

Ю. Я. КАГАНОВИЧ и К. П. МИЩЕНКО

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ТЕПЛОТ РАСТВОРЕНИЯ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ. ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ КСІ
В РАСТВОРАХ $MgCl_2$ и $MgSO_4$ ПРИ 50 и 66°

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 3 IX 1952)

В предшествующей работе (1) авторы рассматривали связь между температурными коэффициентами теплот растворения электролитов и структурным состоянием раствора. Было отмечено, что присутствие в растворе электролита, ионы которого оказывают «разрыхляющее» действие на структуру воды, аналогично действию повышения температуры. С другой стороны, известно, что пространственно-упорядоченное расположение диполей воды возрастает в присутствии ионов с большим «обобщенным моментом» Z/r_i . Кроме того, играет роль и конфигурация иона: для стабилизации структуры воды наиболее благоприятна сферическая конфигурация (ионы типа инертных газов) (1-3).

В этой работе рассматривается влияние электролитов, повышающих упорядоченность растворителя, на температурную и концентрационную зависимость интегральных теплот растворения некоторых солей.

Литературные данные по теплотам растворения в смешанных растворах весьма немногочисленны.

Они разобраны в нашем предыдущем сообщении (1). Нам известна только работа Н. К. Воскресенской и К. С. Пономаревой (3), в которой изучались при нескольких температурах изменения теплот растворения в присутствии электролитов — стабилизаторов растворителя. При этом экзотермичность теплот растворения, как правило, уменьшалась по сравнению с экзотермичностью теплот растворения тех же объектов в чистой воде. Это уменьшение экзотермичности ΔH_m объясняется тем, что при сольватации ионов второй растворимой соли на отрыв молекул воды, необходимой для образования сольватных оболочек, затрачивается больше энергии, чем при сольватационном процессе в чистой воде.

Таким образом, можно сказать, что ионы-стабилизаторы оказывают на структуру раствора влияние, аналогичное понижению темпера-

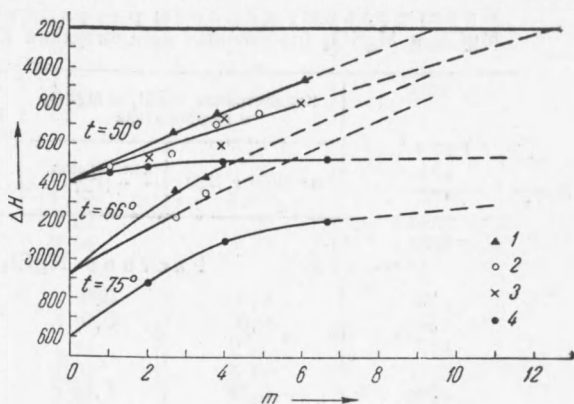


Рис. 1. Изменение теплоты растворения КСІ в зависимости от концентрации $MgSO_4$, $MgCl_2$ или LiCl в растворе. m — концентрация первой соли (соответственно, $MgSO_4$, $MgCl_2$ или LiCl) в растворителе в мол./100 мол. H_2O . 1 — КСІ в водных растворах $MgSO_4$; 2 — КСІ в водных растворах $MgCl_2$, наши данные; 3 — КСІ в водных растворах $MgCl_2$, данные Воскресенской и Пономаревой; 4 — КСІ в водных растворах LiCl. 4195 кал/моль — теплота растворения КСІ в воде при 25°

туры, причем это влияние тем больше, чем выше их концентрация в растворителе. Впервые еще в 1899 г. М. С. Вревский, исследуя теплоемкости растворов электролитов, высказал мысль, что «температура вызывает в свойствах раствора изменения того же порядка, как изменение концентрации» (4). В 1933 г. Бернал и Фоулер (5) ввели представление о «структурной температуре», относя это понятие к случаям разрыхления или упорядочения строения воды введенными в нее ионами, что приводит растворитель в состояния, отвечающие повышенным или пониженным температурам.

Из сказанного логически следует, что влияние повышения температуры может быть частично или полностью скомпенсировано присутствием в растворителе ионов, повышающих его упорядоченность.

Чтобы систематически проследить это явление, мы исследовали теплоты растворения KCl в растворах MgCl₂ и MgSO₄ при 50 и 66° и полученные результаты сопоставили с хорошо известными значениями ΔH_m хлористого калия в чистой воде при 25°. Кроме того, для полноты картины нами рассмотрены результаты измерений Н. К. Воскресенской и К. С. Пономаревой (3) по изменению теплот растворения KCl, NaCl и MnCl₂ · 4H₂O в растворах MgCl₂ и LiCl при 50 и 75° также по сравнению с теплотами растворения этих солей в чистой воде при 25°.

Таблица 1

Интегральные теплоты растворения KCl в растворах MgCl₂ и MgSO₄ (постоянная концентрация KCl 0,266 мол/1000 г H₂O)

Т-ра в °	Концентрация MgCl ₂ и MgSO ₄ в растворителе		Интегр. теплота растворения ΔH _m в отл. опытах в кал/моль	Средн. знач. ΔH _m в кал/моль
	мол/1000 г H ₂ O	мол/100 мол. H ₂ O		
Раствор MgCl ₂				
25	0,0	0,0	4195	4195
50	0,0	0,0	3413	
			3406	3408
			3405	
50	0,58	1,05	3460	3460
50	1,45	2,62	3570	3545
			3520	
50	2,11	3,81	3704	3704
50	2,71	4,89	3754	3761
			3769	
66	0,00	0,00	2920	2920
66	1,52	2,75	3220	3220
66	1,95	3,52	3340	3340
Раствор MgSO ₄				
25	0,0	0,0	4195	4195
			3413	
50	0,0	0,0	3406	3408
			3405	
50	0,58	1,05	3490	3490
50	1,50	2,70	3690	3659
			3628	
50	2,12	3,82	3734	3757
			3780	
50	3,88	6,09	3933	3933
66	0,0	0,0	2920	2920
66	1,52	2,75	3340	3365
			3390	
66	1,95	3,52	3420	3420

Наши измерения, как и ранее, проведены на усовершенствованном калориметре типа Вревского (6). Полученные результаты сведены в

табл. 1. Значение теплоты растворения KCl в воде при 25° для концентрации 0,266 мол. соли на 1000 г воды, равное +4195 кал/моль, является итогом многих измерений и предложено нами в качестве термодимического эталона (7). Данные Н. К. Воскресенской и К. С. Пономаревой (3) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Интегральные теплоты растворения KCl и NaCl в растворах MgCl₂ и LiCl при различных температурах и MnCl₂·4H₂O в растворах MgCl₂ при 50° (по данным Воскресенской и Пономаревой (3))

Растворяемая соль	Состав растворителя			Интегр. теплота растворения ΔH_m в кал/моль
	соль	конц. соли		
		мол/1000 г H ₂ O	мол/100 мол. H ₂ O	
50°				
KCl	LiCl	1,11	2,00	3490
		2,22	4,00	3505
		3,70	6,67	3531
75°				
KCl	LiCl	0,00	0,00	2609
		1,11	2,00	2893
		2,22	4,00	3105
		3,70	6,67	3191
50°				
NaCl	MgCl ₂	0,00	0,00	444
		1,11	2,00	986
		2,22	4,00	1421
		2,96	5,33	1839
75°				
NaCl	MgCl ₂	0,00	0,00	-117
		1,11	2,00	711
		2,22	4,00	1403
		2,96	5,33	1839
50°				
MnCl ₂ ·4H ₂ O	MgCl ₂	0,00	0,00	-2768
		0,72	1,30	-843
		2,22	4,00	2211
		3,33	6,00	4291

Для всех исследованных солей (KCl, NaCl и MnCl₂·4H₂O) экзотермичность теплот растворения в готовом растворе стабилизирующей соли магния или лития оказалась меньше, чем в чистой воде при той же температуре. Полученные данные изображены на рис. 1 и 2. Из рисунков видно, что более экзотермичные теплоты растворения при повышенных температурах под действием соли-стабилизатора стремятся с ростом концентрации последней достигнуть значения теплоты растворения в чистой воде при 25°. Экстраполируя кривые до пересечения с горизонтальной линией, можно найти ту концентрацию соли-стабилизатора, при которой структурное состояние растворителя при высокой температуре становится под действием ионов аналогичным состоянию воды при 25°.

Из графиков видно, что при растворении KCl в растворах MgSO₄ и MgCl₂ для «возвращения» воды к упорядоченности, нормальной для 25°, требуемая концентрация соли-стабилизатора при 50° равна или несколько выше концентрации насыщения; при 66° она значительно больше концентрации насыщения. При этом упорядочивающее действие MgSO₄

несколько больше, чем $MgCl_2$, что можно приписать большему (0,87) обобщенному моменту иона SO_4^{--} по сравнению с ионом Cl^- (0,54). Это выявляется и в теплотах гидратации (-243 ккал для SO_4^{--} и -158 ккал для двух ионов Cl^-). Влияние иона Li^+ значительно слабее, чем Mg^{++} . Так например, при растворении KCl в растворах $LiCl$ для компенсации влияния температуры при 50° концентрация $LiCl$ в растворителе стремится к бесконечно большой величине.

Характерно выявляется и природа растворяемой соли: при растворении KCl , ионы которого сами в некоторой степени разрыхляют воду, для компенсации влияния повышения температуры требуется весьма значительная концентрация соли-стабилизатора в растворителе. В случае $NaCl$ нужна значительно меньшая концентрация (см. рис. 2). Здесь сказывается природа иона Na^+ , промежуточная между типичными ионами-стабилизаторами и ионами-разрушителями (2).

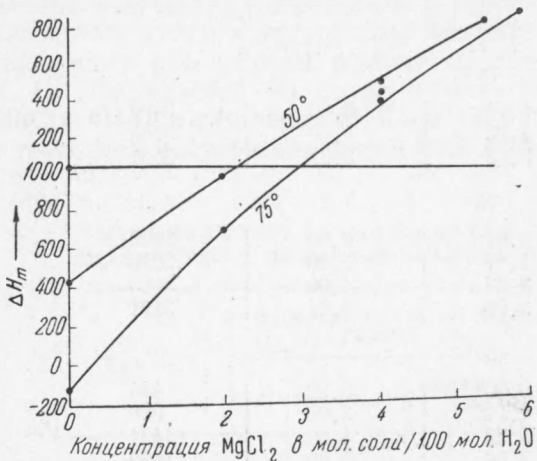


Рис. 2. Изменение теплоты растворения $NaCl$ в зависимости от концентрации $MgCl_2$ в растворе. 1044 кал/моль — теплота растворения $NaCl$ в воде при 25°

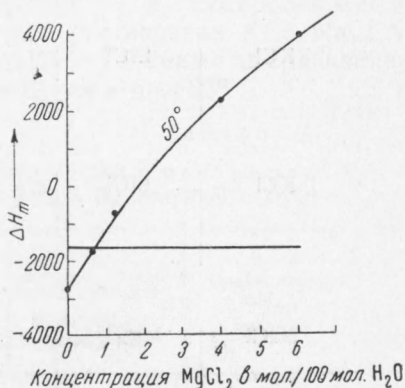


Рис. 3. Изменение теплоты растворения $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ в зависимости от концентрации $MgCl_2$ в растворе. -1730 кал/моль — теплота растворения $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ при 25°

При растворении $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, характерного представителя группы упорядочивающих воду электролитов, уже при невысоких концентрациях соли-стабилизатора в растворителе теплота растворения становится менее экзотермической при 50° , чем при 25° , и при дальнейшем увеличении концентрации $MgCl_2$ в растворителе экзотермичность ΔH_m уменьшается в несколько раз, меняя при $m = 2$ мол./100 мол. H_2O свой знак (см. рис. 3).

Выводы. Показано, что энергично сольватирующиеся ионы своим присутствием в растворителе вызывают сдвиг значений теплот растворения других солей в ту же сторону, как и понижение температуры.

Всесоюзный научно-исследовательский институт галургии

Поступило 28 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ю. Я. Каганович, К. П. Мищенко, ЖОХ, 21, 28 (1951). ² К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, в. 26, 203 (1951); Н. К. Воскресенская, Г. И. Янковская, Изв. АН СССР, № 13 (1945). ³ Н. К. Воскресенская, К. С. Пономарева, ЖФХ, 20, 433 (1946). ⁴ М. С. Вревский, ЖРХО, 31 (2), 164 (1899). ⁵ J. Bernal, R. Fowler, J. Chem. Phys., 1, 8 (1933). ⁶ Ю. Я. Каганович, ЖПХ, 22, 1279 (1949). ⁷ К. П. Мищенко, Ю. Я. Каганович, ЖПХ, 22, 1078 (1949).