

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ЭФИРНЫХ РАСТВОРОВ

XII. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СИСТЕМЫ СЕРНАЯ КИСЛОТА—ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР

М. Усанович

Лаборатория физической химии Сибирского физико-технического института

В одной из предыдущих работ этой серии мною¹ было высказано утверждение, что в двойных системах, одним из компонентов которых является эфир, электропроводность возникает лишь в тех случаях, когда эфир-вступает со вторым компонентом в соединение оксониевого типа. Правильность этого положения подтверждена еще несколькими работами; так, мне и Терпугову² удалось установить, что в системе треххлористая сурьма—этиловый эфир электролитом является соединение состава $(C_2H_5)_2O \cdot 2SbCl_3$; совместно с Розентретер³, найдено, что трехбромистый мышьяк образует проводящую систему с метил-этиловым эфиром, причем электролитом является $AsBr_3 \cdot CH_3OC_2H_5$. С другой стороны, Розентретер,⁴ изучив внутреннее трение непроводящей системы треххлористый фосфор—этиловый эфир, обнаружила, что компоненты этой системы в соединении между собой не вступают, чем и объясняется отсутствие электропроводности. Во всех этих работах одним из компонентов был эфир, другим же—трехгалогидное соединение элемента V гр. периодической системы. Наличие соединений между компонентами было установлено во всех проводящих системах; однако оксониевый характер приписан этим соединениям лишь предположительно. Поэтому я счел интересным заняться изучением систем, компонентами которых были бы эфиры и кислоты.

Особенный интерес с развиваемой точки зрения представляет изучение системы с кислотами, заведомо дающими оксониевые соли с эфирами; к небольшому числу таких систем принадлежит система серная кислота—этиловый эфир.

Внутреннее трение этой системы было изучено в нашей лаборатории Сабининой;⁵ диаграмма внутреннего трения очень похожа на ту же диаграмму системы серная кислота—вода и резко отличается от полученной Писаревым⁶ диаграммы внутреннего трения непроводящей системы уксусная кислота—этиловый эфир.

Системы с серной кислотой изучены по электропроводности сравнительно мало; не говоря о системе серная кислота—вода, мы можем указать следующие работы: Джонс⁷ изучил электропроводность системы серная кислота—уксусная кислота; Вальден⁸ изучил электропроводность Na_2SO_4 , $BaSO_4$ и CH_3COONa , а также $NaBr$, CH_3COONa и $Na_2P_2O_7$, причем последние три соли вступили с сер-

¹ М. Усанович. Ж. О. Х. 2, 443, 1932.

² М. Усанович и Ф. Терпугов. Ж.-О. Х. 2, 447, 1932.

³ М. Усанович и Р. Розентретер. Ж. О. Х. 2, 864, 1932.

⁴ Р. Г. Розентретер. Ж. О. Х. 2, 878, 1932.

⁵ Л. Е. Сабинина. Ж. О. Х. 3, 87, 1933.

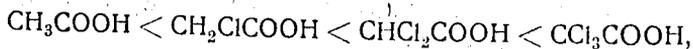
⁶ А. Г. Писарев. Ж. О. Х. 2, 875, 1932.

⁷ Н. С. Jones. Amer. Chem. Journ. 16, 13, 1894.

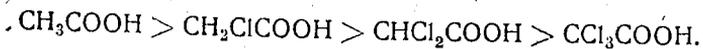
⁸ P. Walden. Zts. anorg. Chem. 29, 383, 1902.

ной кислотой во взаимодействие; системы с NaHSO_4 , KHSO_4 , RbHSO_4 , TbHSO_4 и NH_4HSO_4 были изучены Гантцшем,¹ причем эквивалентная электропроводность ($\lambda \approx 65 - 66$) оказалась не зависящей ни от разведения, ни от природы соли. То же значение λ Гауэцш получил для уксусной, бензойной и фосфористой кислот, в то время как CH_2ClCOOH дала величину втрое меньшую, а азотная кислота — вдвое большую. Бергиус,² повторив в более точных условиях опыта Гантцша, пришел к иным количественным результатам и, кроме того, установил, что CCl_3COOH не проводит тока в серной кислоте. Пома³ присоединил к этим данным результаты измерений NiSO_4 и CoSO_4 , а также установил, что прибавление пикриновой кислоты не вызывает повышения электропроводности серной кислоты.

Сопоставляя данные об электропроводности уксусной кислоты и хлорзамещенных уксусных кислот в воде и серной кислоте, М. Рабинович⁴ обращает внимание на то, что ряд, в который располагаются эти кислоты по электропроводности их водных растворов:



в серной кислоте обращается:



М. Рабинович дает этому факту следующее очень интересное толкование: ряд, в который располагается электропроводность уксусных кислот в воде, совпадает, как известно, с силой этих кислот; обращение ряда (в серной кислоте) объясняется тем, что CH_3COOH , CH_2ClCOOH , CHCl_2COOH и CCl_3COOH являются по отношению к воде кислотами, а по отношению к „более кислой“ серной кислоте — основаниями, причем основные свойства сильнее всего выражены у слабой из этих кислот, — уксусной и, наоборот, слабее всего — у сильнейшей.

Таким образом, М. Рабинович рассматривает уксусные кислоты как вещества амфотерные.

Соли, бывшие объектами исследования Вальдена, Гантцша, Бергиуса и Пома, вступают с серной кислотой в кристаллосольваты; так, Бергиус получил кристаллические соединения серной кислоты с K_2SO_4 , Na_2SO_4 и Li_2SO_4 ; Кендалл и Давидсон⁵ установили по методу термического анализа существование соединений сульфатов многих металлов с серной кислотой, в том числе $\text{BaSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$. Следовательно, мы и в отношении серной кислоты можем прийти к выводу, что она образует проводящие системы⁶ с теми лишь веществами, с которыми вступает в соединение.

Соединения серной кислоты с этиловым эфиром были получены Челинцевым и Козловым.⁷ Состав этих соединений — $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ с т. пл. — 66° и $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ с т. пл. — 88° . Теплота образования их очень велика и не уступает теплоте образования гидратов серной кислоты; так, при образовании $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ выделяется 6,83 Cal., а при образовании $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ выделяется 6,38 Cal.

Очень высокая электропроводность эфирных растворов серной кислоты была открыта Плотниковым,⁸ которому, однако, не удалось получить постоянных чисел, так как „величина электропроводности весьма быстро изменяется

¹ A. Hantzsch. Zts. phys. Chem. 61, 296, 1908.

² A. Bergius. Zts. phys. Chem. 72, 338, 1910.

³ G. Poma. Journ. chim. phys. 10, 187, 1912.

⁴ М. А. Рабинович. Укр. хим. журн. 3, 410, 1928.

⁵ J. Kendall и A. W. Davidson. Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 979, 1921.

⁶ Под „проводящими“ в данном случае подразумеваются такие системы, электропроводность которых превышает собственную электропроводность серной кислоты; так, CCl_3COOH , прибавление которой к серной кислоте не повышает собственной электропроводности последней, образует с H_2SO_4 „непроводящую“ систему.

⁷ В. В. Челинцев и Козлов. Ж. Р. Х. О. 46, 798, 1914.

⁸ В. А. Плотников. Исследования по электрохимии неводных растворов, Киев, 1908, стр. 83.

с течением времени, а раствор желтеет". Вальден¹ также указывает, что серная кислота является очень трудным объектом для электрохимических исследований.

Абсолютная H_2SO_4 приготавливалась прибавлением к концентрированной серной кислоте SO_3 или $H_2S_2O_7$ и очищалась при помощи многократного фракционированного вымораживания; последнее фракционирование производилось по способу, мною² предложенному и несколько видоизмененному применительно к данному объекту. Чистота препарата (т. пл. $10,4^\circ$) контролировалась по собственной электропроводности, которая колебалась от $\kappa_{25} = 0,9 \cdot 10^{-2}$ до $\kappa_{25} = 1,5 \cdot 10^{-2}$. Для измерений электропроводности, описанных далее, брались фракции с наименьшей собственной проводимостью ($0,9 - 1,0 \cdot 10^{-2}$). Растворы приготавливались в сосуде для определения электропроводности; к навеске серной кислоты прибавлялся эфир, причем с одной навеской H_2SO_4 удавалось измерить электропроводность трех — четырех концентраций. Никаких особых мер предосторожности, кроме обычно применяемых в неводной электрохимии, принято не было. Никаких изменений внешнего вида растворов не наблюдалось, за исключением одного случая пожелтения.

Измерения, производившиеся при 0° и 25° в сосуде с игольчатыми платиновыми черненными электродами, показали хорошую сходимость разных серий опытов и полное постоянство полученных результатов. Было установлено (для растворов нескольких концентраций), что электропроводность не изменяется при стоянии раствора в сосуде в течение двух суток при комнатной температуре.

Полученные числовые данные приведены с таблице 1; изотерма удельной электропроводности для 0° изображена на рис. 1.

ТАБЛИЦА 1

H_2SO_4		$\kappa_0 \cdot 10^4$	$\kappa_{25} \cdot 10^4$	H_2SO_4		$\kappa_0 \cdot 10^4$	$\kappa_{25} \cdot 10^4$
вес %	мол. %			вес %	мол. %		
—	—	—	—	78,77	73,60	276	—
27,44	22,22	1,8	2,7	82,81	78,53	376	650
34,42	28,40	3,3	5,4	87,78	84,43	458	765
41,45	34,83	5,1	8,3	88,61	85,43	480	—
47,42	40,51	10	17	92,39	90,14	443	886
52,39	45,37	23	38	92,85	90,76	469	831
61,23	54,40	75	131	96,53	95,46	367	—
62,99	56,24	87	147	100,00	100,00	50	117
68,12	61,73	137	—	—	—	—	—
70,05	63,85	140	—	—	—	—	—
76,65	71,26	250	—	—	—	—	—
77,17	71,85	265	398	—	—	—	—

При прибавлении к H_2SO_4 эфира удельная электропроводность резко возрастает, достигая при концентрации около 90% H_2SO_4 максимального значения, которое по абсолютной величине почти совпадает со значением, найденным Кольтраушем³ для водного раствора той же концентрации. Дальнейшее прибавление эфира вызывает падение электропроводности, одинаково плавное как при 0° , так и при 25° ; никаких изломов незаметно ни на той, ни на другой изотерме. В этом отношении полученные кривые сильно разнятся от кривой удельной электропроводности $H_2SO_4 - H_2O$, которая проходит через максимум при 90 — 92% H_2SO_4 , затем,

¹ P. Walden. Molekulargrößen der Elektrolyte. S. 271.

² Zts. phys. Chem. 124, 427, 1926; Ж. П. Х. О. 59, 12, 1927.

³ F. Kohlrausch. Pogg. Ann. 159, 233, 1876.

при 84,5 весовых проц. H_2SO_4 , через минимум, отвечающий соединению $H_2SO_4 \cdot H_2O$, после чего непрерывно подымается до второго максимума при 30% H_2SO_4 .¹

Величины температурных коэффициентов удельной электропроводности приведены в таблице 2. Зависимость температурного коэффициента от концентрации раствора, выраженной в молекулярных процентах H_2SO_4 , изображена на рис. 2.

ТАБЛИЦА 2

% H_2SO_4 $C \cdot 10^2$	4,51 - 0,37	15,12 + 0,49	22,22 2,00	28,40 2,55	34,83 2,51	39,48 2,92	40,51 2,92
% H_2SO_4 $C \cdot 10^2$	45,37 2,61	52,40 2,73 ²	56,24 2,76	61,73 2,81 ³	71,26 3,15 ⁴	90,14 4,00	100,00 5,34

Наибольший температурный коэффициент электропроводности принадлежит чистой серной кислоте ($C > 5\%$). Температурный коэффициент электропроводности растворов с уменьшением концентрации серной кислоты плавно падает, проходит при 50 молекулярных процентах через минимум, затем несколько поднимается, про-

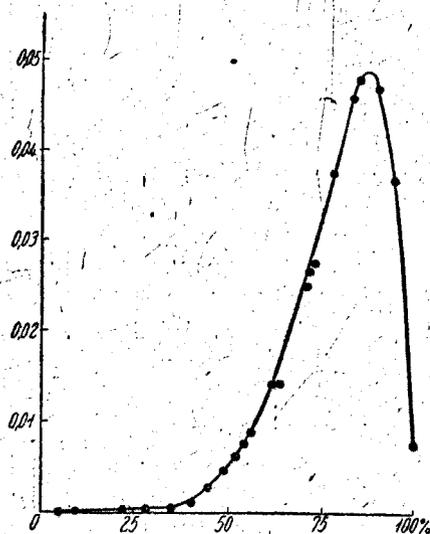


Рис. 1.

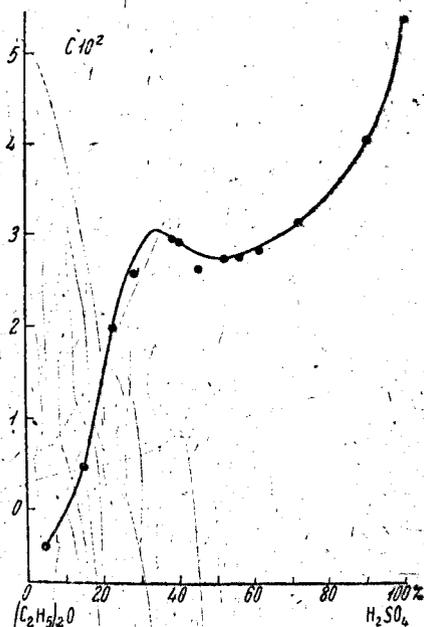


Рис. 2.

ходит через максимум, расположенный при 33 молекулярных процентах H_2SO_4 ; после этого с дальнейшим уменьшением концентрации серной кислоты температурный коэффициент электропроводности быстро убывает, проходит через нуль и становится отрицательным.

Таким образом, на кривой, выражающей зависимость температурного коэффициента электропроводности от концентрации раствора, мы находим две, особенные точки, относящиеся к тем концентрациям, при которых самые изотермы удельной

¹ Кольрауш. Л. с.; R. Knietzsch. Ber. 34, 4106, 1901.

² $\chi_{23} = 96 \cdot 10^{-4}$.

³ $\chi_{22,1} = 229 \cdot 10^{-4}$.

⁴ $\chi_{22,1} = 423 \cdot 9 \cdot 10^{-4}$.

электропроводности идут плавно и ни через какие особенные точки не проходят. Состав растворов, отвечающий максимуму и минимуму кривой (рис. 2), совпадает с составом соединений серной кислоты с этиловым эфиром, полученных Челинцевым и Козловым.¹ Отражение образования соединения между компонентами проводящей ток системы в виде максимума на кривой зависимости температурного коэффициента от состава раствора наблюдалось уже неоднократно; мною² было недавно указано, что состав образующегося соединения может обозначаться не только максимумом, но вообще особенной точкой. Данная система представляет именно такой случай, так как соединению $H_2SO_4 \cdot (C_2H_5)_2O$ отвечает вполне отчетливо выраженный минимум на кривой (рис. 2). Кроме того, эта кривая еще раз показывает, что изучение температурного коэффициента электропроводности электролитов дает возможность устанавливать состав проводящих соединений, даже в тех случаях, когда отдельные изотермы удельной электропроводности не дают на этот счет никаких указаний.

Молекулярная электропроводность рассчитана как на H_2SO_4 , так и на $(C_2H_5)_2O$, как электролит. Результаты вычислений приведены в табл. 3. Плотность растворов мною не измерялась, а интерполирована по данным Сабининой.

ТАБЛИЦА 3

% H_2SO_4	ν	μ	d	% $(C_2H_5)_2O$	ν_1	μ_1
100,00	0,053	0,26	1,85	—	—	—
96,53	0,057	2,10	1,80	3,47	1,200	44,93
92,85	0,061	2,85	1,74	7,15	0,596	27,65
92,39	0,062	2,73	1,72	7,61	0,566	25,07
88,61	0,067	3,22	1,65	11,39	0,394	18,92
87,78	0,068	3,12	1,64	12,22	0,370	16,93
82,81	0,076	2,85	1,56	17,19	0,276	10,39
78,77	0,084	2,30	1,49	21,23	0,234	6,46
77,17	0,086	2,29	1,47	22,33	0,221	5,84
76,65	0,086	2,14	1,46	23,35	0,217	5,43
70,05	0,101	1,41	1,39	29,95	0,178	2,49
68,12	0,106	1,45	1,26	31,88	0,171	2,34
62,99	0,120	1,04	1,30	37,01	0,154	1,34
61,23	0,125	0,97	1,28	38,77	0,149	1,12
59,30	0,133	0,77	1,24	40,70	0,147	0,87
56,03	0,143	0,63	1,22	43,97	0,138	0,61
52,39	0,157	0,30	1,18	47,61	0,131	0,30
47,42	0,183	0,18	1,13	52,58	0,125	0,12
41,45	0,219	0,11	1,08	58,55	0,117	0,06
34,42	0,279	0,09	1,02	65,58	0,111	0,04
27,44	0,382	0,07	0,96	72,56	1,109	0,02

Кривая молекулярной электропроводности для серной кислоты, как электролита, изображенная на рис. 3, представляет типичную аномальную кривую; в области очень высоких концентраций кривая проходит через крутой максимум, затем через минимум и второй максимум, после чего непрерывно падает, вначале круто, а потом более полого.

„Обращенная“ кривая (за электролит принят эфир) непрерывно возрастает с разведением (рис. 5). Обе кривые крайне схожи с кривыми, полученными ранее³ для систем $AsBr_3 - (C_2H_5)_2O$ и $AsCl_3 - (C_2H_5)_2O$. Для сравнения привожу кривую (рис. 4) молекулярной электропроводности $AsCl_3$ в $(C_2H_5)_2O$ и соответствующую

¹ Л. с.

² Усанович. Труды Сибирского физико-технического института 1, (вып. 3) 1, 1932.

³ Zts. phys. Chem. 124, 437, 1926; 140, 429, 1929; Ж. Р. Х. О. 59, 12, 1927.

„обращенную“ кривую (рис. 6). Полная аналогия между двумя аномальными кривыми (рис. 3 и рис. 4) несомненна, хотя AsCl_3 и H_2SO_4 — вещества совершенно различные. Точно так же аналогичны „обращенные“ кривые (рис. 5 и рис. 6).

Аномальный характер кривой молекулярной электропроводности серной кислоты в этиловом эфире дает все основания думать, что не H_2SO_4 — этот типичный сильный электролит водной электрохимии — является в данной системе электролитом. Предположение, что этиловый эфир при растворении в веществе с высокой диэлектрической постоянной ($\epsilon_{\text{H}_2\text{SO}_4} \approx 84$) распадается на ионы, а priori невероятно. Естественнее всего думать, что ни тот и ни другой компонент системы, а образуемые ими соединения являются в данном случае электролитами. Это подтвер-

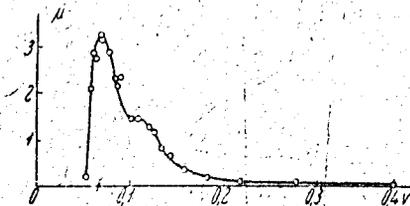


Рис. 3.

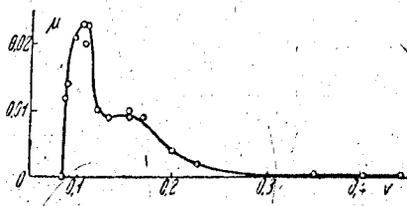


Рис. 4.

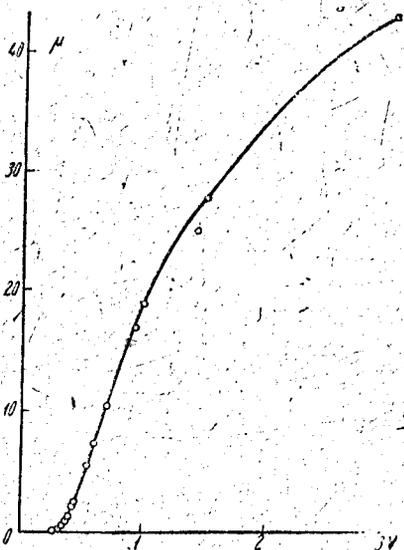


Рис. 5.

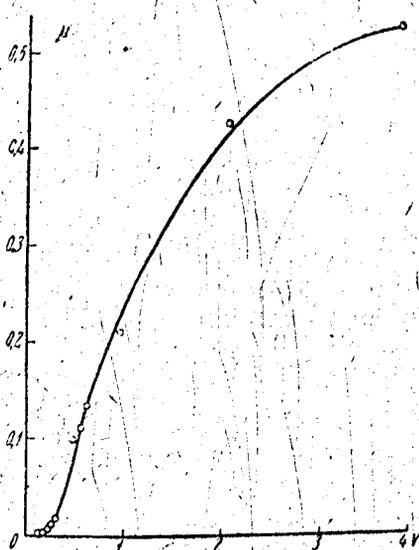
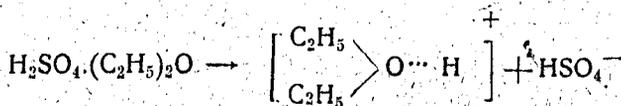
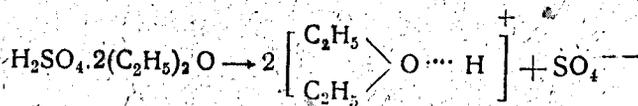


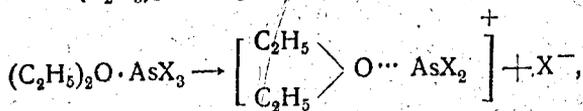
Рис. 6.

ждается ходом изменения температурного коэффициента электропроводности (рис. 2), который отражает два хорошо известных соединения между H_2SO_4 и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Схемы диссоциации можно себе представить в следующем виде:



С этой точки зрения легко может быть объяснена аналогия между данной системой и системами, образованными этиловым эфиром с трехгалогенидами мышьяка. Если считать, что соединения $(C_2H_5)_2O \cdot AsX_3$ диссоциируют по схеме:



то их можно рассматривать как производные известных оксониевых солей $(C_2H_5)_2O \cdot HX$, в которых H замещен на радикал- AsX_2 ; таким образом становится вполне понятной найденная аналогия. Отсюда можно сделать и обратный вывод, что соединения трехгалогенидов As и Sb являются оксониевыми.

Выводы

1. Изучена электропроводность системы $H_2SO_4 - (C_2H_5)_2O$ при температурах 0 и 25°. Получены полные кривые удельной электропроводности.
2. Молекулярная электропроводность, рассчитанная на H_2SO_4 , как электролит, имеет резко выраженный аномальный характер.
3. Ход зависимости температурного коэффициента электропроводности от состава раствора показывает, что электролитами в данной системе являются оксониевые соединения $H_2SO_4 \cdot (C_2H_5)_2O$ и $H_2SO_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$.

Поступило в Редакцию
15 июля 1933 г.