

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ЭФИРНЫХ РАСТВОРОВ. VIII

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ СИСТЕМЫ: ТРЕХХЛОРИСТЫЙ МЫШЬЯК — ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР

Ф. И. Терпугов

Лаборатория физич. химии Сиб. физ. техн. ин-та

Изотерма электропроводности системы $\text{AsCl}_3\text{—}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ при 18° была получена Усановичем.¹ При этом было установлено, что молекулярная электропроводность, рассчитанная на AsCl_3 , как на электролит, имеет аномальный характер.

Для выяснения природы электролита мною была изучена вязкость данной системы, а также подробно исследовано изменение электропроводности с температурой.

Треххлористый мышьяк от Kahlbaum'a был очищен по предложенному ранее методу. Эфир также подвергался очистке и тщательно высушивался.

Вязкость

Измерение вязкости производилось в вискозиметре Оствальда, открытые концы которого замыкались на себя через трехходовой кран при помощи каучуковых трубок, что давало возможность производить измерения, не подвергая раствор действию окружающей среды. Время отсчитывалось с точностью до 0,2 сек.

Были получены изотермы вязкости при 0° , 10° , 18° , 30° , 40° и 50° . Результаты измерений сведены в таблицу и графически изображены на рис. 1. Из рис. 1 видно, что изотерма 50° представляет почти прямой линейный отрезок, что характерно для идеальных систем. С понижением температуры кривые вязкости при малых концентрациях выпуклы, а при высоких вогнуты к оси состава.

ТАБЛИЦА 1

Вес %	Мол. %	η_0	η_{10}	η_{18}	η_{30}	η_{40}	η_{50}
100	100	0,01654	0,01425	0,01259	0,01088	0,00967	0,00869
95,59	89,85	0,01586	0,01380	0,01228	0,01041	0,00915	0,00794
89,67	77,98	0,01480	0,01260	0,01108	0,00944	0,00822	0,00709
83,63	67,45	0,01404	0,01155	0,01005	0,00851	0,00743	0,00655
75,65	55,97	0,01188	0,01007	0,00868	0,00731	0,00630	0,00545
68,37	46,87	0,01020	0,00856	0,00751	0,00632	0,00552	0,00469
57,56	3,62	0,00760	0,00660	0,00597	0,00510	0,00443	0,00389
51,22	29,99	0,00597	0,00540	0,00497	0,00431	0,00393	0,00358
43,73	24,07	0,00520	0,00476	0,00444	0,00392		
28,22	13,82	0,00400	0,00370	0,00345	0,00311		
14,40	6,43	0,00328	0,00308	0,00281	0,00257		
0,00	0,00	0,00295	0,00268	0,00240	0,00223		

¹ Zts., phys. Chem. A. 149, 429 (1929).

Диagramмы аналогичного вида получены С. Н. Курнаковым¹ для систем, в которых образующееся соединение частично распадается на

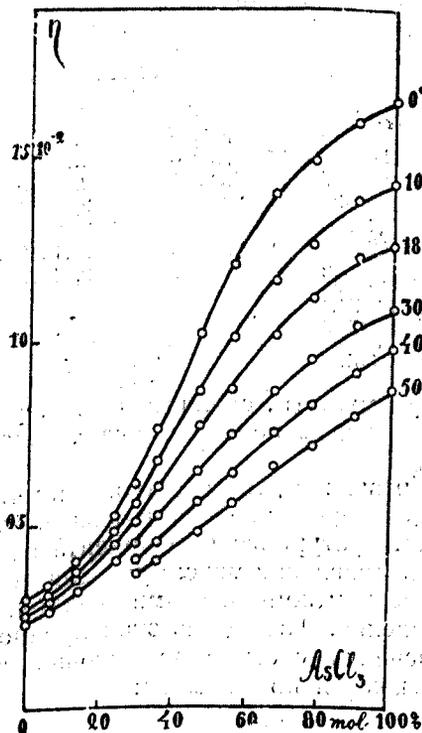


Рис. 1.

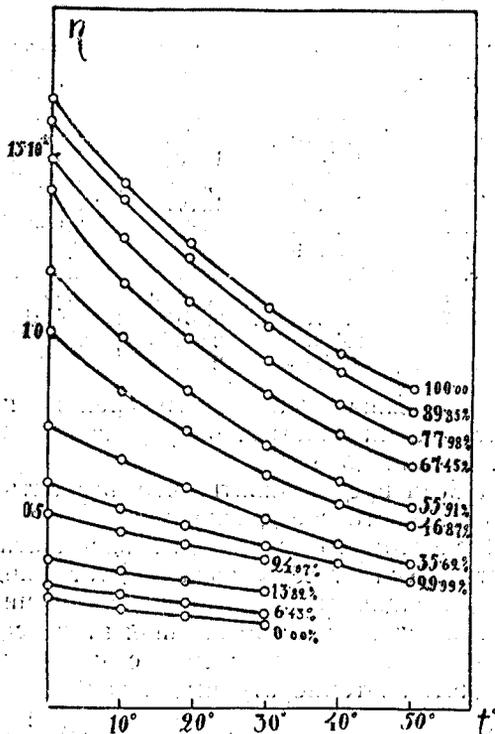


Рис. 2.

компоненты. Состав соединения можно определить, соединив все максимумы вспомогательной кривой, которая тангуирует при низких температурах с ординатой, соответствующей составу образующегося соединения. В данном случае не удалось применить подобный прием, так как максимумы расплывчаты даже при низких температурах. *

2. Изменение вязкости с температурой

Рис 2. представляет зависимость вязкости растворов различных концентраций от температуры. Изменение вязкости с температурой оказалось возможным с достаточной точностью выразить формулой

$$\eta_t = A \cdot e^{\frac{B}{T}} \quad (1)$$

таким образом $\lg \eta$ в зависимости от $\frac{1}{T}$ должны изображаться для каждой из концентраций в виде прямолинейных отрезков, что и получается на самом деле.

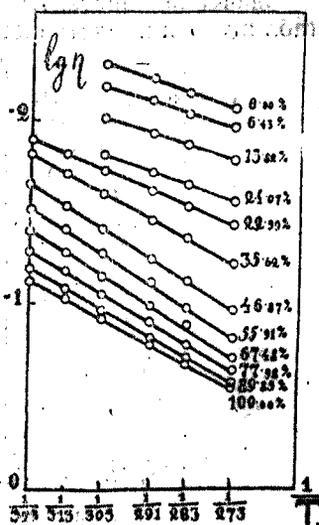


Рис. 3.

¹ Zts. anorg. Chem: 135, 81 (1924).

Числовые данные сведены в табл. 2 и графически изображены на рис. 3.

ТАБЛИЦА 2

Мол. %	$-\lg \eta_0$	$-\lg \eta_{10}$	$-\lg \eta_{18}$	$-\lg \eta_{30}$	$-\lg \eta_{40}$	$-\lg \eta_{60}$
100	1,78146	1,84619	1,89997	1,96337	2,01457	2,06098
89,85	1,79975	1,86012	1,91080	1,98225	2,03858	2,09998
77,98	1,83000	1,89963	1,95546	2,02480	2,08513	2,14886
67,48	1,85263	1,93742	1,99783	2,07007	2,12901	2,18376
55,91	1,91921	1,99797	2,06148	2,13608	2,20066	2,25964
46,87	1,99140	2,06753	2,12436	2,19928	2,26360	2,32876
35,62	2,11919	2,18046	2,22403	2,29243	2,35360	2,41045
29,99	2,22410	2,26761	2,30361	2,35552	2,40561	2,44612
24,07	2,28400	2,32239	2,35262	2,40754		
13,82	2,38794	2,43180	2,46218	2,50724		
6,43	2,48413	2,51145	2,55129	2,59007		
0,00	2,53018	2,57170	2,61943	2,65170		

Значения вязкости, вычисленные по формуле (I), сходятся с экспериментальными данными в пределах 1—2%, лишь в редких случаях давая отклонения до 3,5%.

Если предположить, что вязкость образующегося в данной системе неустойчивого соединения меняется с температурой сильнее, чем вязкость компонентов, то на кривой зависимости температурного коэффициента вязкости смеси от ее состава следует ожидать появления максимума для той концентрации, при которой отношение между компонентами наиболее благоприятно для образования этого соединения. Исходя из этих предположений, были вычислены, с целью выяснения состава образующегося соединения, температурные коэффициенты вязкости по формуле:

$$\alpha = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\eta}{dt}$$

Дифференцируя уравнение (I) и подставляя значения η , получаем

$$\alpha = -\frac{B}{T^2}$$

Значения константы в зависимости от концентрации раствора сведены в таблицу 3 и представлены на рис. 4, из которого видно, что константы B ,

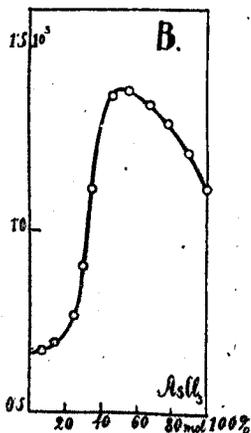


Рис. 4.

ТАБЛИЦА 3

Вес. %	Мол. %	B	$10^4 A^*$
100	100	1133,9	2,59
95,59	89,85	1217,8	1,82
89,67	77,98	1293,5	1,29
83,63	67,48	1357,6	1,02
75,65	55,91	1342,9	0,74
68,37	48,87	1380,9	0,68
57,56	35,62	1368,3	1,00
51,22	29,99	1171,5	2,18
43,73	24,07	903,5	3,12
28,22	13,82	764,9	3,16
14,40	6,42	692,5	2,75
0,00	0,00	671,1	1,76

а следовательно и температурный коэффициент вязкости, который пропорционален B , образуют максимум в точке, отвечающей 50 мол. процентам.

Вычислена также вторая, входящая в формулу, константа A^* , представляющая собою предел, к которому стремится вязкость при повышении температуры. Из данных табл. 3 и из рис. 5 видно, что константа A^* образует резкий минимум также на 50 мол. проц.

3. Зависимость электропроводности от температуры

Результаты произведенных мною измерений электропроводности сведены в табл. 4 и на рис. 6, из которых видно, что кривые удельной электропроводности имеют такой же вид, как и кривая, полученная М. И. Усановичем; числовые данные для изотермы 18° разнятся только в пределах

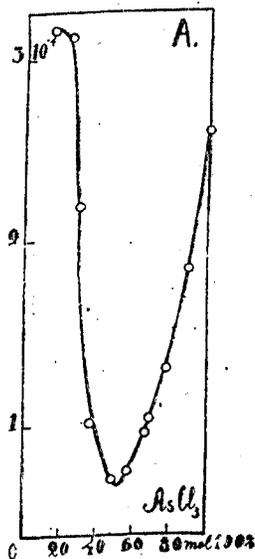


Рис. 5.

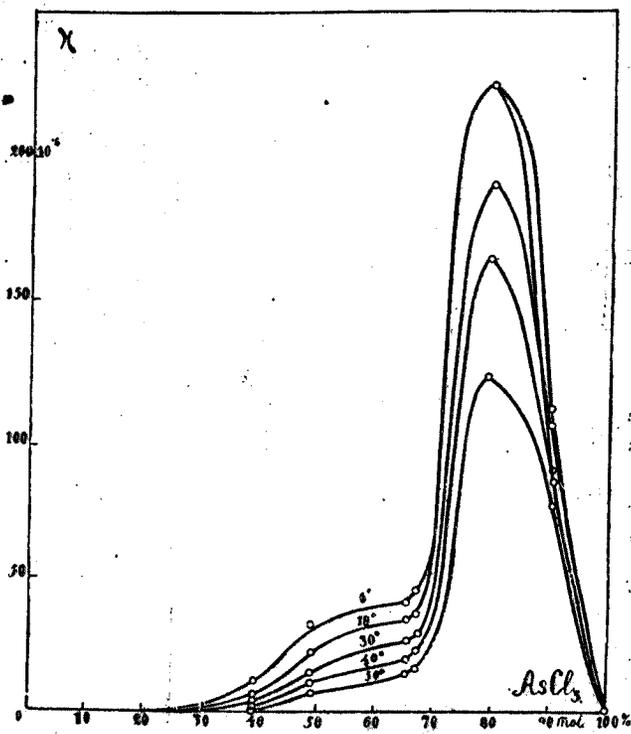


Рис. 6.

ошибок опыта. Усановичем¹ указано, что температурный коэффициент электропроводности данной системы в пределах от 15° до 32° имеет для всех концентраций отрицательное значение.

ТАБЛИЦА 4

Мол. %	χ_0°	χ_{10}°	χ_{18}°	χ_{30}°	χ_{40}°	χ_{60}°
100,00	0,213	0,275	0,291	0,316	0,362	0,403
90,19	78,04	89,41	102,60	98,00	82,74	70,08
79,16	224,9	230,7	224,2	190,6	155,6	114,4
67,00	41,30	40,40	33,11	27,09	20,72	14,56
65,46	36,71	35,34	31,82	24,87	17,92	12,70
53,59	35,01	32,00	24,64	17,50	12,42	9,06
49,00	3,15	25,76	20,46	14,00	9,92	6,20
39,52	11,40	8,153	6,200	3,737	2,600	1,967
30,41	2,457	1,846	1,523	1,187		
26,17	1,077	0,811	0,655	0,455		

¹ Loc. cit.

При более подробном изучении зависимости электропроводности от температуры было установлено, что температурные коэффициенты электропроводности действительно отрицательны для всех концентраций при температурах, начиная от 18° и выше. Вплоть до самых высоких концентраций AsCl_3 они продолжают оставаться отрицательными также и в интервале $0-18^\circ$, и лишь для самых высоких концентраций в этой области температур температурный коэффициент электропроводности становится положительным.

Это по всей вероятности обусловлено тем, что проводящее ток соединение более устойчиво в области низких температур и высоких концентраций AsCl_3 и распадается как при повышении температуры, так и с разведением.

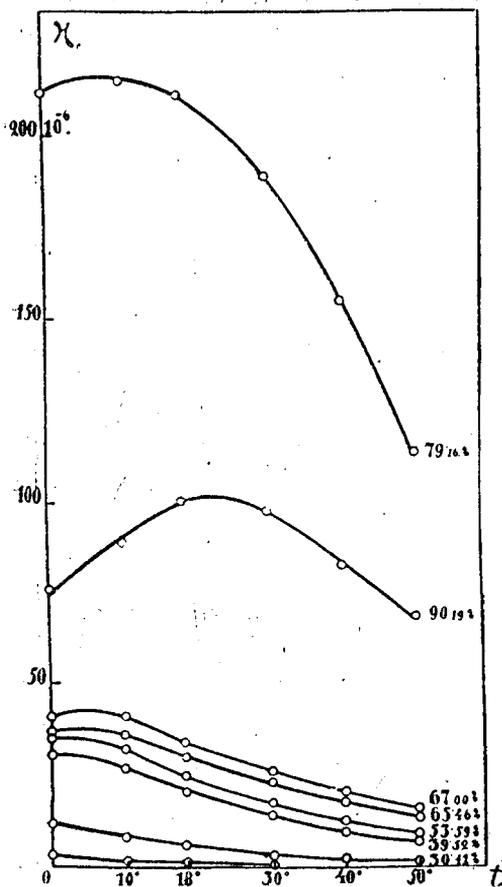


Рис. 7.

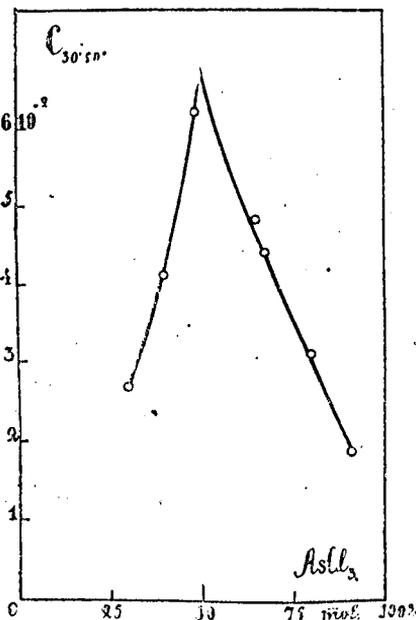


Рис. 8.

На рис. 7 изображена зависимость электропроводности от температуры. Из рис. видно, что при самых высоких концентрациях удельная электропроводность с повышением температуры сначала повышается, а потом падает, при остальных концентрациях электропроводность плавно падает с повышением температуры. Точка перегиба смещается в сторону более высоких температур с повышением концентрации.

Цифровые значения температурного коэффициента электропроводности, вычисленные по формулам

$$C_{30-50} = \frac{\chi_{50} - \chi_{30}}{\chi_{30} \cdot 20}$$

$$C_{0-10} = \frac{\chi_{10} - \chi_0}{\chi_0 \cdot 10}$$

сведены в таблицу 5 и на рис. 8 и 9; из этих данных видно, что температурный коэффициент электропроводности от 30 до 50° на всем протяжении

концентрации имеет отрицательное значение и резкий максимум абсолютного значения в точке, отвечающей 50 мол. процентам. Температурный коэффициент электропроводности от 0° до 10° имеет при высоких концентрациях положительное значение, переходит через 0° и при низких концентрациях отрицателен. Кривая (рис. 9) образует перегиб также при 50 мол. процентах.

ТАБЛИЦА 5

Вес. %	Мол. %	α_{30-50°	α_{0-10°
100,00	100,00	+ 0,0107	+ 0,0291
95,72	90,19	- 0,0200	+ 0,0134
90,27	79,16	- 0,0333	+ 0,00277
83,2	67,00	- 0,0431	- 0,00219
82,3	65,46	- 0,0480	- 0,00513
73,90	53,89	- 0,0506	- 0,00920
70,00	49,00	- 0,0625	- 0,01456
61,56	39,52	- 0,0447	- 0,0286
51,48	30,41	- 0,0290	- 0,0249
46,48	26,17		- 0,0247

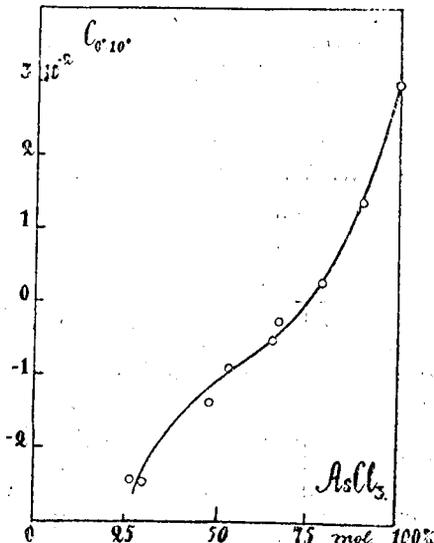


Рис. 9.

4. Обсуждение результатов

Сопоставляя кривые электропроводности и вязкости, мы видим, что вязкость идет симбатно электропроводности и исправление электропроводности на вязкость не изменит характера кривой. Такое же взаимоотношение между электропроводностью и вязкостью было уже получено для системы $SbCl_3 - (C_2H_5)_2O$, вязкость которой была изучена Н. С. Курнаковым,¹ электропроводность — Усановичем и Терпуговым.² Отрицательные температурные коэффициенты электропроводности эфирных растворов наблюдались многими авторами.

Существование положительного и отрицательного температурного коэффициента для одной и той же системы наблюдалось Усановичем³ и Усановичем и Розентретер.⁴

Для изученной системы температурный коэффициент электропроводности в пределах от 30 до 50°, будучи везде отрицателен, по своему наибольшему значению отвечает составу $AsCl_3(C_2H_5)_2O$. Существование отрицательного температурного коэффициента электропроводности, а также его наибольшую абсолютную величину в точке, отвечающей соединению $AsCl_3(C_2H_5)_2O$, можно объяснить тем, что электролитом в данной системе является соединение состава $AsCl_3(C_2H_5)_2O$, которое с повышением температуры распадается.

В пределах от 0 до 10° $AsCl_3(C_2H_5)_2O$ по видимому более устойчиво; состав его на кривой зависимости температурного коэффициента электропроводности от концентрации, вычисленного в этом температурном промежутке, обозначается перегибом. Возможность определить состав соединения, образующегося в системе при помощи изучения температурного

¹ Zts. anorg. Chem. 135, 81 (1924).

² Ж. О. Х. 2, 447 (1932).

³ Zts. phys. Chem. 124, 427 (1926); Ж. Р. Х. О. 59, 12 (1927).

⁴ См. предыдущую статью.

коэффициента электропроводности, была уже указана в работах Усановича,¹ Усановича и Терпугова, Усановича и Розентретер.

Обращаясь к вязкости, мы видим, что изучение температурного коэффициента вязкости точно также может служить методом физико-химического анализа.

Портером указано, что зависимость вязкости любой жидкости от температуры может быть выражена в виде:

$$F(\eta) = A + \frac{B}{T}.$$

Смысл этой функции в работах Портера² не раскрыт. Если вместо $F(\eta)$ подставить $\lg \eta$, мы получаем предложенную выше формулу

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T}.$$

Справедливость этой формулы предполагается проверить, кроме изученной системы, на других двойных системах, работы по исследованию вязкости которых уже начаты, а также на литературном материале (по смесям и индивидуальным жидкостям).

Сопоставляя температурные коэффициенты вязкости и электропроводности, видим, что оба они отрицательны и также идут симбатно, обычно электропроводность и вязкость антибатны; симбатный ход электропроводности и вязкости, а также их температурных коэффициентов указывает на то, что оба эти свойства данной системы определяются одним и тем же фактором, а именно условиями равновесного существования образующегося в системе соединения $\text{AsCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Выводы

1. Получены изотермы вязкости для 0° , 10° , 18° , 30° , 40° и 50° для концентраций от 1 до 100% AsCl_3 .

Диаграмма вязкости показывает, что данная система принадлежит к типу „иррациональных“ систем.

2. Изучена зависимость вязкости и электропроводности от температуры. Установлено, что для данной системы зависимость вязкости от темпе-

ратуры можно выразить для всех концентраций в виде $\eta_t = Ae^{\frac{B}{T}}$.

Установлено существование соединения $\text{AsCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, которое и является электролитом в данной системе.

Работа выполнена под руководством проф. М. И. Усановича, которому приношу глубокую благодарность.

Поступило в Редакцию
7 сентября 1932 г.

¹ Электрохимия эфирных растворов III. Печатается в Трудах Сиб. физ.-технич. института.

² Portog. Phil. Mag. (6) 23, 458 (1912).