	9,89			
	2,40	6,56	1,15	8,34			
	1,23	8,71	0,48	9,76			
	1,80	8,16	1,10	8,65			
NaNO ₃	20	0,80	9,03	Mg(NO ₃) ₂	25	0,60	8,52
		1,25	8,06			1,50	6,15
		1,82	7,02		30	0,70	8,28
		3,10	5,33			1,45	6,36

С помощью методики, описанной в работе (⁶), была определена растворимость неона в воде и водных растворах электролитов при 10–30°С (табл. 1, рис. 1, 2). Средняя квадратичная ошибка метода измерения растворимости газа ±0,04 см³/л. Измерения велись при давлении газа и паров воды 739 мм рт. ст. Температура в термостате поддерживалась с точностью ±0,02°С. Для исследования использовались газ неон о. ч. с примесью посторонних газов 0,1%, соли квалификации х. ч. и вода — ди-

стилат. Концентрация солей в растворе после процесса дегазации и окончания опыта определялась следующим образом: KCl — титрованием Cl^- с $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и по табличным данным плотности растворов (в обоих случаях точность измерения концентрации около 2%), LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , CsNO_3 и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ по данным плотности.

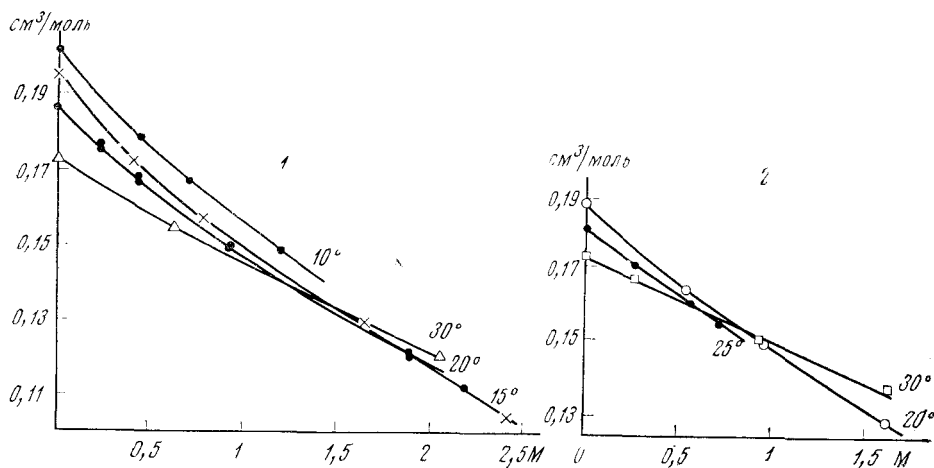


Рис. 1. Растворимость неона в водных растворах KCl (1) и KNO_3 (2) при различных температурах (см^3 газа на 1 моль раствора, 0°C , 760 мм рт. ст., здесь M —моляльность)

На рис. 2 приведены экспериментальные значения растворимости неона в воде при различных температурах. Отличие наших результатов от недавно полученных данных (7) при 10 – 20° находится внутри погрешностей эксперимента и составляет $\sim 0,5\%$, а при 30° $2,5$ – 3% . По нашим данным, в интервале температур 10 – 30° зависимость растворимости неона от температуры более линейна, так же как и по данным (8).

Результаты измерения растворимости неона в растворах электролитов показывают, что во всех изученных системах высаливание газа электролитом падает с увеличением температуры. Вследствие этого кривые зависимости растворимости газа от концентрации электролита для разных температур пересекаются. Это обнаружено для растворов LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , KCl, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Растворимость неона в насыщенном растворе CsNO_3 при 20° и растворе CsNO_3 той же концентрации при 30° практически одинакова.

Из полученных данных следует, что, в то время как в воде и разбавленных растворах электролитов растворимость неона падает с увеличением температуры (10 – 30°), в растворе, начиная с некоторой концентрации электролита, растворимость газа растет с увеличением температуры. Наблюдаются минимумы растворимости газа в растворах промежуточных концентраций. Положение минимума для различных растворов соответствует разным концентрациям электролита. Для сопоставления на рис. 2

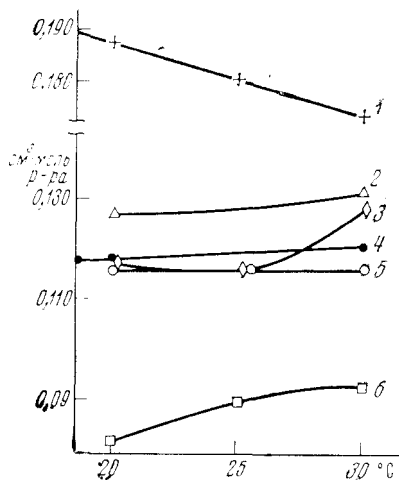


Рис. 2. Растворимость неона в воде и 2 м растворах электролитов разного состава при различных температурах: 1 — H_2O , 2 — LiNO_3 , 3 — KNO_3 , 4 — KCl, 5 — NaNO_3 , 6 — $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

приведены зависимости растворимости неона от температуры в воде и в 2 *m* растворах электролитов разного состава (по интерполированным и экстраполированным данным).

Таким образом, при изучении указанных систем обнаружено новое для простых неполярных газов явление инверсии температурного коэффициента растворимости газа неона в концентрированных растворах электролитов. Изменение знака температурного коэффициента растворимости неона при переходе от воды к концентрированному раствору может быть связано с уничтожением в растворе аномального механизма растворимости газов, характерного для воды (¹⁰, ¹¹) и ответственного за отрицательный температурный коэффициент растворимости в воде. Уменьшение высаливания других неполярных газов в растворах электролитов с увеличением температуры обнаружено в ряде исследований (⁹). Может ожидать появление обратного температурного коэффициента растворимости в концентрированных растворах электролитов для всех простых неполярных газов, так как механизмы растворимости в воде и растворах различных неполярных газов близки между собой.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 II 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. Ю. Намиот, Э. Б. Бухгалтер, ЖСХ, т. 6, 911 (1965). ² А. К. Лященко, А. Ф. Борина, ЖСХ, т. 12, 964 (1971). ³ А. Ф. Борина, А. К. Лященко, ЖФХ, т. 46, 249 (1972). ⁴ А. К. Лященко, А. Ф. Борина, ЖСХ, т. 14, 978 (1973). ⁵ А. Ф. Борина, А. К. Лященко, Л. С. Алексеева, ЖФХ, т. 47, 1748 (1973). ⁶ А. Ф. Борина, А. К. Лященко, ЖФХ, т. 45, 1316 (1971). ⁷ R. F. Weiss, J. Chem. and Eng. Data, v. 16, 235 (1971). ⁸ G. A. Krestov, K. M. Patsatsiya, Proc. I Intern. Conf. Calorimetry and Thermodynamics, Warsaw, 1969, p. 659. ⁹ А. Ю. Намиот, М. М. Бондарева, Растворимость газов в воде под давлением, 1963. ¹⁰ D. D. Eley, Trans. Farad. Soc., v. 35, 1281 (1939). ¹¹ H. Frank, M. Evans, J. Chem. Phys., v. 13, 507 (1945).