

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАСЫЩЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

1. ТЕПЛОЕМКОСТИ И УПРУГОСТИ ПАРОВ СИСТЕМЫ $\text{BaCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ПРИ 25° *Е. Н. Варасова, К. П. Мищенко и О. И. Фрост*

Лаборатория основной химии ГИПХ

До сих пор теплоемкости и упругости паров водных растворов систематически изучались только для двойных систем (соль — вода). Для многокомпонентных систем имеется очень ограниченное число данных.

Так, по теплоемкостям имеется только одна недавно опубликованная работа В. И. Николаева и др.,¹ изучавших теплоемкости водных растворов хлоридов калия, натрия и магния. По изучению упругостей пара имеются работы В. Ант-Гоффа,² Поле,³ Адамса и Мерца,⁴ Палкина и Опыхтиной⁵ и Хайдукова и Линецкой⁶ также для вышеуказанных хлоридов; но полностью системы ими не изучались, а были получены лишь данные для отдельных составов.

Настоящая работа, представляющая собой изучение теплоемкостей и упругостей паров насыщенных растворов системы $\text{BaCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25° , была выделена нами в отдельное исследование из серии аналогичных работ, проводимых нами в ГИПХе, так как представляет собою ту особенность, что, во-первых, здесь мы имеем дело с двумя двухвалентными катионами, т. е. комбинацией, для которой до сих пор ни теплоемкость, ни упругость пара не изучались; во-вторых, как известно, CaCl_2 оказывает высаливающее действие на BaCl_2 из его растворов, т. е. диаграмма растворимости имеет простой вид, без точек перегиба, что заставляет ожидать плавного хода кривых изменения теплоемкости и упругости пара с концентрацией. Кроме чисто теоретического значения, полученные нами данные, в связи с проводимыми в нашем институте работами по получению BaCl_2 , несомненно могут представить и практический интерес и могут быть использованы при технологических расчетах.

Растворимость

Наше исследование было начато с изучения совместной растворимости BaCl_2 и CaCl_2 , так как для изучения теплоемкости и упругости пара насыщенных растворов необходимо знание их состава по всей шкале концентраций.

Растворимость этой системы до сих пор очень мало изучена, имеются далеко не полные данные Башилова,⁷ Заславского и Варасовой⁸.

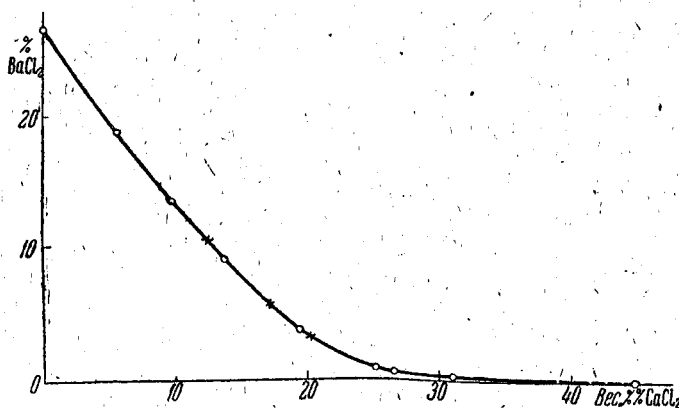
Растворимость изучалась обычным изотермическим методом. Для установления равновесия раствор вместе с твердой фазой перемешивался в стеклянных пробирках в течение 6—12 часов. Анализ полученных растворов делался на ионы Cl^- титрованием азотнокислым серебром по Фольгарду, и Ba^{2+} и Ca^{2+} по методу Фрезениуса, основанному на разделении их хлоридов вследствие различной растворимости в смеси спирта и эфира. Ba^{2+} затем определялся весовым путем в виде BaSO_4 , а Ca^{2+} — осаждением в виде CaC_2O_4 с последующим титрованием перманганатом.

Полученные данные представлены в табл. 1 и изображены на рис. 1. Растворимость чистых солей взята из таблиц Ландольта. Для сравнения приведены и известные ранее данные, которые, как видно из чертежа, хорошо ложатся на нашу кривую.

ТАБЛИЦА 1

Растворимость системы $\text{BaCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°

№ опыта	Весовые проценты			Мол. на 1000 мол. H_2O		Мол. на 1000 г H_2O		Состав твердой фазы
	BaCl_2	CaCl_2	H_2O	BaCl_2	CaCl_2	BaCl_2	CaCl_2	
1	26,90	—	73,10	31,80	—	1,77	—	} $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
2	18,81	5,60	75,59	21,50	12,01	1,19	0,67	
3	13,35	9,84	76,81	15,02	20,77	0,84	1,15	
4	8,92	13,75	77,33	9,97	28,84	0,55	1,60	
5	3,65	19,37	76,98	4,10	40,81	0,23	2,27	
6	0,92	25,25	73,83	1,08	55,46	0,06	3,08	
7	0,64	26,53	72,83	0,76	59,13	0,04	3,28	} $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
8	0,30	31,00	68,70	0,38	73,24	0,02	4,07	
9	—	44,87	55,13	—	132,00	—	7,33	

Рис. 1. Растворимость. $\times$ — данные Башилова; $\circ$ — данные наши.

Теплоемкости

Для определения теплоемкостей растворов применялся метод непосредственного нагрева Пфаундлера⁹ и Бозе,¹⁰ впоследствии усовершенствованный Вревским.¹¹ Прибор состоял из трех частей: калориметра, термостата и электрической установки. Калориметр применялся конструкции Вревского с изотермической оболочкой, температура оболочки поддерживалась постоянной с точностью $\pm 0,05^\circ$ непрерывным перекачиванием воды из термостата, с помощью турбинки. Внутри калориметра вставлялись латунный цилиндр и в него стеклянный стакан с раствором. Стеклянный стакан был закрыт эбонитовой пробкой с резиновой прокладкой. Через пробку внутрь стакана вводились: термометр Бекмана, разделенный на $0,01^\circ$, ртутный нагреватель (стеклянный капилляр, наполненный ртутью), мешалка для переме-

щивания раствора и пробирка, служащая для охлаждения раствора испарением эфира. Для получения правильных показаний термометра сверху был устроен механический „клопфер“, который во время опыта стучал по верхней части термометра. Нагревание раствора производилось пропусканием электрического тока через спираль. Сопротивление ртутной спирали подбиралось так, чтобы нагревание раствора было 1—2° за 5/мин. (схема электрического включения изображена на рис. 2). Перед началом опыта аккумулятор соединялся с движковым реостатом с сопротивлением, приблизительно равным сопротивлению спирали для выравнивания силы тока и напряжения в цепи до начала главного периода.

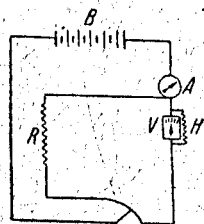


Рис. 2. Электрическая схема. H — нагреватель; R — сопротивление; A — амперметр; V — вольтметр; B — батарея.

Нагревание электрическим током служило как для определения водяного значения калориметра, так и для определения теплоемкости.

Количество тепла вычислялось из работы электрического тока по формуле:

$$Q = \frac{V \cdot A \cdot S \cdot 0,239}{\Delta t}$$

где V — напряжение в вольтах; A — сила тока в амперах; S — время в секундах; Δt — исправленное на радиацию повышение температуры; 0,239 — коэффициент для перехода от джоулей к калориям.

Напряжение измерялось вольтметром ВЭСО со шкалой в 3 V, разделенной на 75 делений, что позволяло делать отсчеты с точностью до 0,01 V; сила тока измерялась амперметром фирмы „Гартман-Браун“ со шкалой в 3 A, разделенной на 0,2". Секундомер был прикреплен к переключателю, что позволяло включать его практически одновременно с переключением тока из предварительной цепи в главную. Исправленное на радиацию значение Δt находилось графическим путем.¹²

ТАБЛИЦА 2

№ опыта	Тепловое значение системы при наполнении калориметра 200 г воды	Отклонение от среднего	Ошибка в процентах
1	233,9	—0,1	0,05
2	233,4	+0,4	0,20
3	234,1	—0,3	0,13
4	234,0	—0,2	0,10
	Средн. значение	233,8 ± 0,2	

Для характеристики точности приводим серию измерений теплового значения калориметра (табл. 2). Как видно, максимальное расхождение при общем тепловом эффекте 234 кал. не превышает 0,4 кал. Отклонение от среднего 0,2 кал., что составляет — 0,1%.

Точность измерения теплоемкостей растворов очевидно должна быть та же, что и при измерении теплового значения калориметра.

Теплоемкость растворов, определяемая так же, как и водяное значение, вычислялась по следующей формуле:

$$C_p = \left(\frac{V \cdot A \cdot S \cdot 0,239}{\Delta t} - w \right) : M,$$

где C_p — удельная теплоемкость раствора; w — водяное значение калориметра; M — число граммов раствора.

Для проверки методики и точности получаемых данных по теплоемкости были определены теплоемкости растворов KCl , ранее с большой точностью изученные Рендалл и Россини¹³ (табл. 3). Как видно из приведенных данных, разница между нашими величинами и результатами указанных авторов не превышает 0,4%.

ТАБЛИЦА 3

Процент KCl	Удельная теплоемкость (Randall a. Rossini)	Удельная теплоемкость (наши данные)
9,46	0,8830	0,8825
15,39	0,8170	0,8139

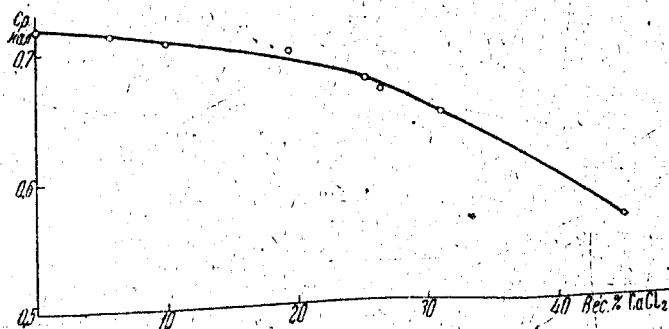


Рис. 3. Теплоемкость.

Насыщенные растворы $BaCl_2-CaCl_2$ для определения теплоемкости готовились так же, как и для изучения растворимости, и затем через ватный фильтр перекачивались в калориметрический стакан. Анализ растворов на Cl^- , Ba^{++} и Ca^{++} производился как указано выше. Данные по теплоемкостям водных растворов $BaCl_2$ и $CaCl_2$ имеются только при небольших концентрациях¹⁴ (до 1 мол. соли на 50 мол. H_2O). Полученные нами значения для насыщенных растворов хорошо ложатся на кривые, полученные экстраполяцией литературных данных до насыщения.

Полученные данные по теплоемкости системы $BaCl_2-CaCl_2-H_2O$ сведены в табл. 4 и на рис. 3.

Обсуждение отступлений теплоемкостей от аддитивных значений мы откладываем до опубликования нами данных по другим системам, когда можно будет сделать ряд сопоставлений.

Упругость паров

Для определения упругостей паров нами был избран статический метод. Измерения производились в тензиметре типа Болте,¹⁵ который применялся и совершенствовался рядом других авторов.

В стеклянный сосуд, соединенный при помощи шлифа с манометром и трубкой, ведущей к масляному насосу, помещался горячий насыщенный раствор, предварительно прокипяченный для удаления воздуха. Весь прибор помещался в водяной термостат со стенками из зеркального стекла; ртутно-толуоловый терморегулятор позволял поддерживать температуру термостата с точностью до $\pm 0,1^\circ$. Вакуум достигался масляным насосом, дающим разрежение 0,2 мм ртутного столба. Для полного удаления воздуха из раствора и со стенок сосуда откачивание обычно произ-

ТАБЛИЦА 4
Теплоемкости системы $\text{BaCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°

№	Весовые проценты			Мол. на 1000 мол. H_2O		Δt	w измер. темп. знач. системы	w средн.	C_p удельная теплоемкость
	BaCl_2	CaCl_2	H_2O	BaCl_2	CaCl_2				
1	26,95	—	73,05	31,81	—	1,320	130,8 131,5	} 131,1	0,7189
2	18,81	5,60	75,59	21,50	12,01	1,334	116,8 117,0		
3	13,35	9,84	76,81	15,02	20,77	1,682	127,3 127,9 127,2	} 127,4	0,7038
4	3,65	19,37	76,98	4,10	40,81	1,641	118,3 117,8 119,3		
5	0,92	25,25	73,83	1,08	55,46	1,677	118,3 117,9 118,1	} 118,1	0,6699
6	0,64	26,53	72,83	0,76	59,13	1,675	116,2 116,7		
7	0,30	31,00	68,70	0,38	73,24	1,683	114,3 115,9 115,5	} 115,4	0,6432
8	—	45,07	54,93	—	133,20	1,827	116,8 116,6		

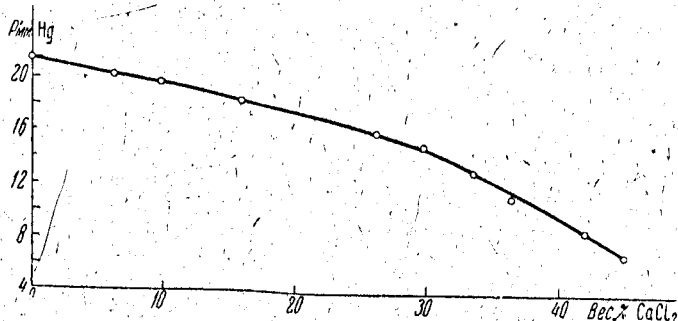


Рис. 4. Упругость пара.

водили три раза с промежутками по 10—15 мм. Растворы при этом встряхивали. Разность уровней в манометре отсчитывали при помощи катетометра с точностью до 0,2 мм. Для исключения ошибки от параллакса и влияния коэффициента преломления стекла и воды прибор устанавливался возможно близко к стеклу термостата таким образом, чтобы плоскость, проходящая через оба колена манометра, была параллельна стеклу термостата.

Равновесие считали установившимся, когда два последовательные отсчета не давали разницы, превышающей 0,2 мм (предел точности отсчетов). Для большей уверенности и точности при работе всегда загружали две параллельные пробы, причем каждый раз производили несколько отсчетов и брали среднее из них.

Для проверки пригодности приборов были проведены опыты определения упругости пара водных растворов H_2SO_4 (данные Реньо¹⁶) и насыщенных растворов $BaCl_2$ и $CaCl_2$, так как эти нужные нам данные уже имеются в литературе (Войнилович и др.).¹⁷ Как видно из табл. 5, сравнение полученных нами дан-

ТАБЛИЦА 5

	Конц. в процентах	P литерат.	P наши
H_2SO_4 . . .	47,3	7,2	6,9
H_2SO_4 . . .	49,1	6,6	6,7
$BaCl_2$. . .	насыщ. раств.	21,45	21,5
$CaCl_2$. . .		7,00	6,9

ных с литературными дало вполне удовлетворительные результаты.

Хотя растворы готовились синтетически, все же во время кипячения для удаления воздуха и во время эвакуирования происходило испарение воды, и состав их менялся. Поэтому приходилось делать анализ каждого раствора после измерения упругости пара. Анализ производился на ионы Cl^- и Ba^{++} или Ca^{++} , как описано выше, или же в некоторых случаях (отмечено в таблице *) определялся один Cl^- , а затем состав находился графически по диаграмме растворимости.

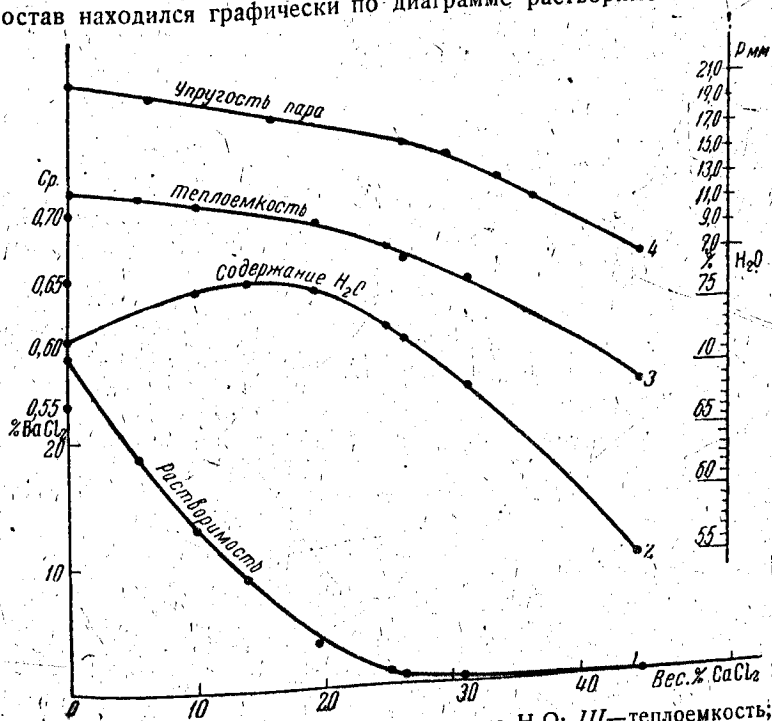


Рис. 5. I—растворимость; II—содержание H_2O ; III—теплоемкость; IV—упругость пара.

Надо отметить, что в области высоких концентраций $CaCl_2$ вследствие большой вязкости растворов приходилось производить более длительное и многократное откачивание с постоянным встряхиванием сосудов и для достижения равновесия выдерживать их в термостате дольше обычного.

Полученные данные представлены в табл. 6 и на рис. 4.

Во многих технологических процессах, где почти всегда мы имеем дело с растворами нескольких солей, знание упругостей пара является необходимым. Так

ТАБЛИЦА 6

Упругость пара системы $\text{BaCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°

№	Весовые проценты			Мол. на 1000 мол. H_2O		P экспер.	Пониж. упруг. пара раствора ΔP	P рассчит.
	BaCl_2	CaCl_2	H_2O	BaCl_2	CaCl_2			
1	26,73	—	73,27	31,56	—	21,5	2,26	21,5
2	17,95	6,25	75,80	20,49	13,38	20,3	3,46	20,58
3	13,39	9,80	76,81	15,08	20,71	19,8	3,96	20,04
4	6,75	15,90	77,35	7,55	33,37	18,6	5,16	18,97
5	0,60	26,15	73,25	0,71	57,95	16,3	6,46	16,32
6	0,40	29,70	70,90	0,49	67,99	15,3	8,46	15,06
7	0,25	33,60	66,15	0,33	82,45	13,3	10,46	13,23
8	0,20	36,40	63,40	0,27	93,19	11,5	12,26	11,88
9	Следы	41,90	58,10	Следы	117,06	8,9	14,86	18,85
10	—	44,90	55,10	—	132,27	6,9	16,86	6,90

как измерение их связано с известными трудностями и большой затратой времени, нами была произведена попытка расчета упругостей паров сложных систем из упругостей пара двойных систем (соль — вода).

Применение правила смешения к области высоких концентраций и особенно насыщенных растворов вообще мало вероятно. Для растворов нескольких солей как будто можно ожидать резких отступлений от аддитивности. Это подтверждается на примере теплот растворения и в ряде других случаев. Однако наши опыты с упругостями паров таких систем, а также и ранее опубликованные данные Хайдукова и Линецкой⁶ показывают, что в случае упругостей пара отступления вовсе не так велики, чтобы (в особенности для практических целей) отказаться от расчетов.

Хайдуков и Липецкая приходят к формулам смешения для упругости пара раствора нескольких солей излишне сложным путем. Соответствующее идеальное выражение можно получить из следующих простых соображений. Если понижения упругости пара, вызываемые каждой из солей, в ее насыщенном водном растворе аддитивны, то общее понижение раствора нескольких солей ($A, B \dots$) должно равняться сумме отдельных частных понижений. Вообразим себе раствор, насыщенный несколькими солями, где каждая соль имеет концентрацию, соответствующую ее растворимости в чистой воде при той же температуре. Тогда

$$p = p_0 - (P_0 - P_A) - (P_0 - P_B) \text{ и т. д. или } p = P_0 - \sum \Delta P_i;$$

где P — упругость пара над насыщенным раствором $A + B$, P_0 — упругость пара чистой воды при той же температуре, P_A и P_B — соответственно упругости паров над насыщенными растворами только A или только B . Если, далее, перейти к реальным растворам, то можно в первом приближении каждое частное понижение считать пропорциональным $\frac{m_i}{m_{\text{нас. } i}}$, где m_i — фактическая концентрация соли i , выраженная в молях на определенное количество воды (например 1000 мол. H_2O), а $m_{\text{нас. } i}$ — концентрация той же соли при насыщении раствора только ею, выраженная в тех же единицах. Тогда общий вид формулы будет:

$$P = P_0 - \sum \frac{m_i}{m_{\text{нас. } i}} \cdot \Delta P_i \text{ или}$$

$$P = P_0 - \frac{m_A}{m_{\text{нас. } A}} (P_0 - P_A) - \frac{m_B}{m_{\text{нас. } B}} (P_0 - P_B) \text{ и т. д.}$$

Еще раз оговариваемся, что мы вполне отдаем себе отчет в том, что, во-первых, понижение упругости пара при высоких концентрациях вообще не пропорционально концентрации; во-вторых, вместо концентраций здесь следовало бы ввести активности; в-третьих, при наличии в растворе нескольких солей должно наблюдаться их взаимное влияние, т. е. например $\Delta P_A = f(\Delta P_B)$ и т. д.

В дальнейших работах, при сопоставлении ряда систем, мы предполагаем дать более глубокий анализ наших данных. Здесь нашей задачей является показать возможность применения правила смещения к сложным системам. Нам кажется, что это может принести пользу для чисто практических расчетов. Мы приводим рассчитанные нами по вышеуказанной формуле величины упругости паров (упругость пара воды при 25° равна 23,76 мм по данным из табл. Ландольта) в табл. 5, столб. 9.

Как видно, они настолько хорошо совпадают с экспериментальными результатами, что для практических целей аддитивный расчет безусловно можно считать вполне допустимым.

В заключение нам кажется интересным сопоставить данные по растворимости с теплоемкостями и упругостями паров. Для этого все данные нанесены на одну диаграмму (рис. 5), причем по оси абсцисс отложены весовые проценты CaCl_2 , а по оси ординат соответственно: весовые проценты BaCl_2 (1); содержание воды (в весовых процентах) в насыщенных растворах (2); величины теплоемкостей (3) и упругостей паров (4). Кривые теплоемкостей и упругостей паров, идущие параллельно, симбатны также кривой 2, показывающей изменение содержания растворителя. Это вполне понятно, так как величины указанных двух свойств пропорциональны содержанию растворителя.

В экспериментальной части работы принимали участие студент Узбекского университета Н. П. Храмов и лаборантка Н. М. Хохлачева.

Резюме

1. Определена совместная растворимость в системе $\text{BaCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при 25° С изотермическим методом.
2. Изучены при 25° С теплоемкости насыщенных водных растворов $\text{BaCl}_2 - \text{CaCl}_2$ методом непосредственного электрического нагрева в калориметре типа Бозе — Вревского с изотермической оболочкой.
3. Изучены упругости паров этих же растворов статическим методом при 25° С.
4. Испробована пригодность формулы смещения для расчета упругостей паров сложных водных солевых растворов из упругостей паров бинарных растворов. Формула оказалась вполне применимой.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Николаев, А. Коган и Г. Огородников, Изв. Акад. Наук, серия хим. № 4, 193 (1936). — 2. Vant Hoff, Unters. über die Bildungsverhältn. der ozean. Salz-lager 50, 145, 250 (1912). — 3. Pohle, Mitt. Kall-Forschungsanst. 33 (1927). — 4. Adams und Merz, Ind. Eng. Chem. 21, 305 (1929). — 5. А. Палкин, М. Опытина и др., Калий, № 5—6 (1932). — 6. Н. Хайдуков и З. Линецкая, Калий, № 8 (1935) и сборник „Соли-камские карналиты“, 1936. — 7. Baschiloff, Z. ang. Ch. 41, 57 (1928). — 8. А. Заславский и Е. Варасова, Отчет ГИПХ'а № 104—35. — 9. Pfaundler, Ann. chim. Phys., 22, 48 (1871). — 10. Bose, Nachr. Götting. Ges. Abt. II, 286 (1906). — 11. Wrewsky, Z. phys. Ch. 112, 83, (1927). — 12. Lange und Mišcenko, Z. phys. Ch. 148, 171 (1930). — 13. Randall and Ros-sini, J. Am. Ch. Soc. 51, 323 (1929). — 14. Richards and Dole, J. Am. Ch. Soc. 51, 797 (1929). — 15. Bolte, Z. phys. Ch. 80, 338 (1912). — 16. L.—B. T.—17. Г. Войнилович, Л. Ахрап и Л. Май, Ж. Пр. X, 8, 589 (1935).

Поступило в Редакцию
10 декабря 1936 г.