

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ЭФИРНЫХ РАСТВОРОВ VII

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ: ТРЕХБРОМИСТЫЙ МЫШЬЯК — МЕТИЛОВЫЙ ЭФИР

М. Усанович и Р. Розентретер

Лаб. физической химии Сиб. физ.-техн. ин-та

Среди растворителей в неводной электрохимии эфиры жирного ряда до сих пор были представлены одним только этиловым. Вальден¹ считает, что метиловый эфир должен являться лучшей диссоциирующей

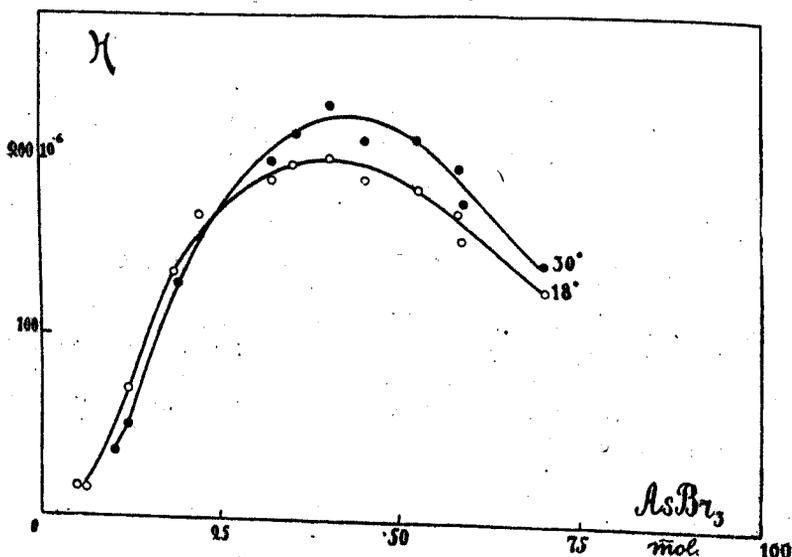


Рис. 1.

средой, чем этиловый, так как диэлектрическая постоянная метилового эфира (≥ 10) значительно больше, чем этилового (4,3). Низкая температура кипения метилового эфира заставила нас предпочесть метилэтиловый эфир как менее трудный объект исследования. В качестве второго компонента были намечены трехбромистый и треххлористый мышьяк, электропроводность растворов которых в этиловом эфире была уже изучена одним из нас.² В настоящей работе излагаются результаты исследований одной из этих систем. Трехбромистый мышьяк перегонялся и фракционированно вымораживался в запаянных ампулах.³ Метилэтиловый эфир синтезировался из иодистого этила и метилата натрия. Полученный

¹ P. Walden. Das Leitvermögen der Lösungen II, 263 Leipz. 1924.

² M. Ussanowitsch. Zts. phys. Chem. 124, 427 (1926); Ж. Р. Х. О. 59, 12 (1923). Zts. phys. Chem A. 140, 429 (1929).

³ М. Усанович, л. с.

эфир сушился над хлористым кальцием и металлическим натрием, затем перегонялся также над металлическим натрием и запаивался. Т. кип. 7°—10°.

Большая часть измерений удельной электропроводности была произведена при 18° и 30°. Начиная с 93 вес. процентов AsBr_3 , раствор при 18° кристаллизовался; поэтому при этой концентрации и выше измерения были сделаны только при 30°. Начиная с 36 вес. процентов AsBr_3 и ниже измерения были произведены при 18° и 0°, так как растворы таких концентраций закипают при сравнительно низкой температуре.

Результаты измерений собраны в таблице 1 и изображены графически на рис. 1, где по оси абсцисс отложены молекулярные проценты, по оси ординат — удельная электропроводность.

ТАБЛИЦА 1

	Весовой %	Молекул %	× 18°	× 30°	× 0°
1	92,56	70,25	$128,3 \cdot 10^{-6}$	$143,8 \cdot 10^{-6}$	—
2	88,09	58,51	150,5	170,8	—
3	87,85	57,96	171,6	195,9	—
4	85,42	52,76	184,7	211,6	—
5	81,56	45,75	185,0	211,5	—
6	78,23	40,65	200,7	232,9	—
7	74,12	35,60	197,7	215,7	—
8	71,61	32,47	188,6	200,8	—
9	60,36	22,53	170,7	157,8	—
10	55,54	19,23	135,4	131,0	—
11	42,55	12,37	70,17	50,26	—
12	36,87	10,02	37,18	—	52,71
13	25,94	6,26	16,22	—	28,29
14	22,48	5,24	16,75	—	29,74

Кривая удельной электропроводности проходит через пологий максимум при концентрации около 80 вес. процентов AsBr_3 . Ход кривой отличен от кривой удельной электропроводности системы $\text{AsBr}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, ранее исследованной одним из нас¹ максимум сдвинут в сторону меньших концентраций AsBr_3 и гораздо более расплывчат. Измерения были произведены с двумя препаратами, приготовленными в разное время; ход кривой в обеих сериях опытов получился одинаковый, но абсолютные значения различны; таблица 1 содержит результаты второй серии измерений, давшей меньшие величины электропроводности.

Измерения со свежеприготовленным эфиром давали меньшие значения электропроводности; очевидно метиловый эфир при стоянии довольно быстро разлагается.

На рис. 1 изотермы удельной электропроводности (18° и 30°) пересекаются при концентрации около 25 молек. процентов AsBr_3 . Выше этой концентрации электропроводность с повышением температуры увеличивается, ниже — уменьшается. Отрицательный температурный коэффициент электропроводности наблюдался рядом исследователей (Каблуковым,² Молтби³ и др.) при изучении электропроводности растворов в этиловом эфире. Для системы $\text{AsBr}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ одним из нас установлено, что температурный коэффициент, как и в данной системе, меняет знак, будучи

¹ Loc. cit.

² Zts. phys. Chem. 4, 431. (1889), Ж. Р. Х. О. 23, 401 (1891).

³ Mol'tby. Zts. phys. Chem. 18, 133 (1896).

положительным при более высоких и отрицательным при меньших концентрациях. В таблице 2 приведены температурные коэффициенты для растворов различных концентраций. Рис. 2 изображает зависимость величины температурного коэффициента от концентрации раствора.

ТАБЛИЦА 2

	Мол. %	$C_{18^{\circ}-30^{\circ}}$	$C_{0^{\circ}-18^{\circ}}$	$\alpha_{18^{\circ}}$	$\alpha_{30^{\circ}}$	$\alpha_{0^{\circ}}$
1	70,35	0,0100	—	$128,3 \cdot 10^{-6}$	$143,8 \cdot 10^{-6}$	—
2	58,51	0,0112	—	150,5	170,8	—
3	57,96	0,0118	—	171,6	195,3	—
4	52,76	0,0117	—	184,7	211,6	—
5	45,75	0,0119	—	185,0	211,5	—
6	40,65	0,0134	—	200,7	232,9	—
7	35,60	0,0075	—	197,7	215,7	—
8	32,47	0,0053	—	186,6	200,8	—
9	22,53	0,0063	—	170,7	157,8	—
10	19,23	0,0027	—	135,4	131,0	—
11	12,37	0,0236	—	70,17	50,26	—
12	10,02	—	-0,0232	37,18	—	52,71
13	6,26	—	-0,0413	16,22	—	28,29
14	5,24	—	-0,0430	16,75	—	29,74

Зависимость эта выражается кривой, переходящей через довольно крутой максимум, при 50 мол. процентах. Такой ход кривой дает осно-

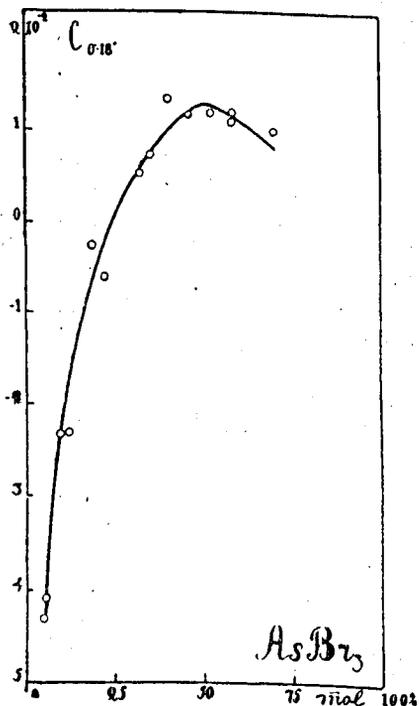


Рис. 2.

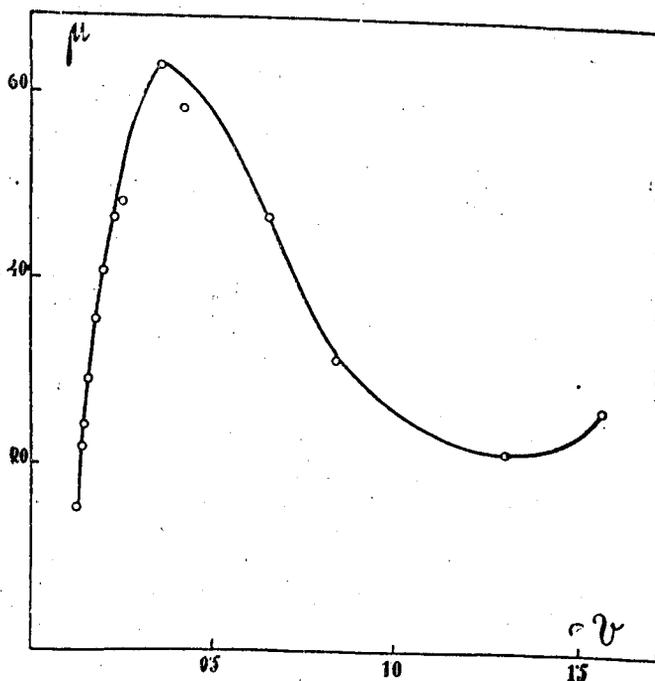


Рис. 3.

вание утверждать, что в системе образуется соединение $AsBr_3 \cdot CH_3OC_2H_5$, которое и является электролитом.

Молекулярная электропроводность для сравнения с предыдущими работами этой серии была рассчитана для каждого из компонентов, как для электролита.

Результаты приведены в таб. 3. Рис. 3 изображает кривую молекулярной электропроводности для AsBr_3 , как электролита.

ТАБЛИЦА 3

	Электролит AsBr_3				Электролит $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$			
	Весовой % AsBr_3	d	v	μ	Весовой % $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$	d	v	μ
1	92,56	2,81	0,1211	15,52	7,44	2,81	0,287	36,85
2	88,09	2,50	0,1429	21,5	11,91	2,50	0,2014	30,32
3	87,85	2,48	0,1444	24,79	12,15	2,48	0,1991	34,17
4	85,42	2,34	0,1574	29,08	14,58	2,34	0,1758	32,48
5	81,56	2,12	0,182	33,67	18,44	2,12	0,1535	28,4
6	78,23	1,98	0,2031	40,8	21,77	1,98	0,1392	27,93
7	74,12	1,81	0,2345	46,37	25,88	1,81	0,1281	25,32
8	71,61	1,72	0,2555	48,19	28,39	1,72	0,1228	23,17
9	60,36	1,41	0,3698	63,12	39,64	1,41	0,1073	18,32
10	55,54	1,32	0,4293	58,12	44,46	1,32	0,1022	13,84
11	42,55	1,11	0,6663	46,76	57,45	1,11	0,0940	6,601
12	36,87	1,04	0,8398	31,23	63,13	1,04	0,0912	3,397
13	25,94	0,93	1,304	21,16	74,06	0,93	0,0871	1,41
14	22,48	0,90	1,555	26,05	77,52	0,90	0,0855	1,43

Кривая при малых разведениях резко поднимается, образуя максимум, при дальнейшем разведении падает, проходит через минимум и, повидному, имеет тенденцию к образованию второго максимума, напоминая общим ходом кривые молекулярной электропроводности AsBr_3 , AsCl_3 , SbCl_3 ¹ в этиловом эфире.

Выводы

1. Впервые введен в круг электрохимических исследований метиловый эфир.
2. Изучена удельная электропроводность системы $\text{AsBr}_3 - \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ в пределах концентрации 92 — 22 весов. процентов AsBr_3 . Кривая удельной электропроводности проходит через пологий максимум при концентрации около 80% AsBr_3 .
3. Изучена зависимость электропроводности от температуры и вычислены температурные коэффициенты.
4. Получена кривая молекулярной электропроводности, имеющая аномальный вид.
5. Установлено существование соединения $\text{AsBr}_3, \text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$, являющегося электролитом в данной системе.

Поступило в Редакцию
7 октября 1932 г.

¹ М. Усанович и Ф. Терпугов. Ж.О.Х. 2, 447 (1932).