

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ЭФИРНЫХ РАСТВОРОВ

VI. СИСТЕМА: ТРЕХХЛОРИСТАЯ СУРЬМА — ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР

М. Усанович и Ф. Терпугов

Лаборатория физической химии Сибирского Физико-Технического Ин-та

§ 1. Очистка препаратов

Эфир сушился, как и прежде, над CaCl_2 и металлическим Na, перегонялся над Na и запаивался. Хлористая сурьма подвергалась ретортной перегонке, а затем вымораживалась в запаянных ампулах по способу, предложенному одним из нас.¹ Собственная удельная электропроводность расплавленной SbCl_3 , измеренная немедленно после получения препарата, $\kappa_{75} = 0,5 \cdot 10^{-6}$; со временем эта величина быстро возрастает, почему измерения пришлось произвести с препаратом, собственная электропроводность которого была $16 \cdot 10^{-6}$.² Плотников и Кудра,³ подвергая SbCl_3 возгонке по способу Генсгена,⁴ получили препарат, электропроводность которого была $4,1 \cdot 10^{-6}$; мы сочли, однако, возможным удовлетвориться указанной величиной.

§ 2. Удельная электропроводность

Для измерений электропроводности нами была несколько изменена форма сосуда (рис. 1). Расширение в середине сосуда облегчает перемешивание раствора при последовательном прибавлении одного из компонентов, а высокое горлышко предохраняет при этом от попадания раствора на шлиф.⁶

Большая часть измерений произведена при 18° , но растворы, в которых концентрация SbCl_3 превышала 92 весовых процента, при 18° кристаллизовались; вследствие этого для таких растворов измерения были произведены при более высоких температурах и полученные результаты были экстраполированы на 18° . Таким образом удалось возможным довести кривую электропроводности до 100% SbCl_3 (рис. 2); экстраполированная часть кривой изображена пунктиром.

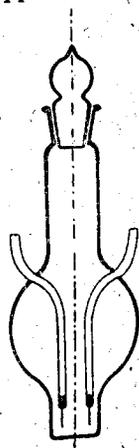


Рис. 1.

¹ Zts. phys. Chem. 124, 427 (1920); Ж. Р. Х. О. 59, 14 (1927).

² Клеменсевич (Bull. Ac. Sc. de Cracovie, 1908, срв. Walden. Leitvermögen der Lösungen, 1924, 2, 290) также наблюдал быстрое увеличение собственной электропроводности SbCl_3 от $\kappa_{100} = 0,84 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-6}$.

³ Zts. phys. Chem. A 145, 265 (1929); Ж. Р. Х. О. 62, 365 (1930).

⁴ Hensgen. Rec. Trav. Chim. Pays. Bas 9, 301 (1890); Cbl. 1891, I, 859.

⁵ Вальден (Zts. anorg. Chem. 25, 209 (1900)) произвел свои измерения с препаратом, собственная электропроводность которого была не ниже $1 \cdot 10^{-4}$.

⁶ Вальден и Улих (Zts. phys. Chem. 114, 275, 1925) для перемешивания раствора переворачивали сконструированный ими прибор; мы считаем крайне нежелательным смачивание шлифа раствором.

Кривая проходит через крутой максимум при концентрации около 95% SbCl_3 ; в остальной части кривая идет плавно, обнаруживая лишь незначительный перегиб между 85% и 91% SbCl_3 .¹ Если концентрацию SbCl_3 выразить не в весовых, а в молекулярных процентах, перегиб становится более отчетливым (рис. 3). Цифровые данные приводим в табл. 1.

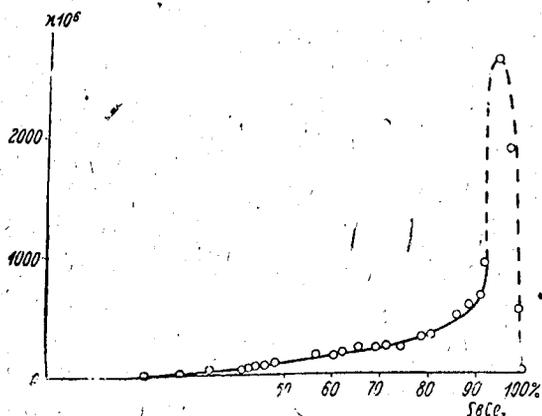


Рис. 2.

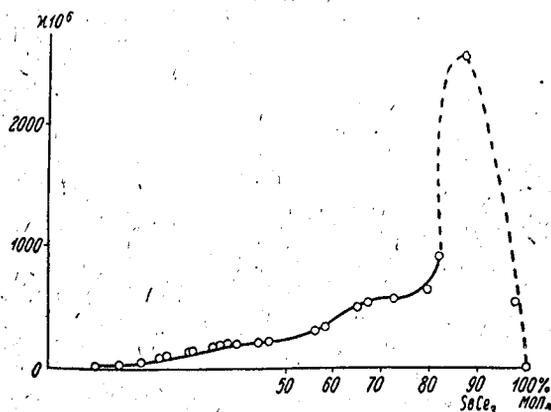


Рис. 3.

§ 3. Зависимость электропроводности от температуры

Электропроводность наших растворов с повышением температуры увеличивается. На рис. 4 изображена зависимость электропроводности от температуры для растворов различных концентраций. Температурные кривые имеют вид прямолинейных отрезков, аналогично кривым, полученным одним из нас для системы $\text{AsBr}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Линейная зависимость электропроводности от температуры позволила вычислить с достаточным приближением температурные коэффициенты по формуле

$$\alpha = \frac{\gamma_t - \gamma_{20}}{\gamma_{20}(t - 20)}$$

Результаты измерений электропроводности при различных температурах и вычисленные коэффициенты приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 1

Вес. % SbCl_3	Мол. % SbCl_3	$\kappa \cdot 10^6$	Вес. % SbCl_3	Мол. % SbCl_3	$\kappa \cdot 10^6$
21,66	8,29	5,6	65,60	38,17	210,9
27,91	10,95	7,1	69,27	43,81	207,0
33,94	14,34	30,9	72,30	45,85	226,9
41,37	18,91	47,7	78,42	55,43	308,0
42,66	19,02	47,2	85,35	64,84	487,8
43,89	20,27	71,9	88,43	72,19	580,0
45,93	21,62	70,8	90,94	78,96	645,1
47,88	22,92	93,4	91,83	81,43	926,9
48,76	23,65	90,7	94,97	86,81	2600,0
56,53	29,61	133,9	97,07	93,02	1870,0
56,60	30,20	150,3	99,00	97,16	570,0
62,26	34,86	185,8	100,00	100,00	16,2

¹ Такой же перегиб заметен и на ранее полученных кривых удельной электропроводности в системах $\text{AsBr}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ и $\text{AsCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

ТАБЛИЦА 2

Мол. % SbCl ₃	t°	κ · 10 ⁶	α	Мол. % SbCl ₃	t°	κ · 10 ⁶	α
12,41%	-20,0	9,6	0,0067	57,39%	0,0	129	0,0417
	0,0	11,9			10,0	198	
	+18,0	13,3			20,0	295	
	33,0	14,5			30,0	334	
31,60%	18,1	72,5	0,0282	68,46%	40,0	570	0,0435
	20,0	83,2			50,0	720	
	28,3	96,1			0,0	235	
	33,2	103,0			24,3	607	
33,35%	38,5	111,0	0,0282	86,81%	41,0	1380	0,0319
	0,0	57,4			60,0	2090	
	10,0	71,9			22,0	2830	
	20,0	80,5			31,7	3980	
37,41%	30,0	100,5	0,0315	93,02%	40,0	4420	0,0244
	40,0	116,0			46,0	5020	
	0,0	156,0			38,5	2730	
	10,0	197,0			0,0	3400	
	20,0	248,0			63,5	3900	
	30,0	296,0			70,0	4250	
	40,0	348,0					
	50,0	389,0					

Зависимость температурного коэффициента от концентрации выражается плавной кривой (рис. 5), проходящей через максимум при концентрации 67 молекулярных процентов SbCl₃.

Рис. 6 изображает данные, приведенные в табл. 2, в виде ряда изотерм удельной электропроводности (для темп. 0°, 10°, 20°, 30°, 40° и 50°). Характер кривых претерпевает изменение с температурой: максимум сдвигается с повышением температуры в сторону меньших концентраций; перегиб, отмеченный на кривой (рис. 3), с повышением температуры становится более заметным, с понижением же температуры исчезает; при низких температурах (изотерма 0°) на кривой появляется размытый минимум.

§ 4. Электролиз

Потенциал разложения был измерен для раствора, содержавшего 81% SbCl₃ в сосуде с платиновыми электродами. Величина потенциала разложения оказалась равной 0,97 вольт. Вычисление по формуле Томсона дает 1,32 вольт.

Результаты измерений потенциала разложения изображены на рис. 7.

Для электролиза применялись электроды из серебряной проволоки. Сурьма выделялась на катоде в виде черни, хлор давал на аноде хлористое серебро. Количество электричества измерялось при помощи серебряного вольтметра. Расчеты велись на Sb⁺⁺⁺. Количество выделившейся при электролизе сурьмы отвечает закону Фарадея:

	Вычислено	Найдено
I	0,0057 г Sb	0,0056 г Sb
II	0,0136 г Sb	0,0136 г Sb

§ 5. Молекулярная электропроводность

Молекулярная электропроводность была, как и в предыдущих работах, рассчитана как в том предположении, что электролитом является SbCl₃, так и в предположении, что электролитом в нашей системе является

(C₂H₅)₂O. Результаты вычислений приведены в табл. 3 и изображены графически на рис. 8 и 9.

ТАБЛИЦА 3

p	V	$\mu \cdot 10^3$	d	p_1	V_1	$\mu_1 \cdot 10^3$
100,00	0,073	1	2,93	—	—	—
99,00	0,076	43	2,84	1,00	2,606	1451
97,07	0,080	149	2,76	2,93	1,052	2154
94,07	0,088	228	2,56	5,03	0,575	1494
91,83	0,097	89	2,40	8,17	0,424	383
90,94	0,105	68	2,29	9,06	0,357	230
88,43	0,112	64	2,20	11,57	0,291	169
85,35	0,128	62	2,09	14,65	0,236	115
78,42	0,158	48	1,84	21,58	0,186	57
72,30	0,188	43	1,68	27,70	0,159	36
69,27	0,206	43	1,60	30,73	0,154	31
65,60	0,231	49	1,51	34,40	0,143	30
62,26	0,256	48	1,43	37,74	0,137	26
56,60	0,308	46	1,31	43,40	0,133	20
56,53	0,309	41	1,31	43,47	0,130	17
48,76	0,397	36	1,18	51,24	0,123	11
47,88	0,407	38	1,17	52,12	0,121	11
45,93	0,435	31	1,14	54,07	0,120	9
43,89	0,468	27	1,11	56,11	0,119	9
42,66	0,490	23	1,09	57,34	0,119	6
41,37	0,506	24	1,07	58,63	0,118	6
33,94	0,675	21	1,00	66,06	0,113	3
27,91	0,912	6	0,92	72,09	0,112	1
21,66	1,195	7	0,88	78,34	0,108	1

Обозначения в табл. 3 следующие: p — весовой процент SbCl₃, V — разведение в литрах, μ — молекулярная электропроводность; p_1 , V_1 и μ_1 — те же величины для (C₂H₅)₂O; d — плотность.

Кривая (рис. 8), выражающая зависимость молекулярной электропроводности SbCl₃ от разведения, образует при наименьших разведениях очень крутой максимум, затем проходит через минимум и второй (пологий) максимум, после чего с дальнейшим разведением падает. Кривая эта похожа на кривые молекулярной электропроводности AsCl₃ и AsBr₃ в эфире. Обращенная кривая, изображенная на рис. 9, с разведением непрерывно возрастает и также напоминает своим ходом обращенные кривые прежних работ, отличаясь от них тем, что при наибольшем достигнутом разведении ($V_1 = 2,5$) кривая загибается к оси разведений; по всей вероятности, это объясняется тем, что последние точки на изотерме удельной электропроводности для 18° получены путем экстраполяции, что, конечно, является источником некоторой погрешности.

§ 6. Обсуждение результатов

Возникновение электропроводности в эфирных растворах мы приписываем образованию между эфиром и вторым компонентом проводящих соединений оксониевого типа.¹

О взаимоотношениях между компонентами системы SbCl₃ — (C₂H₅)₂O известны следующие данные: Рауль² и Леспио³ определяли эбулископически молекулярный вес SbCl₃ в эфирных растворах и нашли его нормальным или даже, по данным Леспио, несколько повышенным. Эти

¹ М. Усанович. Ж. О. Х. 2 (1932).

² Raoult. Zts. phys. Chem. 2, 353 (1888).

³ Lespiau. C. R. 125, 1095 (1897).

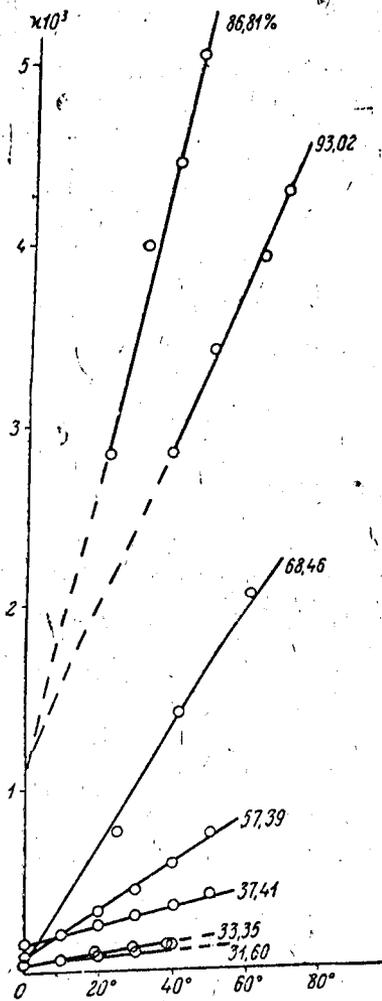


Рис. 4.

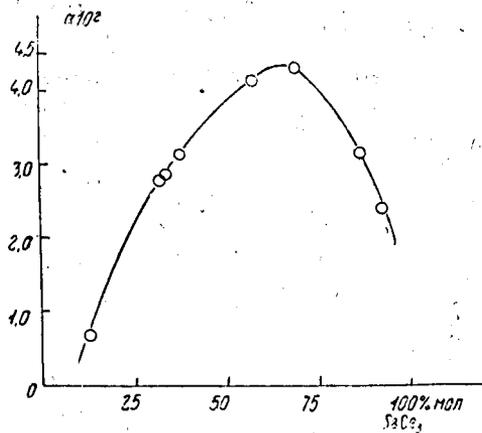


Рис. 5.

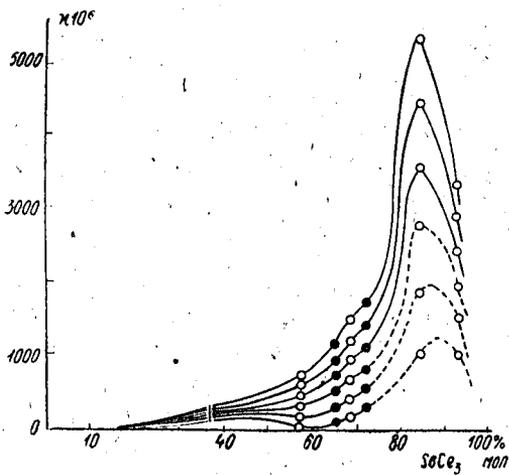


Рис. 6.

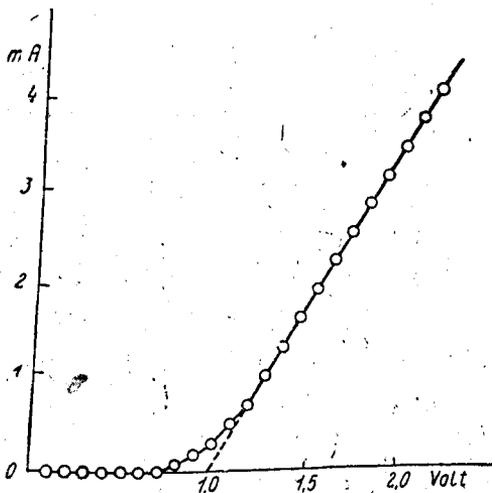


Рис. 7.

эбулиоскопические определения показывают, что электролитом не являются мономерные молекулы хлористой сурьмы, а либо ассоциированные молекулы ее, либо же комплексное соединение этих ассоциированных молекул с эфиром.

На существование соединения хлористой сурьмы с эфиром указывает, если не считать с сомнительными данными Никлеса,¹ работа Н. С. Курнакова,² изучившего внутреннее трение в системе $\text{SbCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Состав соединения, по Курнакову, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 2\text{SbCl}_3$.

Обращаясь к нашим данным, мы видим, что на кривой удельной электропроводности составу $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 2\text{SbCl}_3$ отвечает перегиб (рис. 3). Это является, на наш взгляд, некоторым указанием на наличие соединения между компонентами системы. Наиболее убе-

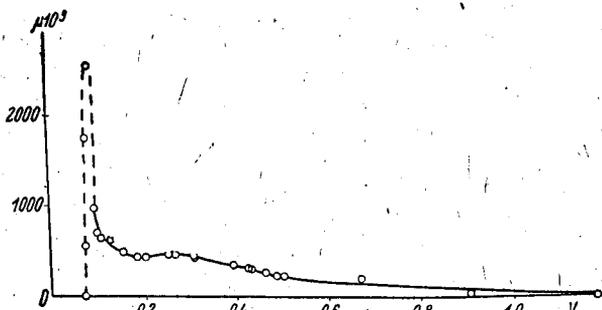


Рис. 8.

дительным доказательством образования соединения $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 2\text{SbCl}_3$ служит кривая (рис. 5), выражающая зависимость температурного коэффициента электропроводности от концентрации раствора; эта кривая проходит через максимум, которому на оси концентраций точно отвечает состав $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 2\text{SbCl}_3$. Максимальное значение температурного коэффициента электропроводности раствора, состав которого отвечает стехиометрическому отношению между компонентами, наблюдалось Н. А. Трифоновым³ для системы пиперидин — аллиловое горчичное масло, Н. К. Воскресенской⁴ для систем метиланилин — аллиловое горчичное масло и этиланилин — аллиловое горчичное масло.

Далее, изотерма удельной электропроводности для 0° (рис. 6) обнаруживает минимум; из рассмотрения изотерм становится очевидным, что с дальнейшим понижением температуры на кривых удельной электропроводности появился бы резкий минимум при соотношении между компонентами 1:2; таким образом с понижением температуры кривые удельной электропроводности стремятся принять форму, аналогичную кривым, полученным Н. А. Трифоновым⁶ и его учениками для ряда систем, заведомо образующих устойчивое соединение между компонентами. Совокупность всех этих данных дает нам право считать вполне доказанным суще-

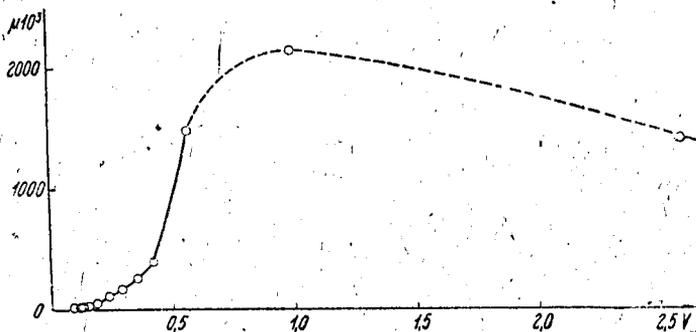


Рис. 9.

существования соединения $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 2\text{SbCl}_3$.

¹ Nicklès, C. R. 52, 396 (1861).

² Zts. anorg. Chem. 135, 81 (1924).

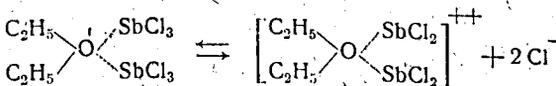
³ Известия Пермского Биологич. Научн.-Исслед. Инст. 7, 343 (1931).

⁴ Изв. Инст. Физ.-Хим. Анал. 4, 160 (1928).

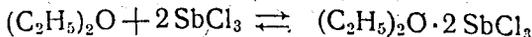
⁶ L. c.

ствование соединения $(C_2H_5)_2O \cdot 2SbCl_3$, в согласии с выводом, сделанным Н. С. Курнаковым из измерений внутреннего трения. Если допустить, что это соединение в значительной степени диссоциировано на ионы, то мы должны ожидать, что по эбулиоскопическим измерениям молекулярный вес хлористой сурьмы в эфире окажется близким к нормальному, несмотря на наличие довольно большой электропроводности, что и подтверждается работами Рауля и Леслио.

Схему диссоциации можно представить себе в следующем виде:



По закону действующих масс, для реакции



имеем

$$\frac{[(C_2H_5)_2O \cdot 2SbCl_3]}{[(C_2H_5)_2O] [SbCl_3]^2} = K_1.$$

Если принять, что K_1 — малая величина и что степень диссоциации комплекса на ионы, как уже было указано, велика, то удельная электропроводность должна быть пропорциональна концентрации электролита

$$\kappa = K_2 [(C_2H_5)_2O \cdot 2SbCl_3] = K [(C_2H_5)_2O] [SbCl_3]^2$$

или

$$\kappa V^2 V_1 = K.$$

В случае, если бы электролитом в нашей системе были молекулы Sb_2Cl_6 , мы имели бы $\kappa V^2 = K$.

В табл. 4 приведены значения константы K , вычисленные в обоих предположениях.

ТАБЛИЦА 4

Вес. % $SbCl_3$	V	V_1	$\bar{\kappa} V^2 V_1$	κV^2
85,35	0,128	0,236	1,9	8,0
78,42	0,158	0,186	1,4	7,1
72,30	0,188	0,159	1,3	8,0
69,27	0,206	0,154	1,3	8,8
65,60	0,231	0,143	1,6	10,3
62,26	0,256	0,137	1,7	12,5
56,60	0,308	0,133	1,9	14,2
56,53	0,309	0,130	1,7	12,4
48,76	0,397	0,123	1,8	14,2
47,88	0,407	0,121	1,9	15,1
45,93	0,435	0,120	1,6	13,4
43,89	0,468	0,119	1,9	12,5
42,66	0,490	0,119	1,3	11,1
41,37	0,506	0,118	1,4	12,2
33,94	0,675	0,113	1,6	14,2
В среднем . . .			1,6	11,7

В пределах концентраций от 34 до 85 весовых процентов $SbCl_3$ удельная электропроводность изменяется с $3 \cdot 10^{-5}$ до $49 \cdot 10^{-5}$. Данные табл. 4 показывают, что величина $\kappa V^2 V_1$ сохраняет большее постоянство, чем κV^2 ; кроме того, величины $\kappa V^2 V_1$ колеблются около некоторого среднего значения, в то время как κV^2 обнаруживает тенденцию к возрастанию с умень-

шением концентрации SbCl_3 . Все это говорит в пользу предположения, что электролитом в нашей системе является $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 2\text{SbCl}_3$.

Сравнивая кривую удельной электропроводности (рис. 3) с кривой вязкости, полученной Н. С. Курнаковым,¹ мы видим, что они идут почти симбатно и следовательно исправление электропроводности на вязкость не отразится существенно на ходе кривой. Полное представление о кривых удельной электропроводности мы получаем, сопоставляя изотермы, изображенные на рис. 6, между собою и с кривой температурного коэффициента (рис. 5). Отсюда следует, что полное электрохимическое представление о системе можно получить только в результате политермического ее изучения; одна изотерма не характеризует системы, так как форма ее, в зависимости от температуры, может очень сильно изменяться. В одной и той же системе получают при разных температурах кривые, по характеру своему принадлежащие разным типам систем. Следовательно тип системы (рациональная, иррациональная, идеальная) определяется не только компонентами, но и условиями (в первую очередь температурой); в которых система изучается. Кроме того, одна и та же система может быть отнесена к различным типам в зависимости от того, какое свойство мы изучаем.

Заключение

1. Исследована удельная электропроводность системы $\text{SbCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ при всех концентрациях от 0 до 100%. Удельная электропроводность при концентрации около 95% SbCl_3 достигает максимального значения $2,6 \cdot 10^{-3}$.
2. Сконструирован сосуд для измерения электропроводности, облегчающий приготовление растворов.
3. Исследовано изменение электропроводности от температуры для растворов различных концентраций.
4. Измерен потенциал разложения, равный 0,97 вольта.
5. Произведен электролиз с количественным определением сурьмы.
6. Исследована молекулярная электропроводность, при чем оказалось, что кривая для SbCl_3 , как электролита, имеет аномальный характер.
7. Установлено, что электролитом в данной системе является соединение $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot 2\text{SbCl}_3$.

Поступило в Редакцию
30 апреля 1932 г.

¹ Л. с.