

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ ЭФИРНЫХ РАСТВОРОВ. IX

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ВЯЗКОСТЬ СИСТЕМЫ: УКСУСНАЯ КИСЛОТА—ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР

А. Г. Писарев

Лаборатория физической химии Сиб. физ.-технич. ин-та

Уже давно известно, что растворы некоторых кислот в этиловом эфире обладают электропроводностью. Каблуков,<sup>1</sup> а потом Сталь Арчибальд и Мах-Интош<sup>2</sup> изучили электропроводность HCl;

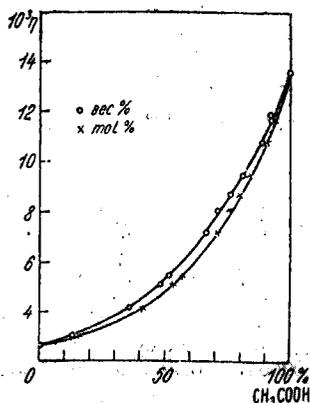


Рис. 1.

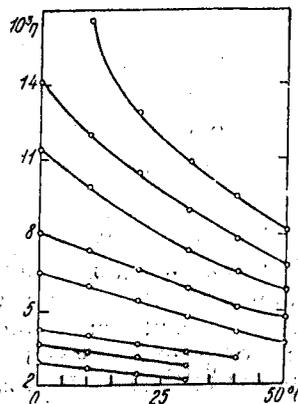


Рис. 2.

Молтби<sup>3</sup> исследовала электропроводность HCl и, кроме того,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ; Плотниковым<sup>4</sup> была открыта очень значительная проводимость  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в этиловом эфире.

Известно также, что эфиры образуют с кислотами так называемые оксониевые соли, классическим примером которых являются соединения метилового и этилового эфиров с голойдоводородными кислотами. Соединения этилового эфира с серной кислотой были получены и подробно изучены Челинцевым и Козловым.<sup>5</sup> Соединения уксусной кислоты с этиловым эфиром неизвестны; по криоскопическим данным Пиккерлинга<sup>6</sup> такие соединения повидимому не существуют. Усанович<sup>7</sup> пришел к выводу, что электропроводность в эфирных растворах обладают только

<sup>1</sup> Zts. phys. Chem. 4, 431 (1889); Ж. Р. Х. О. 23, 401 (1891).

<sup>2</sup> Steele, Archibald und M. Intosh. Zts. phys. Chem. 55, 179 (1906).

<sup>3</sup> Maltby. Zts. physikal. Chem. 18, 133 (1896).

<sup>4</sup> Исследования по электрохимии неводных растворов. Киев.

<sup>5</sup> Ж. Р. Х. О. 46, 798 (1914).

<sup>6</sup> Pickerling. Journ. Chem. Soc. 63, 998 (1893).

<sup>7</sup> Ж. О. Х. 2, 443 (1932).

те вещества, которые дают с эфирами оксониевые соединения; в связи с этим показалось интересным выяснить, обладают ли электропроводностью растворы уксусной кислоты в этиловом эфире, а также проверить путем изучения вязкости этой бинарной системы, образуются ли в ней соединения между компонентами.

Продажная ледяная уксусная кислота вымораживалась и затем фракционированно перегонялась; отбиралась фракция, перегонявшаяся при строго постоянной температуре (116,7°). После этого кислота вновь вымораживалась (т. пл. 16,5°), причем последнее фракционированное вымораживание производилось в запаянных ампулах. Эфир высушивался над хлористым кальцием и металлическим натрием, перегонялся над металлическим натрием и запаивался. Вязкость определялась в вискозиметре Оствальда. Определения плотности производились в специально изготовленных маленьких пикнометрах.

Было установлено, что растворы  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  не обладают электропроводностью.

Результаты измерений вязкости при температурах 0°, 10°, 18°, 20°, 30°, 40° и 50° приведены в табл. 1. Рис. 1 изображает зависимость вязкости при 18° от состава раствора. На рис. 2 показана зависимость вязкости растворов различных концентраций от температуры.

Т А Б Л И Ц А 1

Вес. %	Мол. %	0°	10°	18°	20°	30°	40°	50°
0	0			0,002631				
10,24	12,4	0,003608	0,003395		0,003184	0,002837		
21,49	15,5			0,008665				
21,94	25,75	0,004271	0,004032		0,003737	0,003354	0,003088	
35,32	40,26			0,004096				
47,29	53,14			0,005161				
51,29	56,49	0,006540	0,005990	0,005498	0,005451	0,004830		0,003937
58,95	63,93	0,008129	0,007447		0,006641	0,005903	0,005215	0,004665
66,04	71,06			0,007268				
70,75	74,9	0,011428	0,009969			0,007376	0,006621	0,005877
72,78	76,74			0,008213				
75,82	79,47			0,008112				
80,68	83,75			0,009370				
80,89	83,93							
85,74	88,12			0,011474				
89,32	91,16	0,014090	0,011988	0,010548	0,010476	0,008999	0,007910	0,006835
91,85	93,29			0,012022				
91,88	93,32			0,011960				
100	100		0,016647	0,013450	0,012960	0,010996	0,009601	0,008288

Данные табл. 1 показывают, что вязкость системы при всех температурах плавно повышается с увеличением концентрации  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Все изотермы имеют такой же ход, как наиболее подробно изученная изотерма 18°, изображенная на рис. 1, представляют плавные и кривые выпуклые к оси состава. С повышением температуры кривые вязкости плавно понижаются (рис. 2); падение тем круче, чем выше концентрация  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; отсюда можно заключить, что температурный коэффициент вязкости так же, как и самая вязкость увеличивается с повышением концентрации  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и что максимума температурного коэффициента, указывающего на образование соединения между компонентами, в данной си-

стеме не наблюдается. Воспользовавшись предложенной Терпуговым<sup>1</sup> формулой

$$\eta_t = A e^{\frac{B}{RT}}$$

которая, как оказалось, справедлива и для данной системы, я вычислил значения постоянных  $A$  и  $B$  для растворов различных концентраций. На рис. 3 и 4 изображена зависимость  $A$  и  $B$  от состава раствора. Из рис. видно, что обе постоянные имеют плавный ход; максимума и минимума, подобных полученным Терпуговым для системы  $\text{AsCl}_3 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , у моей системы не оказалось. Таким образом, на основании всех этих дан-

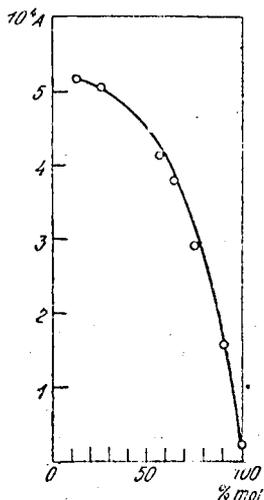


Рис. 3.

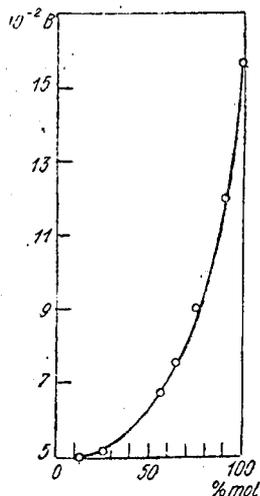


Рис. 4.

ных можно считать окончательно доказанным отсутствие в системе  $\text{CH}_3\text{COOH} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  соединений между компонентами.

### Выводы

1. Система  $\text{CH}_3\text{COOH} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  не проводит тока.
2. По вязкости система должна быть отнесена к идеальным системам, характеризующимся отсутствием взаимодействия между компонентами.

Работа выполнена по предложению и под руководством проф. М. И. Усановича.

Поступило в Редакцию  
7 сентября 1932 г.

<sup>1</sup> См. предыдущую статью.