

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ИЗОПИЕСТИЧЕСКИЙ МЕТОД, ОСНОВАННЫЙ НА МАССОПЕРЕНОСЕ АММИАКА I. АППАРАТУРА. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

В. Ю. Кондрашин

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»
Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

Аннотация. Предложен вариант изопиестического метода, в котором главным участником является аммиак. Описано аппаратное оформление метода и дана физико-химическая трактовка процессов, лежащих в его основе. Изопиестикатор сконструирован из герметично запирающегося стеклянного контейнера (0.5 – 1 л) и единственной кюветы в виде миниатюрной плоскодонной чашечки из нержавеющей стали. Для оптимального функционирования изопиестикатора объем паровой фазы необходимо уменьшить до возможного предела. Контейнер заполняли на 80–90% исследуемым водным раствором, в состав которого входит аммиак (реакционная система). Все составляющие реакционную систему вещества, кроме аммиака и воды, должны быть нелетучими. Кювету с небольшим количеством чистой воды располагали в непосредственной близости от поверхности исследуемой реакционной системы. Изопиестическое равновесие достигалось через несколько суток (как правило, от 4 до 7) и заключалось в выравнивании термодинамических активностей NH_3 в реакционной системе и в кювете. Преимущественный транспорт аммиака (а не воды) из реакционной системы в кювету обусловлен значительным различием крутизны зависимостей давления паров NH_3 и H_2O от мольной доли NH_3 в растворе: $dp_{\text{NH}_3}/dx_{\text{NH}_3} \gg |dp_{\text{H}_2\text{O}}/dx_{\text{NH}_3}|$. К примеру, для предельно разбавленного аммиачного раствора $dp_{\text{NH}_3}/dx_{\text{NH}_3} = 5.25 \cdot 10^2$ мм рт. ст., а $|dp_{\text{H}_2\text{O}}/dx_{\text{NH}_3}| \approx 24$ мм рт. ст. По мере концентрирования аммиака в кювете неравенство производных усиливается. Содержание аммиака в кювете определяли ацидиметрическим титрованием с использованием индикатора Таширо. Первую апробацию метода проводили, исследуя высаливающее влияние NaCl и Na_2SO_4 на растворимость аммиака в воде. Высаливающее влияние описывается уравнением Сеченова $\lg(C/C_0) = -kC_s$, где C_s – концентрация солевого раствора. Метод продемонстрировал хорошее подчинение растворимости аммиака C/C_0 закону Сеченова и однозначное, не зависящее от природы соли, влияние ионной силы раствора на растворимость. Коэффициент k , определяющий эффективность высаливающего влияния, равен 0.043 (моль/л) $^{-1}$ для NaCl и 0.13 (моль/л) $^{-1}$ для Na_2SO_4 . В иной записи уравнения Сеченова, $\lg(C/C_0) = -k'I$, где I – ионная сила раствора, усредненный коэффициент k' равен 0.043 (моль/л) $^{-1}$. Сделан вывод о целесообразности применения модифицированного метода к изучению реакционных систем, где реагентом является аммиак.

Ключевые слова: изопиестический метод, аппаратура, аммиак.

Классический изопиестический метод, предложенный Боусфилдом [1] и развитый впоследствии Синклером и Робинсоном [2, 3], основан на выравнивании давлений водяных паров в замкнутой изотермической системе. В такой системе (изопиестикаторе) располагают несколько открытых сосудов (бюксов) с водными растворами нелетучих веществ. Разные давления паров

воды над растворами ведут к перераспределению растворителя между бюксами. По истечении некоторого времени в системе устанавливается изопиестическое равновесие, признак которого – равенство давлений водяных паров над всеми растворами [4]. Изменение масс воды в бюксах, обнаруженное после установления равновесия, позволяет получить информацию о термодинамическом состоянии компонентов растворов.

Со временем изопиестический метод стал широко использоваться для решения многих химических и физико-химических задач [4–8].

Модифицирование изопиестического метода, предпринятое в нашей работе, вызвано, в частности, следующей причиной. Экспериментальное изучение химических равновесий в растворах требует знания равновесных концентраций реагентов и продуктов их взаимодействия. Обычно прибегают к отбору проб. Количественный анализ их состава требует «замораживания» равновесия, которого добиваются резким охлаждением реакционной смеси или применением подходящих ингибиторов химического процесса.

Такой прием оправдывает себя для медленных реакций с высокой энергией активации. Быстрые же реакции, например, реакции переноса протонов, идущие с огромными скоростями, остановить нельзя [9]. Однако изопиестический эксперимент можно поставить так, что количественному анализу будет подвергаться не собственно реакционная система, а специальный раствор, приведенный в равновесие с этой системой по одному из участников взаимодействия. Поскольку равновесие достигается при посредничестве паровой фазы, переносимое вещество должно иметь достаточно высокое давление пара. Дальнейший анализ равновесия может быть основан на стехиометрических отношениях.

В предлагаемой работе сделана попытка распространения изопиестического принципа на системы, в которых главным участником является аммиак. Как известно, аммиак – реакционноспособное вещество, активно участвующее в процессах ионного обмена, комплексообразования, окисления и др. [10]. Его взаимодействие со слабыми кислотами заканчивается неполным превращением реагентов, что исключает возникновение в реакционной системе очень малых концентраций NH_3 , не доступных для ряда методов аналитической химии. Немаловажно и то, что, обладая в водных средах выраженными основными свойствами, аммиак допускает ацидиметрическое титрование с применением цветных индикаторов [11].

В связи с вышесказанным, цель данного исследования заключалась в теоретическом обосновании варианта изопиестического метода, основа которого – массообмен аммиаком, а также в создании аппаратуры, необходимой для проведения лабораторного эксперимента.

Задачи работы состояли в:

1. Разработке аппаратурного оформления модифицированного изопиестического эксперимен-

та, который позволил бы получать воспроизводимые результаты;

2. Физико-химическом обосновании изопиестического метода, в котором главным участником выступает аммиак;

3. Апробации метода применительно к изучению влияния добавок NaCl и Na_2SO_4 на растворимость NH_3 («высаливание»).

АППАРАТУРА

Классические изопиестические исследования ведут с растворами, имеющими единственный летучий компонент – растворитель [1–8]. В предлагаемой модификации метода летучих компонентов было два: аммиак и вода. Специфика метода потребовала изменения конструкции изопиестикатора.

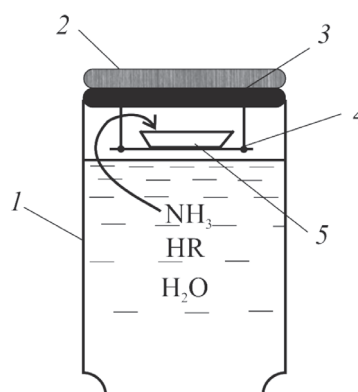


Рис. 1. Конструкция изопиестикатора для проведения исследований с участием аммиака.

Изопиестикатор содержал два раствора, разделенные паровой фазой: исследуемую реакционную систему и воду или солевой раствор в кювете (рис. 1). Основой прибора служил стеклянный контейнер 1, снабженный стальной или стеклянной крышкой 2. Для его надежного запыриания применяли вакуумную резину 3. К крышке прикрепляли миниатюрную полочку 4 для кюветы 5 с чистой водой. Дно кюветы располагали в непосредственной близости (на 3 – 4 мм) от поверхности жидкости реакционной системы. Сам контейнер на 80–90% заполняли реакционной смесью, снижая объем паровой фазы до возможного предела. Для увеличения производительности экспериментов одновременно использовали по 6–8 приборов идентичной конструкции.

Параметры изопиестикаторов: общий объем контейнера 0.5 – 1 л; диаметр кюветы 50 мм, высота 10 мм; объем жидкости в кювете – около 5 мл. Кювету изготовляли из нержавеющей стали 08X18H10T, а в отдельных случаях – из стекла или полипропилена.

Для быстрого взвешивания кюветы с жидкостью использовали электронные лабораторные весы BM154M (точность 1 мг). Концентрацию NH_3 в кювете определяли титрованием калиброванными растворами HCl или H_2SO_4 с индикатором Таширо, специально рекомендованном для титрования аммиака [11]. Градуировку пипетки Мора (на 4 мл) и микробюреток (на 1, 2 и 5 мл) контролировали по весу вылитой бидистиллированной воды. Плотность воды брали с учетом ее температуры [12]. Индикаторную ошибку титрования оценивали экспериментально, титруя аммиачные растворы точной концентрации.

Одна из главных трудностей, возникшей при разработке методики изопиестирования: в какой степени обмен водяным паром между кюветой и реакционной системой может препятствовать установлению изопиестического равновесия по аммиаку?

Исследовали перенос чистой воды между контейнером (основным резервуаром) и кюветой. Контейнер заполняли бидистиллированной водой, в кювету также наливали $(4.900 \dots 5.100) \pm 0.005$ г воды и по истечении 2–10 суток прибор вскрывали. Для предотвращения испарения воды кювету немедленно накрывали полиэтиленовой крышечкой и быстро взвешивали. По разности масс обнаружили стабильную потерю воды кюветой. Количественные показатели эксперимента таковы: при $(25.0 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ убыль H_2O в кювете составила 0.02–0.03 г за 2 суток; 0.05–0.07 г за 5 суток; 0.08–0.11 г за 10 суток испытания. Эти показатели практически не изменялись при замене стальных кювет стеклянными или полипропиленовыми.

Предполагали, что массоперенос воды вызван различием уровней ватерлиний в контейнере и в кювете [13]. Условия эксперимента изменяли, уменьшая объем воды в основном сосуде, чтобы поверхность воды в кювете оставалась на 15–30 мм выше. В другой серии экспериментов кювету помещали в специальный сосуд с открытым верхом, который позволил понизить поверхность воды в кювете на 20–50 мм относительно поверхности в контейнере. Однако такие манипуляции ни на направление, ни на скорость переноса H_2O ощутимо не повлияли. Вероятно, в данном случае уход воды из кюветы задается обще термодинамическим положением о поглощении фазы меньшего размера фазой большего размера [13, 14].

Исследование переноса воды в системе NH_3 – H_2O оказалось более информативным. Основной резервуар заполняли раствором 0,1 М NH_3 , а в

кювету наливали дозированное количество воды (около 5 г). Через несколько суток измеряли массу образовавшегося в кювете аммиачного раствора, а титрованием устанавливали его молярную концентрацию. По калибровочным данным «молярная концентрация – плотность» [15] определяли плотность аммиачного раствора. Далее вычисления шли в последовательности: плотность раствора NH_3 в кювете – объем раствора в кювете – масса NH_3 в кювете – масса H_2O в кювете – изменение массы H_2O в кювете. Обнаружено, что сорбция NH_3 водой кюветы всегда сопровождалась одновременной небольшой потерей H_2O . Основная потеря воды происходила в первые сутки эксперимента и составляла не более 0.03 г (0.6 %). По мере выравнивания концентраций аммиака переход воды замедлялся; так, за 10 суток испытания общие ее потери составили 0.070–0.085 г (1.4–1.7 %). Такая особенность исследуемой системы, а также высокая летучесть аммиака заставили использовать титриметрический, а не гравиметрический метод.

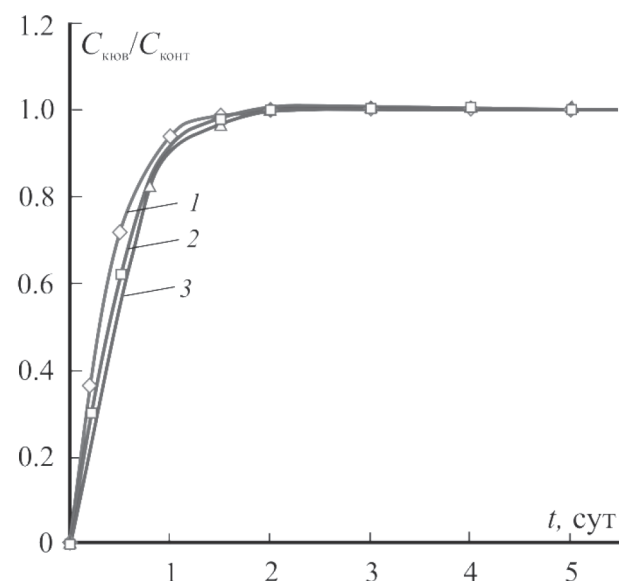


Рис. 2. Динамика сорбции аммиака водой кюветы при концентрациях NH_3 в контейнере 0.1 (1), 0.02 (2) и 0.001 М (3); 22°C .

Динамика сорбции аммиака водой кюветы показана на рис. 2 для разных его концентраций в контейнере (линии 1–3). Вне зависимости от содержания аммиака в контейнере, отношение концентрации в кювете ($C_{\text{кювет}}$) к соответствующей концентрации в контейнере ($C_{\text{конт}}$) круто возрастает в первые часы опыта и через 2–3 суток остается на уровне $1.00 \pm 0.02 \dots 1.00 \pm 0.01$. Следовательно, выравнивание концентраций NH_3 в обоих сосудах, не нарушающееся с течением времени,

позволяет использовать модифицированную методику изопиестирования для решения ряда практических задач.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДА

На рис. 3 изображена зависимость парциальных давлений паров аммиака и воды от количественного состава системы $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ [15]. При увеличении мольной доли аммиака в растворе (x_{NH_3}) его парциальное давление пара (p_{NH_3}) круто возрастает (кривая 1). Напротив, у воды в соответствующем интервале мольных долей это изменение едва заметное (кривая 2). Судя по выраженному провису кривой 1, системе $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ присущи сильные отрицательные отклонения от закона Рауля.

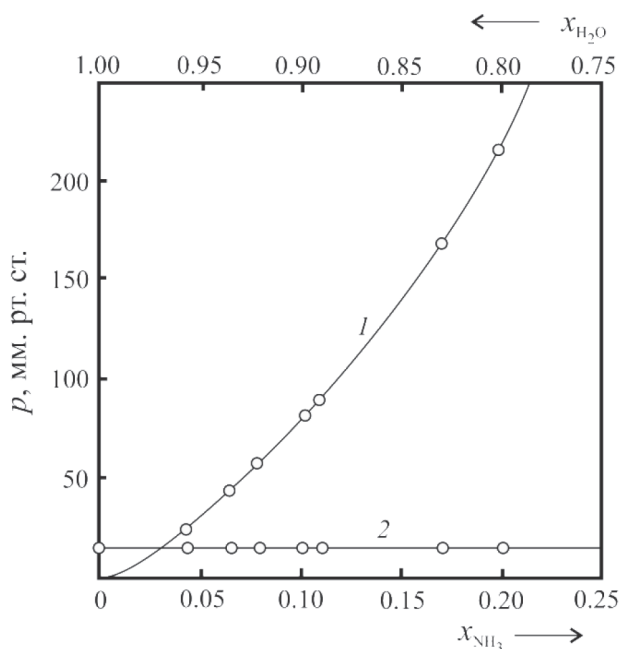


Рис. 3. Парциальные давления NH_3 (1) и H_2O (2) над водными растворами аммиака при 19.9°C (по данным [15]).

В данном случае особый интерес представляют разбавленные растворы, где мольная доля NH_3 составляет 0.002 или даже меньше. В этой области концентраций давление водяных паров ($p_{\text{H}_2\text{O}}$) заметно превалирует над давлением паров аммиака. И все же экспериментальные данные свидетельствуют, что массоперенос воды между аммиачным раствором и кюветой, заполненной чистой водой, невелик (см. ниже).

Результат объясняется характером кривых 1 и 2. При $x_{\text{NH}_3} \ll 1$ давление водяного пара практически не зависит от x_{NH_3} . Ничтожное различие $p_{\text{H}_2\text{O}}$ над разбавленным аммиачным раствором в контейнере и над чистой водой в кювете пода-

вляет массоперенос H_2O . Со временем, по мере накопления аммиака в кювете, различие становится всё меньше и меньше. Высокая же крутизна самой зависимости 1 вызывает относительно быстрый массоперенос аммиака, чем и объясняется возможность изопиестирования с его участием.

Для количественного обоснования этого вывода сравним изотермические производные $dp_{\text{NH}_3}/dx_{\text{NH}_3}$ и $|dp_{\text{H}_2\text{O}}/dx_{\text{NH}_3}|$. Чем выше их отношение, тем сильнее, при прочих равных условиях, массоперенос аммиака выражен в сравнении с переносом водяного пара. Отношение производных представляет особый интерес для предельно разбавленных растворов ($x_{\text{NH}_3} \rightarrow 0, x_{\text{H}_2\text{O}} \rightarrow 1$). Однако в справочной литературе парциальные давления аммиака над водными растворами табулированы только для высоких концентраций; например, в [15] – для $x_{\text{NH}_3} \geq 0.0441$.

Сведения о поведении функции $p_{\text{NH}_3} = f(x_{\text{NH}_3})$ при предельно малых x_{NH_3} получили следующим образом. Производную $dp_{\text{NH}_3}/dx_{\text{NH}_3}$ при $x_{\text{NH}_3} \rightarrow 0$ приравняли константе K_H , фигурирующей в законе Генри [16]: $dp_{\text{NH}_3}/dx_{\text{NH}_3} = K_H$. По данным [17, 18], $K_H = 5.25 \cdot 10^2$ мм рт. ст. Величину аналогичной производной для водяного пара оценили по точкам кривой 2 на рис. 3: $|dp_{\text{H}_2\text{O}}/dx_{\text{NH}_3}| \approx 24$ мм рт. ст. Таким образом, для предельно разбавленных аммиачных растворов отношение наклонов достигает 22, что обеспечивает преимущественный массообмен не водяным паром, а аммиаком.

С учетом $K_H = 5.25 \cdot 10^2$ мм рт. ст. и данных [15] подобрана эмпирическая формула зависимости парциального давления NH_3 от его мольной доли в растворе:

$$p_{\text{NH}_3} = 5.25 \cdot 10^2 x_{\text{NH}_3} + 2.12 \cdot 10^3 x_{\text{NH}_3}^2.$$

Она выполняется в интервале x_{NH_3} от 0 до 0.12. Дифференцируя эту функцию по x_{NH_3} и подставляя в полученное выражение мольные доли, равные, к примеру, 0.05, 0.08 и 0.12, получим отношение наклонов 31, 36 и 43, соответственно. Таким образом, с накоплением аммиака в кювете создаются всё более благоприятные условия для преимущественного массопереноса NH_3 .

Следует заметить, что проведение изопиестического эксперимента возможно только в том случае, если все вещества, составляющие реакционную систему, кроме аммиака и воды, нелетучие (например, реагент HR в контейнере на рис. 1).

Хотя отношение наклонов кривых 1 и 2 на рис. 3 всегда остается достаточно высоким, при использовании очень разбавленных растворов (~ 0.001 М NH_3) абсолютная скорость массопереноса газообразного аммиака может оказаться не-

значительной, так что для достижения изопиестического равновесия потребуются продолжительный эксперимент (7–10 суток). Изопиестический опыт можно ускорить, оказывая «содействие» процессу переноса. Например, предварительное введение в кювету добавки NH_3 , концентрация которой близка к изопиестически равновесной, позволит сократить время эксперимента.

ИЗУЧЕНИЕ ВЫСАЛИВАЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ NaCl И Na_2SO_4

Необходимое для апробации метода давление аммиака создавали раствором 0.2 М NH_3 , которым заполняли контейнер. В кювету наливали 5 мл раствора соли, концентрацию которой меняли в широких пределах. По истечении 3 суток в кювете измеряли концентрацию аммиака. Используемые соли – NaCl и Na_2SO_4 – не гидролизуются, не образуют устойчивых соединений с аммиаком и поэтому титрованию не мешают.

В согласии с формулой Сеченова [19], $\lg(C/C_0) = -kC_s$, где C и C_0 – растворимости NH_3 в солевых растворах и в чистой воде, C_s – концентрация соли, рис. 4, *a* демонстрирует пропорциональность величин $\lg(C/C_0)$ и C_s . Коэффициент k , характеризующий эффективность высаливающего влияния, равен 0.043 и 0.13 (моль/л)⁻¹ для NaCl и Na_2SO_4 , соответственно. Эффективности «высаливания» сглаживаются, если эти зависимости представить в виде функции ионной силы растворов $I = 0.5\sum z_i^2 C_i$ [20]. В координатах $\lg(C/C_0)$ и I усредненная прямая приобретает наклон –0.043 (моль/л)⁻¹ (рис. 4, *б*).

Отметим, что рис. 4, *б* определяет еще и ту поправку, которую приходится вводить в p_{NH_3} для учета ионной силы реакционной системы.

Таким образом, результаты эксперимента дают основания полагать, что модифицированный изопиестический метод может быть использован для изучения более сложных равновесий, в которых участвует аммиак.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложена модификация изопиестического метода, главная особенность которой заключается в том, что изопиестическое равновесие достигается в результате массопереноса аммиака из реакционной системы в кювету с водой. Массоперенос воды непредставителен и на установлении изопиестического равновесия практически не сказывается.

2. Обоснование модифицированного метода заключается в значительном различии изотермических производных,

$$\frac{dp_{\text{NH}_3}}{dx_{\text{NH}_3}} \gg \left| \frac{dp_{\text{H}_2\text{O}}}{dx_{\text{NH}_3}} \right|,$$

что благоприятствует преимущественному массопереносу аммиака.

3. Апробация модифицированного метода, состоящая в наблюдении высаливающего влияния NaCl и Na_2SO_4 на растворимость аммиака, показала хорошее согласие с формулой Сеченова, что дает основания к его применению для изучения более сложных физико-химических систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bousfield W.R. // Trans. Faraday Soc. 1918. Vol. 13. P. 401-413.
2. Sinclair D.A. // J. Phys. Chem. 1933. Vol. 37. № 4. P. 495-504.

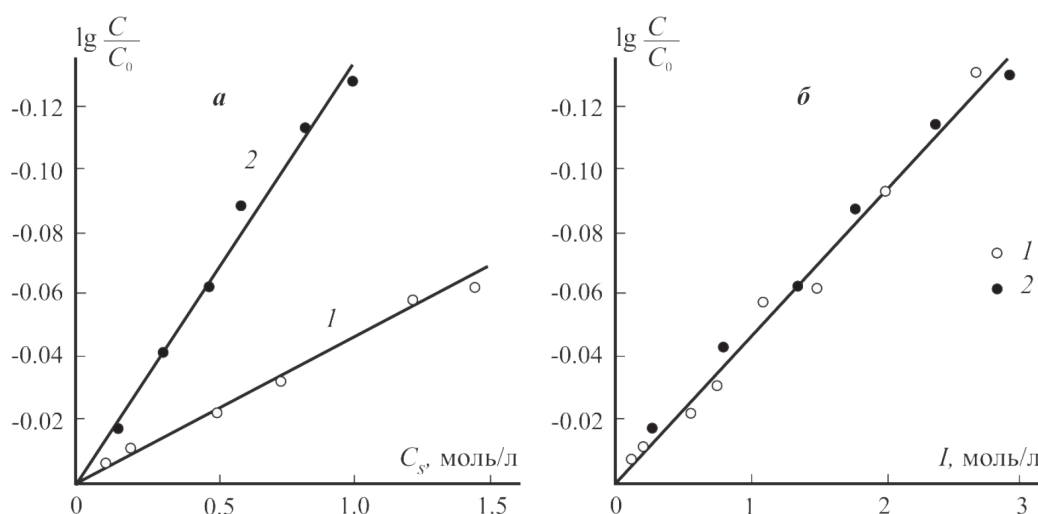


Рис. 4. Высаливающее влияние NaCl (1) и Na_2SO_4 (2) как функция концентрации соли (*a*) и как функция ионной силы раствора (*б*) при 22°C.

3. Robinson R.A., Sinclair D.A. // J. Am. Chem. Soc. 1934. Vol. 56. № 9. P. 1830-1835.
4. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов. Москва, Издательство иностранной литературы, 1952, 628 с.
5. Макаров Л.Л., Евстропьев К.К., Власов Ю.Г. // Журнал физической химии. 1958. Т. 32. № 7. С. 1618-1621.
6. Rard J.A. // J. Solution Chem. 1985. Vol. 14. № 7. P. 457-471.
7. Rard J.A. // J. Solution Chem. 2019. Vol. 48. № 3. P. 271-282.
8. Tereshchenko A.G. // J. Solution Chem. 2019. Vol. 48. № 3. P. 283-295.
9. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. Москва, Экзамен, 2006, 415 с.
10. Реми Г. Курс неорганической химии. Москва, Издательство иностранной литературы, 1963, т. 1, 922 с.
11. Отто М. Современные методы аналитической химии. Москва, Техносфера, 2004, т. 2, 288 с.
12. Физические величины. Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Москва, Энергоатомиздат, 1991, с. 124.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Москва, Физматлит, 2002, ч. 1, 616 с.
14. Базаров И.П. Термодинамика. Москва, Высшая школа, 1983, 344 с.
15. Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. Под ред. С.А. Симановой. Санкт-Петербург, АНО НПО Профессионал, 2004, 998 с.
16. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. Москва, Мир, 2007, ч. 1, 496 с.
17. Sander R. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. 107 p. URL: http://satellite.mpic.de/henry_data/henry-3.0.pdf (дата обращения 08.04.1999).
18. Троценко А.В., Валякина А.В. // Технические газы. 2010. № 3. С. 56-60.
19. Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н. [и др.]. Курс физической химии. Москва, Химия, 1970, 592 с.
20. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. Москва, Мир, 1977, 464 с.

*Воронежский государственный университет,
Кондрашин В. Ю., доцент кафедры физической
химии, кандидат химических наук
e-mail: volchovlad@yandex.ru*

*Voronezh State University
Kondrashin V. Y., PhD., Associate Professor of
the Department of Physical Chemistry
e-mail: volchovlad@yandex.ru*

MODIFIED ISOPIESTIC METHOD, BASED ON THE MASS TRANSFER OF AMMONIA I. EQUIPMENT. PHYSICO-CHEMICAL FUNDAMENTALS

V. Yu. Kondrashin

Voronezh State University

Abstract. A variant of the isopiestic method is proposed, in which ammonia is the main participant. The hardware design of the method is described and the physicochemical interpretation of the processes underlying it is given. The isopiesticator is constructed from a hermetically sealed glass container (0.5 – 1 L) and a single cuvette in the form of a miniature flat-bottomed stainless steel cup. For optimal functioning of the isopiesticator, the volume of the vapor phase must be reduced to the possible limit. The container was filled with 80-90% of the investigated aqueous solution, which includes ammonia (reaction system). All components of the reaction system of the substance, except ammonia and water, must be non-volatile. A cuvette with a small amount of pure water was placed in close proximity to the surface of the reaction system under study. The isopiestic equilibrium was reached after a few days (usually from 4 to 7) and consisted in the equalization of the thermodynamic activities of NH_3 in the reaction system and in the cuvette. The predominant transport of ammonia (and not water) from the reaction system to the cuvette is due to a significant difference in the steepness of the dependences of the vapor pressure of NH_3 and H_2O on the molar fraction of NH_3 in solution: $dp_{\text{NH}_3}/dx_{\text{NH}_3} \gg |dp_{\text{H}_2\text{O}}/dx_{\text{NH}_3}|$. For example, for extremely dilute ammonia solution $dp_{\text{NH}_3}/dx_{\text{NH}_3} = 5.25 \cdot 10^2 \text{ mm}$

Hg, a $|dp_{\text{H}_2\text{O}}/dx_{\text{NH}_3}| \approx 24$ mm Hg. As ammonia is concentrated in the cuvette, the inequality of derivatives increases. The ammonia content in the cuvette was determined by acidimetric titration using the Tashiro indicator. The first approbation of the method was carried out by investigating the salting effect of NaCl and Na_2SO_4 on the solubility of ammonia in water. The salting effect is described by the Sechenov equation $\lg(C/C_0) = -kC_s$, where C_s is the concentration of the salt solution. The method demonstrated a good subordination of the solubility of ammonia C/C_0 to Sechenov's law and an unambiguous effect of the ionic strength of the solution on solubility independent of the nature of the salt. The coefficient k , which determines the effectiveness of the salting effect, is 0.043 (mol/L) $^{-1}$ for NaCl and 0.13 (mol/L) $^{-1}$ for Na_2SO_4 . In another notation of the Sechenov equation, $\lg(C/C_0) = -k'I$, where I is the ionic strength of the solution, the average coefficient k' is 0.043 (mol/L) $^{-1}$. The conclusion is made about the expediency of applying the modified method to the study of reaction systems where ammonia is the reagent.

Keywords: isopiestic method, equipment, ammonia

REFERENCES

1. Bousfield W.R., Trans. Faraday Soc., 1918, Vol. 13, pp. 401-413. DOI: <https://doi.org/10.1039/TF9181300401>
2. Sinclair D.A., J. Phys. Chem., 1933, Vol. 37, No. 4, pp. 495-504. DOI: <https://doi.org/10.1021/j150346a011>
3. Robinson R.A., Sinclair D.A., J. Am. Chem. Soc., 1934, Vol. 56, No. 9, pp. 1830-1835. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja01324a003>
4. Kharned G., Ouen B. Fizicheskaya khimiya rastvorov elektrolitov. Moscow, Izdatel'stvo inostrannoi literatury, 1952, 628 p.
5. Makarov L.L., Evstrop'ev K.K., Vlasov Yu.G. J. of Physical Chemistry, 1958, Vol. 32, No. 7, pp. 1618-1621.
6. Rard J.A., J. Solution Chem., 1985, Vol. 14, No. 7, pp. 457-471. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00646978>
7. Rard J.A., J. Solution Chem., 2019, Vol. 48, No. 3, pp. 271-282. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10953-019-00848-4>
8. Tereshchenko A.G., J. Solution Chem., 2019, Vol. 48, No. 3, pp. 283-295. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10953-018-0759-3>
9. Romanovskii B.V. Osnovy khimicheskoi kinetiki. Moscow, Ekzamen Publ., 2006, 415 p.
10. Remi G. Kurs neorganicheskoi khimii. Moscow, Izdatel'stvo inostrannoi literatury, 1963, Vol. 1, 922 p.
11. Otto M. Sovremennye metody analiticheskoi khimii. Moscow, Tekhnosfera Publ., 2004, Vol. 2, 288 p.
12. Fizicheskie velichiny. Spravochnik. Pod red. I.S. Grigor'eva, E.Z. Meilikhova. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1991, P. 124.
13. Landau L.D., Lifshits E.M. Statisticheskaya fizika. Moscow, Fizmatlit Publ., 2002, pt. 1, 616 p.
14. Bazarov I.P. Termodinamika. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1983, 344 p.
15. Novyi spravochnik khimika i tekhnologa. Khimicheskoe ravnovesie. Svoistva rastvorov. Pod red. S.A. Simanovoi. Saint Petersburg, ANO NPO Professional, 2004, 998 p.
16. Etkins P., de Paula Dzh. Fizicheskaya khimiya. Moscow, Mir Publ., 2007, pt. 1, 496 p.
17. Sander R. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry. 1999. 107 p. Available at: http://satellite.mpic.de/henry_data/henry-3.0.pdf (accessed 08.04.1999).
18. Trotsenko A.V., Valyakina A.V. Tekhnicheskie gazy, 2010, No. 3, P. 56-60.
19. Gerasimov Ya.I., Dreving V.P., Eremin E.N. [i dr.]. Kurs fizicheskoi khimii. Moscow, Khimiya Publ., 1970, 592 p.
20. N'yumen Dzh. Elektrokhimicheskie sistemy. Moscow, Mir Publ., 1977, 464 p.