

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ В СЖИЖЕННЫХ
ГАЗАХXV. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КИСЛОТ И СОЛЕЙ В ЖИДКОМ
АММИАКЕ

Е. Н. Гурьянова и В. А. Плесков*

Изучение физико-химических свойств растворов электролитов в жидком аммиаке представляет большой интерес и составляет предмет очень многих исследований. Число работ, посвященных исследованию аммиачных растворов, значительно больше числа работ, относящихся к какому-либо другому растворителю, за исключением воды. Огромный интерес, проявленный к этим растворам объясняется тем, что изучение их свойств может дать большой материал не только для характеристики аммиака как растворителя, но и для общей теории растворов.

Сравнительно низкое значение диэлектрической постоянной D жидкого аммиака вызывает значительное усиление сил электростатического взаимодействия между ионами в аммиачных растворах по сравнению с водой. В частности, Монозон и Плесков¹ показали, что классическая теория Дебая-Онзагера не применима к растворам сильных электролитов в жидком аммиаке, даже при весьма больших разведениях (50 000 — 100 000 л./моль). С другой стороны, малая вязкость жидкого аммиака вызывает значительное увеличение подвижности ионов.

Однако специфичность аммиака не исчерпывается только его физическими свойствами вроде величины D и вязкости. Чрезвычайно характерно повышенное по сравнению с водой сродство молекулы NH_3 к протону, особенно наглядно проявляющееся в существовании прочного иона аммония и в значительно большей величине энергии сольватации H^+ в аммиаке по сравнению с энергией гидратации его в воде. По данным Плескова и Монозона² эта разница достигает 17,3 кал. Большое сродство аммиака к иону водорода, несомненно, должно отразиться на поведении кислот, растворенных в жидком аммиаке. Как известно, согласно теории Франклина³ ион аммония NH_4^+ является в жидком аммиаке аналогом иона гидроксония H_3O^+ в воде, и все соединения, отщепляющие ионы аммония, являются в жидком аммиаке кислотами. В первую очередь сюда относятся соли аммония и амиды кислот (например $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CONH}^+ + \text{NH}_4^+$). Следует подчеркнуть, что хотя сама по себе теория Франклина в значительной степени формальна, аналогия между ионами NH_4^+ и H_3O^+ является весьма глубокой.

В частности, аммиачные растворы аммонийных солей действительно обладают рядом свойств кислот — соответственно окра-

* Настоящая работа является диссертацией Е. Н. Гурьяновой, представленной на получение ученой степени кандидата химических наук.

шивают индикаторы, выделяют водород с металлами и, как показала работа Шатенштейна⁴, обладают каталитической активностью.

Задачей данной работы являлось, с одной стороны, определение электропроводности растворов ряда аммонийных солей в жидком аммиаке с целью выяснения применимости к ним современных теорий электропроводности — теории Дебая-Онзагера⁵ и теории Фюсса и Крауса⁶. С другой стороны, в ней исследовалось влияние специфической особенности жидкого аммиака, отмеченное выше — большого сродства к протону, — на поведение ряда различных по силе кислот в аммиачных растворах. Следует заметить, что, в то время как электропроводность амидов кислот была довольно подробно исследована Франклином и Краусом⁷ и Смитом⁸, показавшими, что сила амидов кислот в аммиаке, в общем параллельна силе соответствующих кислот в воде, электропроводность аммонийных солей осталась почти неизученной. Наряду с электропроводностью ряда различных кислот в аммиаке нами была также изучена электропроводность нитратов щелочно-земельных металлов. В основном это было сделано для того, чтобы с помощью более точной методики уточнить имеющиеся экспериментальные данные Франклина и Крауса⁷.

Экспериментальная часть

Нами была измерена электропроводность следующих соединений: NH_4NO_3 , NH_4Cl , NaCl , NH_4Br , NH_4ClO_4 , KClO_4 , CH_3COOH , CH_3COONa , CH_3COOK , HCOOH , HCOONa , $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, H_2S , HCN , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в жидком аммиаке. Основные измерения были проведены при $-40,0^\circ$, и разведениях до 100 000 л/моль.

Методика измерений совпадала в основном с описанной в работе Моносзона и Плескова¹.

Навески исследуемых солей вносились в прибор в маленьких стеклянных чашечках объемом около 0,5 см³. В случае навесок меньших 0,01 г, в чашечку вносилась навеска водного раствора исследуемого вещества определенной концентрации; раствор испарялся в вакуумэксикаторе и после тщательной просушки чашечка с налетом соли вводилась в прибор. Следует подчеркнуть, что результаты измерений не зависели от величины и способа взятия навесок и данные различных серий находились в хорошем согласии друг с другом. Навески муравьиной и уксусной кислот вводились несколько иначе. Тщательно очищенная кислота (очистка описана ниже) подвергалась осторожной перегонке в вакууме (при давлении около 10^{-3} мм) и разливалась по ампулам (навеска 0,1—0,5 г.) вскрывавшимся непосредственно перед вбрасыванием в прибор. Во избежание потерь как ампулы, так и прибор предварительно охлаждались.

Этот метод не мог быть применен к работе с синильной кислотой, упругость пара которой даже при -50° еще слишком велика. В этом случае мы поступали следующим образом: чистая синильная кислота (получение и очистка описаны ниже) перегонялась в пикнометр, снабженный краном. Из пикнометра через специальный шлиф, требуемое количество HCN отгонялось в прибор для измерения электропроводности (охлажденный жидким воздухом и откачанный масляным насосом), после чего немедленно в нем конденсировался

аммиак. Количество HCN определялось по разности в весе пикнометра до и после перегонки.

Навески сероводорода брались по объему при помощи прибора, изображенного на рис. 1. Объем B , заключенный между кранами b и c , являлся мерой объема газообразного сероводорода, взятого для исследования. Величина его была точно измерена калиброванием ртутью. Во время опыта эта часть прибора вплоть до кранов b и c находилась в водяном термостате. После заполнения прибора газообразным сероводородом (получавшимся путем испарения жидкого H_2S , находившегося в приемнике A , охлажденном смесью ацетона с твердой углекислотой), последний ток сухого водорода вытеснялся при помощи системы кранов a, b, c, d, f в прибор для измерения электропроводности и поглощался сконденсированным в нем жидким аммиаком. Вес сероводорода, заключенного в объеме B , вычислялся по нормальной плотности и простым газовым законам. Он составлял обычно около 0,05 г.

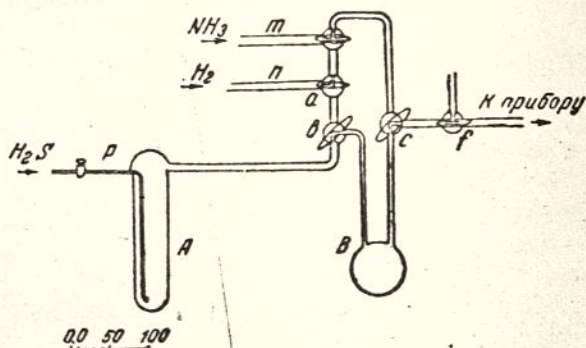


Рис. 1.

Измерительная часть

Измерительная аппаратура состояла из прямого мостика (длинной 1 м) с прокалбированной платиново-иридиевой проволокой диаметром в 0,2 мм, магазина сопротивлений (Гартман и Браун) до 100 000 Ω , лампового генератора звуковой частоты и двухлампового усилителя с телефоном. Для компенсации емкостных сопротивлений, особенно сильно сказывавшихся при измерении электропроводности разбавленных растворов, параллельно магазину или прибору для измерения электропроводности, включался переменный воздушный конденсатор. Положение минимума звука находилось с точностью до 0,1—0,3 мм. Ввиду того, что точность измерений электропроводности разбавленных растворов была ограничена, главным образом величиной собственной электропроводности жидкого аммиака, представлялось нецелесообразным применение более сложных схем.

Специальные опыты показали, что измерения величины электропроводности были независимы как от константы прибора, так и от частоты генератора (изменявшейся в пределах 1200—2000 колебаний в секунду).

Большая часть исследованных нами электролитов являлись препаратами Кальбаума, Мерка и Де-Гаэна и были просушены при наивысшей допустимой для всех температуре. Препараты: HCN , H_2S , HCOOH и CH_3COOH очищались и получались несколькими различными способами.

Уксусная кислота. Для определения электропроводности уксусной кислоты был взят препарат Кальбаума, имеющий температуру плавления 12,7°, что соответствовало 3% содержания воды.

NH_4NO_3 Рис. 2	I	$\begin{cases} v = 9,39 \\ \lambda = 106,02 \end{cases}$	19,51	40,58	86,57	182,8	388,0	827,5	1758		
	II	$\begin{cases} v = 333,6 \\ \lambda = 187,5 \end{cases}$	115,4 699,1 209,55	129,26 1458 229,3	147,88 3017 244,75	169,78 6341 254,56	198,34 13360 260,53	216,4 28620 266,1	235,63 60780 270,4		
NH_4Cl Рис. 3	I	$\begin{cases} v = 10,08 \\ \lambda = 62,8 \end{cases}$	20,98	43,81	94,05	194,2	411,2	877			
	II	$\begin{cases} v = 345,8 \\ \lambda = 148,1 \end{cases}$	72,38 736,7 177,9	86,42 1546 206,0	108,87 3235 231,3	130,58 6824 250,4	158,13 14471 263,4	188,0 30294 270,6	63060 273,5		
NaCl Рис. 4	I	$\begin{cases} v = 74,31 \\ \lambda = 124 \end{cases}$	166,2	379,7	860,5	1961,4	4430	10020	50920		
	II	$\begin{cases} v = 49,35 \\ \lambda = 112 \end{cases}$	111,5 135	255,2 163,2	579,3 194	1322 222,9	3042 249,5	6906 268,5	15470 280	285,2	79070
NH_4Br Рис. 5	I	$\begin{cases} v = 2,93 \\ \lambda = 86,03 \end{cases}$	6,23	13,34	28,07	59,99	129,1	272,5	579,5	1228	2597
	II	$\begin{cases} v = 49,63 \\ \lambda = 126,8 \end{cases}$	91,67 108,5 148,2	100,1 236,9 173,3	112,6 517,1 199,2	130,05 1137 224	152,0 2464 243,6	177,0 5317 258,8	201,8 11410 270,0	225,5 24920 279	244,2 54150 278,8
NH_4ClO_4 Рис. 4	I	$\begin{cases} v = 22,49 \\ \lambda = 142 \end{cases}$	51,37	116,7	262,2	600,9	1323	2971	6663	15240	33310
	II	$\begin{cases} v = 18,69 \\ \lambda = 139,2 \end{cases}$	156,4 41,68	175,7 94,98	197,3 214,8	218,1 485,6	236 1108	248,9 2526	258 5773	266,2 13020	269,1 29150
KClO_4 Рис. 4	I	$\begin{cases} v = 46,52 \\ \lambda = 159,3 \end{cases}$	106,4	246,6	557,9	1241	2809	6372	14180	31290	68330
	II	$\begin{cases} v = 35,98 \\ \lambda = 152,6 \end{cases}$	185,2 79,67 173,8	210,5 185,1 200,6	238,3 421,4 227,2	262,5 953,7 253,6	283,7 2137 273,9	297,1 4826 289,8	302 11010 298,5	306,3 24490 304,2	307 55370 305,7
CH_3COOH Рис. 2	I	$\begin{cases} v = 4,12 \\ \lambda = 11,25 \end{cases}$	9,32	21,59	48,91	111,5	257,9	587,8	1346	3061	6993
	II	$\begin{cases} v = 29,51 \\ \lambda = 16,65 \end{cases}$	12,45 67,52 22,3	15,17 154,5 30,9	19,85 354,1 43,4	27,17 803,1 60,7	38,18 1842 84,2	53,44 4185 113,1	74,44 9596 148,7	101,6 21840 183,9	132,3 49890 216,5
CH_3COONa Рис. 3	I	$\begin{cases} v = 101,3 \\ \lambda = 28,9 \end{cases}$	225,8	522,3	1178	2732	6121	13710	30940	71480	
	II	$\begin{cases} v = 107,8 \\ \lambda = 30,58 \end{cases}$	40,1 240,9 41,45	56,3 547,7 57,78	74,5 1259 80,18	105,4 2844 107,8	136,0 6514 140,4	169,5 14920 173,4	200,0 33370 202,0	226,4 76340 229,7	256,3 63020 253,1
CH_3COOK Рис. 2	I	$\begin{cases} v = 86,46 \\ \lambda = 28,82 \end{cases}$	205,4	470,4	1072	2432	5524	12520	28120	64450	
	II	$\begin{cases} v = 89,59 \\ \lambda = 28,87 \end{cases}$	40,5 201,2 39,98	56,86 460,7 56,11	79 1045 78,01	108,2 2406 107,2	143,6 5513 142,4	182,3 12470 180,6	220,5 28040 218,5	256,3 63020 253,1	

5559 11650
259,2 269,6

HCOOH Рис. 3	I	$\nu = 4,62$	10,37	23,21	51,75	116,8	265,9	610,4	1423	3158	7124	16330	36940	84720
	II	$\lambda = 26,83$	29,67	35,77	45,71	60,48	81,23	108,1	141,0	174,8	208,1	236,1	252,3	260,6
HCOONa Рис. 5	I	$\nu = 11,52$	26,01	59,55	137,7	309,7	700,8	1598	3699	8431	19060	43480	255,2	
	II	$\lambda = 30,12$	37,51	47,4	63,85	85,16	112,4	144	180,7	213,6	237,9			
C ₆ H ₅ COOH Рис. 5	I	$\nu = 70,01$	160,5	306,0	828,3	1889	4239	9648	21560	48800				
	II	$\lambda = 54,2$	72,4	96,5	125,9	160,5	224	245	262					
C ₆ H ₅ COONa Рис. 5	I	$\nu = 30,84$	208,0	475,1	1087	2500	5621	13200	297500					
	II	$\lambda = 90,46$	80,65	107,0	139,3	175,6	205,3	234,5	257,7					
C ₆ H ₅ COONa Рис. 4	I	$\nu = 91,57$	206,5	466,0	1068	2453	5634	12860	29500	66680				
	II	$\lambda = 30,84$	42,27	57,94	79,15	105,15	135,1	165,0	191,7	209,2				
H ₂ S Рис. 6	I	$\nu = 81,66$	184,5	421,0	960,0	2206	5018	11490	26330	60440				
	II	$\lambda = 29,62$	40,63	55,95	76,35	102	130,7	160,1	186,7	206				
HCN Рис. 6	I	$\nu = 394$	898,6	2071	4718	10500	24340	54190						
	II	$\lambda = 60,54$	82,09	109,2	139,0	168,1	192,0	208,0	208,2					
Sr(NO ₃) ₂ Рис. 4	I	$\nu = 211,6$	479,2	1091	2497	5654	13050	29020	66030					
	II	$\lambda = 47,45$	64,48	86,71	114,0	142,7	171,4	194,6						
Ba(NO ₃) ₂ Рис. 6	I	$\nu = 17,3$	38,85	89,53	194,6	441,7	985,2	2204	4981	11250	24800	56700		
	II	$\lambda = 67,97$	82,33	103,0	128,2	158,9	190,2	220,1	243,8	263	268,7	271,1		
Ca(NO ₃) ₂ Рис. 4	I	$\nu = 38,85$	87,81	197,8	452,0	1030	2333	5223	11760	26500	59600			
	II	$\lambda = 82,54$	103,05	129,5	160,7	194,4	225,5	250,1	266,9	273,1	273,2			
Sr(NO ₃) ₂ Рис. 4	I	$\nu = 5,82$	12,78	28,65	63,49	141,8	319,0	721,0	1639,5	3719	8416	18890	42690	
	II	$\lambda = 73,25$	81,42	94,88	116,7	138,6	167,6	199,2	228,1	251,8	269,9	274,2	276,2	
Ba(NO ₃) ₂ Рис. 6	I	$\nu = 4,605$	10,22	22,88	51,08	115,2	261,3	585,8	1309	2951	6587	15040	33400	
	II	$\lambda = 73,32$	80,62	92,67	110,6	134,4	163,7	193	222,3	244,8	261,7	275,6	277,6	
Ca(NO ₃) ₂ Рис. 4	I	$\nu = 4,05$	9,29	20,8	47,83	109,7	249,3	569,3	1319	3064	6930	15794		
	II	$\lambda = 83,53$	101,3	124,0	152,9	184,9	219,8	255,7	308,3	368	434,5	498,4		
Sr(NO ₃) ₂ Рис. 6	I	$\nu = 7,92$	17,87	40,39	93,93	215,1	493,4	1132	2592	5946	13580			
	II	$\lambda = 96,75$	118,6	145,45	177,4	211	253,1	299,9	356,3	423,3	487,8			
Ba(NO ₃) ₂ Рис. 6	I	$\nu = 159,3$	359,9	816,6	1819	4096	9292	21100	47870	110300				
	II	$\lambda = 113,1$	139,1	168,8	199,9	234,4	273,8	324,5	384,3	452,6				
Ca(NO ₃) ₂ Рис. 4	I	$\nu = 77,03$	173,5	382,5	867,8	1940	4383	9753	22070	49150				
	II	$\lambda = 93,12$	114,5	139,9	169,9	201,6	235,9	275	325,6	384,3				
Sr(NO ₃) ₂ Рис. 4	I	$\nu = 123,1$	273,7	628,4	1433	3234	7212	16090	36790	83090				
	II	$\lambda = 106,3$	131,1	161,5	194,4	229,9	270	317,9	379,2	447,2				
Ba(NO ₃) ₂ Рис. 4	I	$\nu = 21,65$	48,47	108,0	247,2	565,1	1296	2950	6713	15610	35220	72370		
	II	$\lambda = 70,63$	83,56	101,0	126,3	155,6	188,5	224,1	265,1	316,5	376,4	443,8		

Путем многократного (10—12 раз) вымораживания температура ее плавления была повышена до 14° ; затем эта кислота подвергалась обработке безводным медным купоросом, что дало повышение температуры ее плавления до $15,5^{\circ}$. После этого к кислоте было добавлено вычисленное количество уксусного ангидрида (Кальбаум), как раз достаточное для реакции с остатком воды, и смесь была (в запаянной трубке) нагрета до $180-200^{\circ}$; при этой температуре она была выдержана в течение 12 часов. После этого кислота перегонялась в вакууме; температура плавления ее лежала в пределах $16,4-16,5^{\circ}$.

Муравьиная кислота. Для работы была взята муравьиная кислота (Кальбаум), имеющая температуру плавления $5,6^{\circ}$, путем многократного вымораживания температура плавления ее была повышена до $8,25^{\circ}$, затем она была перегнана в вакууме в приборе, описанном выше. Окончательный продукт имел температуру плавления $8,4^{\circ}$.

Сероводород. Сероводород получался из сернистого натрия и соляной кислоты. Полученный газ пропускался через промывалку с водой, тщательно сушился фосфорным ангидридом и сжигался путем охлаждения его смесью ацетона с твердой углекислотой. Часть его отгонялась затем в описанный выше сосуд В (рис. 1), находившийся в термостате.

Синильная кислота. Синильная кислота получалась из железистосинеродистого калия $K_4Fe(CN)_6$ действием серной кислоты, сушилась фосфорным ангидридом и отгонялась в специальные пикнометры, из которых брались навески кислоты для работы.

Результаты измерений приведены в табл. 1 и рис. 2, 3, 4, 5 и 6.

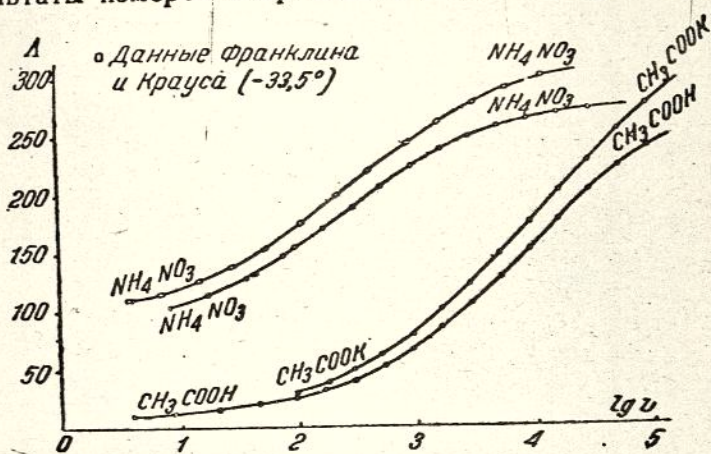


Рис. 2.

Обсуждение результатов

Как указывалось выше, электропроводность некоторых из исследованных нами электролитов, а именно: хлористого аммония, азотно-кислых аммония, стронция и бария, была измерена в 1900—1905 гг. Франклином и Краусом⁷.

Если сравнить величины электропроводности этих электролитов, полученные Франклином и Краусом при $-33,5^{\circ}$, с нашими, то из рис. 2, 3, 4 и 6 видно, что в общем кривые протекают параллельно: не-

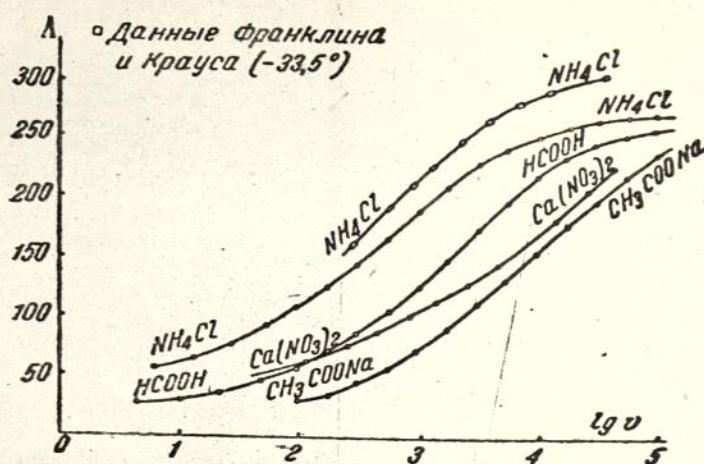


Рис. 3.

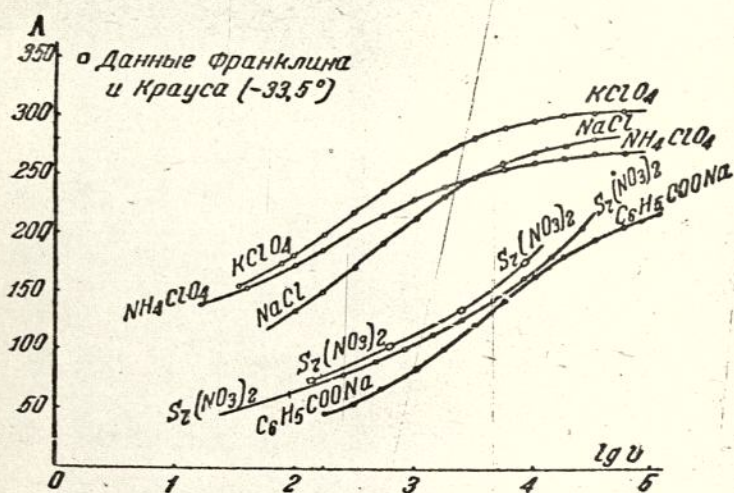


Рис. 4.

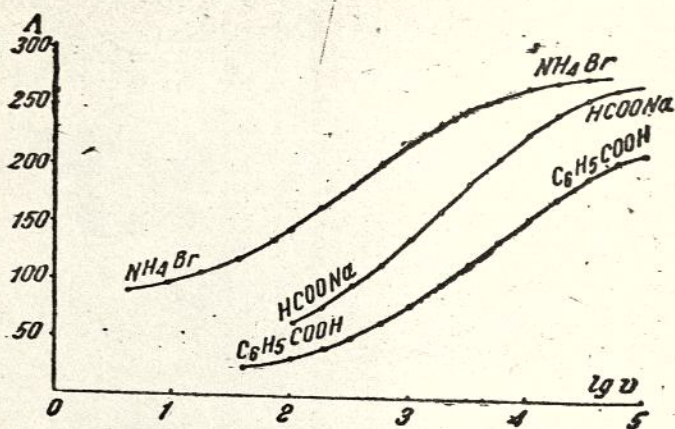


Рис. 5.

сколько более сильное расхождение кривых для NH_4Cl и NH_4NO_3 объясняется тем, что Франклин и Краус не вводили поправки на собственную электропроводность аммиака, которая сказывается довольно сильно на электропроводности разбавленных растворов, достигая примерно 5% от измеряемой величины при 100 000 л/моль. Следует отметить, что между различными сериями определений электропроводности одного и того же электролита у Франклина и Крауса зачастую налицо значительное расхождение; примером может служить NH_4Cl .

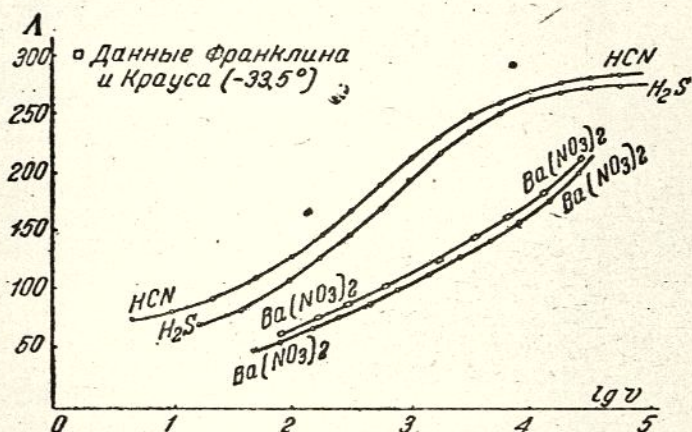


Рис. 6.

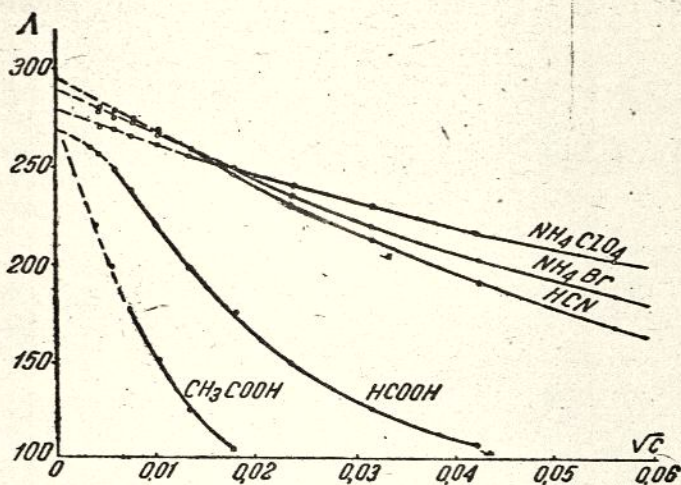


Рис. 7.

Для нахождения значений предельных электропроводностей (λ_0) исследованных электролитов, мы попытались прежде всего воспользоваться экстраполяцией по Кольраушу, выражая электропроводность как функцию от квадратного корня из концентрации. Кривые $\lambda - \sqrt{c}$ для некоторых исследованных нами типичных сильных и слабых электролитов приведены на рис. 7. Для сильных электролитов типа NH_4Cl , NH_4Br , HCN и др. прямолинейная зависимость λ от $\sqrt{c}$ (для

малых c) соблюдается довольно хорошо, и экстраполяция на бесконечное разведение в этих случаях может быть проведена с относительно небольшой ошибкой. Заслуживает внимания тот факт, что во многих случаях при крайних разведениях можно заметить некоторые отступления от прямолинейности (в сторону вогнутости к оси абсцисс); в известной мере эти отступления могут объясняться неточностью, связанной с введением поправки на собственную электропроводность растворителя. Не лишено, однако, вероятности, что здесь сказывается и иная принципиальная причина, на которой мы остановимся ниже.

Для более слабых электролитов, примером которых является уксусная кислота и ее соли, линейная зависимость λ от $\sqrt{c}$ при достигнутых нами разведениях (порядка 100 000 л/моль) еще не наблюдается и экстраполяция на бесконечное разведение сопряжена с значительной, порядка 10%, ошибкой в величине λ_0 .

Линейная зависимость между λ и $\sqrt{c}$ в форме

$$\lambda = \lambda_0 - \alpha \sqrt{c}$$

ТАБЛИЦА 2

Электролит	1 α вычисл. по Дебаю-Онза- гера	2 α экспери- мент.	3 λ_0 по Коль- раушу	4 λ_0 по Фюоссу- Краусу	5 λ_0 по Краусу- Брею (— 33,50)
KClO ₄	1,06	1,49	317	318	
NH ₄ ClO ₄	0,99	1,73	280	279	
NH ₄ NO ₃	0,98	1,70	278	278	
NH ₄ Br	1,01	2,34	290	288	302
NaCl	1,02	1,95	301	299	303
NH ₄ Cl	1,00	3,15	286	282	
H ₂ CN	1,02	2,50	294	294	310
H ₂ S	1,01	2,65	287	287	
HCOOH	0,98	4,25	275	274	
HCOONa	1,01	6,46	292	282	
C ₆ H ₅ COOH	0,90	(8,3)	(238,7)	225	
C ₆ H ₅ COONa	0,92	(7,8)	(241,5)	229	
CH ₃ COOH	0,98	(13,4)	(276)	256	
CH ₃ COONa	0,98	(13,1)	(274)	256	
CH ₃ COOK	1,08	(16,8)	(323)	297	
$\frac{1}{2}$ Ba(NO ₃) ₂	3,73	(39)	(280)	—	
$\frac{1}{2}$ Sr(NO ₃) ₂	3,86	(41)	(296)	—	
$\frac{1}{2}$ Ca(NO ₃) ₂	3,82	(41)	(293)	—	

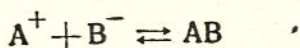
вытекает из теории Дебая-Онзагера, согласно которой угловой коэффициент α является функцией диэлектрической постоянной и вязкости растворителя (а также λ_0). В табл. 2 в графе 1 даны значения α , вычисленные по Дебаю-Онзагера, причем были приняты следующие величины для диэлектрической постоянной и вязкости жидкого NH₃ (при — 40°): $D = 23$ (интерполяция данных Пальмера и Шлундта¹⁰); $\eta = 0,00276$ (Монозон и Плесков¹); в графе 2 даны значения α , найденные на опыте; в графе 3 — значения λ_0 , полученные экстраполяцией кривых $\lambda - \sqrt{c}$. Данные в скобках являются приближенными.

В графе 4 приведены значения λ_0 , полученные экстраполяцией по способу Фюосса и Крауса⁶, о которых речь будет идти дальше. Наконец, в графе 5 даны для сравнения значения λ_0 , вычисленные Краусом и Бреем⁷ по данным Франклина и Крауса (для $-33,5^\circ$), полученные ими путем экстраполяции, основанной на предположении о справедливости закона разведения Оствальда в аммиачных растворах (при больших разведениях).

Из сопоставления величин α , приведенных в таблице, следует, что количественно теория Дебая-Онзагера при достигнутых разведениях (порядка 100 000 л/моль) к растворам электролитов в жидком аммиаке не применима. Для сильных электролитов отступления от теории составляют 200—300%, для более слабых — отступления эти еще больше; например, для уксусной кислоты и ее солей α определенное экспериментально в 13—16 раз больше вычисленного теоретически. Особенно сильные отступления наблюдаются в случае нитратов щелочно-земельных металлов.

Как известно, теория Онзагера является лишь предельной. В жидком аммиаке, ввиду его сравнительно низкой диэлектрической постоянной, силы электростатического взаимодействия должны играть значительно большую роль, нежели в воде. Очевидно, что ряд приближений, сделанных Дебаем-Онзагером, в данном растворителе допустим лишь в области крайне малых концентраций, не могущей быть исследованной при помощи методики, описанной в настоящей работе.

Сравнительно недавно Фюосс и Краус⁶ опубликовали теорию, описывающую электропроводность растворов в растворителях с сравнительно малой диэлектрической постоянной. Теория эта, представляющая развитие взглядов Бьеррума, основную причину отступлений подобных растворов от классической теории Дебая-Онзагера, видит в явлении так называемой „ионной ассоциации“, заключающейся в том, что при значительной величине электростатических сил, действующих между ионами, имеется довольно большая вероятность подхода двух разноименных ионов на малое расстояние друг к другу, близкое к контакту. Подобная „ионная пара“ является в первом приближении электронейтральной и не участвует в электропроводности. Хотя теория дает возможность непосредственного учета количества ионных пар как функции концентрации и свойств растворителя, Краус и Фюосс делают далее предположение о приложимости к равновесию между ионными парами и свободными ионами



закона действующих масс и определяют константу диссоциации (точнее говоря константу ионной ассоциации) электролита. Хотя подобное предположение и не имеет строгого обоснования, однако, при условии малости количества ионов, находящихся в промежуточном (между свободным и ассоциированным) состоянии оно, повидимому, не вносит большой ошибки. С другой стороны, оно чрезвычайно упрощает вычисление, позволяет получить теоретически электропроводность данного электролита, как функцию концентрации (при условии знания предельной электропроводности λ_0 и радиуса ионной пары, равного сумме радиусов составляющих ее ионов) и дает, в виде константы диссоциации, удобную характеристику его силы.

Казалось, поэтому вполне естественным попытаться обработать полученные нами данные с точки зрения теории Фюосса-Крауса.

В частности, представляло интерес определение предельных значений λ_0 по методу Фюосса и Крауса, поскольку экстраполяция по Кольраушу дает в случае более слабых электролитов лишь весьма приближенные значения. В столбце 4 табл. 2 приведены величины λ_0 , вычисленные по экспериментальным точкам, согласно теории Фюосса-Крауса, описанной выше. Из сопоставления величин предельной электропроводности определенных экстраполяцией по Кольраушу и вычисленных по Фюоссу и Краусу видно, что для сильных электролитов мы имеем очень близкое совпадение. Поскольку при вычислении λ_0 по Фюоссу и Краусу используются теоретические значения коэффициентов α , следует заключить, что при разведениях, значительно больших, нежели достигнутые нами, графики $\lambda = f(\sqrt{c})$ должны дать прямые с наклонами, соответствующими теории Дебая-Онзагера. Прямолинейность же, полученная нами, объясняется, очевидно, тем, что как раз в области концентраций 0,00001—0,0001 N находится точка перегиба кривых. Это подтверждается отмеченной выше тенденцией прямых к загибу вниз, а также тем, что, как правило, значения λ_0 , вычисленные по Фюоссу и Краусу, несколько ниже экстраполированных по Кольраушу. В случае слабых электролитов расхождение между величинами λ_0 , определенными обоими методами, гораздо больше, причем всегда данные, найденные по Фюоссу и Краусу, значительно ниже, что вполне согласуется со сказанным выше.

Для выяснения пределов применимости теории Фюосса и Крауса к растворам в жидком аммиаке, нами были вычислены по способу, данному названными авторами, величины λ некоторых электролитов для различных концентраций.

Результаты расчетов для NH_4ClO_4 и CH_3COOH , являющиеся типичными, приведены в табл. 3. Из рассмотрения этой таблицы следует, что к слабым электролитам теория Фюосса и Крауса применима в очень широких пределах концентрации, начиная примерно с $c = 0,1$ —0,05 N. При сильных электролитах применимость теории Фюосса

ТАБЛИЦА 3

c	λ эксперим.	λ вычисл.	$\Delta\lambda$	f	γ
Перхлорат аммония					
0,05	140,5	64,9	75,6	0,50	0,61
0,02	156,3	111,5	44,8	0,56	0,68
0,01	171,5	158,4	13,1	0,61	0,74
0,005	190,2	182,6	7,6	0,68	0,79
0,002	220,4	213,7	6,7	0,76	0,86
0,001	230,0	228,2	1,8	0,82	0,91
0,0005	243,0	242,0	1,0	0,86	0,94
0,0001	262,5	261,5	1,0	0,94	0,97
0,00002	270,0	269,4	0,6	0,96	0,98
Уксусная кислота					
0,1	12,0	9,98	2,02	0,04	0,05
0,05	14,5	13,3	1,2	0,05	0,067
0,01	26,0	26,8	-0,8	0,09	0,11
0,005	34,0	34,2	-0,2	0,117	0,15
0,001	65,0	67,0	-1,0	0,22	0,28
0,0001	150,0	149,2	-1,2	0,52	0,50

и Крауса ограничена областью более разбавленных растворов, начиная с концентраций меньших 0,002—0,001 N. В 4 и 5 столбцах табл. 3 приведены величины коэффициентов электропроводности f —определенные экспериментально и степени диссоциации γ —вычисленные по Фюоссу и Краусу. Как видно из таблицы значения γ заметно меньше единицы, даже в разбавленных растворах. Таким образом ассоциация ионов играет в жидком аммиаке роль не менее важную, чем междионное взаимодействие в смысле теории Дебая-Онзагера. В особенности это справедливо, конечно, для более слабых электролитов типа уксусной кислоты.

Подводя итог, можно сказать, что представление о наличии ионной ассоциации удовлетворительно передает изменение электропроводности растворов в жидком аммиаке в довольно широком интервале концентраций. Поэтому значения λ_0 , вычисленные по методу Фюосса-Крауса, являются (в особенности для слабых электролитов) значительно более надежными, чем определенные по Кольраушу.

Пользуясь этими величинами и следующими значениями подвижности ионов:

K^+	Na^+	NO_3^-
164,0	130,1	165,0

(вычисленными Фюоссом и Краусом¹¹ по данным Плескова и Монозона), мы получили следующие значения подвижностей ионов исследованных нами электролитов (табл. 4). При рассмотрении данных

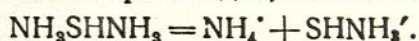
ТАБЛИЦА 4

Ион	По какой соли	Подвижность при (— 40,0°)
Cl^-	$NaCl$	169
NH_4^+	NH_4NO_3	113
NH_4^+	NH_4Cl	113
Br^-	NH_4Br	175
ClO_4^-	NH_4ClO_4	166
ClO_4^-	$KClO_4$	153
$HCOO^-$	$HCOONH_4$	161
CH_3COO^-	CH_3COONH_4	143
$C_6H_5COO^-$	$C_6H_5COONH_4$	112
$SHNH_3^+$	NH_4SHNH_3	174
CN^-	NH_4CN	181
$\frac{1}{2} Ba^{++}$	$Ba(NO_3)_2$	(167)
$\frac{1}{2} Sr^{++}$	$Sr(NO_3)_2$	(183)
$\frac{1}{2} Ca^{++}$	$Ca(NO_3)_2$	(180)

таблицы прежде всего бросается в глаза сравнительно низкая подвижность иона аммония. Несомненно, что относительное понижение подвижности NH_4^+ объясняется большой сольватацией его в жидком аммиаке, в свою очередь находящейся в связи со значительным сродством протона к молекулам NH_3 . Следует отметить, что значение подвижности NH_4^+ , вычисленное по предельным электропроводностям NH_4NO_3 (с использованием подвижности NO_3^-) и NH_4Cl (с использованием подвижности Cl^-) полностью совпадают. В случае ClO_4^- налицо некоторое расхождение между значениями подвижности вычис-

ленной по электропроводностям NH_4ClO_4 и KClO_4 . Причину этого расхождения нам определить не удалось, частично оно может объясняться меньшей надежностью препарата KClO_4 и неточностью экстраполяции. Это же относится и к подвижностям анионов органических кислот, где вычисление по электропроводностям Na и K — солей дает несколько меньшие величины. Поскольку кислоты, применявшиеся нами, были весьма тщательно очищены, соли же их подобной очистке подвергнуты быть не могли; в табл. 4 эти цифры не приведены.

Величина предельной электропроводности H_2S с несомненностью указывает на то, что в жидком аммиаке он диссоциирует как одноосновная кислота; с другой стороны, несомненно, что при низкой температуре и избытке аммиака в растворе должен существовать нейтральный сернистый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Весьма вероятно, что вторая молекула NH_3 в нем связана иначе (слабее), нежели первая; на это указывает, в частности, крайняя нестойкость $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, распадающегося в обычных условиях на $\text{NH}_4\text{SH} + \text{NH}_3$. Поэтому диссоциация сероводорода в жидком аммиаке происходит, по всей вероятности, по схеме:



Подвижности ионов щелочно-земельных металлов, приведенные в таблице, имеют лишь ориентировочное значение, так как экстраполяция, в этих случаях весьма ненадежна.

Второй задачей наших исследований являлось изучение влияния специфических свойств аммиака на поведение кислот. Как видно из вышеприведенных кривых электропроводности, кривые кислот и соответствующих им солей разнятся друг от друга очень незначительно. Таким образом, существующее в воде различие между силой слабых кислот и их щелочных солей в жидком аммиаке исчезает. По сути дела это не является неожиданным, поскольку в жидком аммиаке мы имеем дело, в случае кислот, с их аммонийными солями, что в свою очередь, является следствием резко выраженного сродства молекулы NH_3 к протону.

Наиболее интересным является поведение в жидком аммиаке тех кислот, которые в водных растворах относятся к числу наиболее слабых, в первую очередь синильной и сероводорода. В табл. 5 приведены значения коэффициентов электропроводности этих и некоторых органических кислот в воде и в жидком аммиаке. Данные таблицы показывают, что HCN и H_2S в жидком аммиаке не уступают по своей силе такой кислоте, как HCl . Равным образом и коэффициенты электропроводности слабых органических кислот, хотя и уступают несколько по своей величине коэффициентам электропроводности сильных кислот, однако, являются значительно большими, чем коэффициенты электропроводности тех же кислот в водных растворах. Таким образом жидкий аммиак оказывает нивелирующее действие на силу кислот, вызывая усиление слабых; это действие особенно ярко выражено в случае наиболее слабых неорганических кислот (H_2S и HCN). Это усиление особенно наглядно может быть характеризовано при помощи констант диссоциации, вычисленных по теории Фюосса и Крауса и приведенных в табл. 6, в которой даны также значения суммы ионных радиусов (a). Следует напомнить, что согласно теории Фюосса и Крауса константа диссоциации является для данного растворителя однозначной функцией радиуса ионной пары, причем увеличение последнего вызывает весьма резкий рост константы диссоциации. В последней графе табл. 6 даны константы диссоциации кислот в водных растворах.

ТАБЛИЦА 5
Коэффициенты электропроводности

Электролит	Растворитель	κ 0,00002	κ 0,0001	κ 0,001	κ 0,005	κ 0,01	κ 0,05	κ 0,1
HCl	$\begin{cases} \text{NH}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{cases}$	0,948 —	0,894 —	0,662 0,992	0,450 0,981	0,377 0,974	0,246 0,974	0,216 0,924
H ₂ S	$\begin{cases} \text{NH}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{cases}$	0,981 —	0,941 —	0,692 —	0,467 0,006	0,384 0,003	0,254 0,001	— —
HCN	$\begin{cases} \text{NH}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{cases}$	0,945 —	0,935 —	0,715 —	0,540 —	0,455 —	0,315 —	0,266 0,0001
HCOOH	$\begin{cases} \text{NH}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{cases}$	0,934 —	0,807 —	0,456 0,346	0,265 0,193	0,205 0,132	0,126 0,090	0,109 0,04
HCOONa	$\begin{cases} \text{NH}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{cases}$	0,934 —	0,803 —	0,476 0,976	0,268 0,925	0,216 0,901	— 0,890	— 0,821
C ₆ H ₅ COOH	$\begin{cases} \text{NH}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{cases}$	0,897 —	0,697 —	0,345 0,226	0,186 0,109	0,142 0,078	— —	— —
C ₆ H ₅ COONa		0,915	0,720	0,374	0,201	—	—	—
CH ₃ COOH	$\begin{cases} \text{NH}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \end{cases}$	0,845 —	0,587 0,303	0,257 0,116	0,133 0,056	0,101 0,04	0,06 0,018	0,04 0,013

ТАБЛИЦА 6

Электролит	K_{NH_3}	$\alpha \cdot 10^8$	$K_{\text{H}_2\text{O}}$
NH ₄ ClO ₄	$5,4 \cdot 10^{-3}$	6,00	
NH ₄ NO ₃	$4,3 \cdot 10^{-3}$	5,18	
NH ₄ Br	$2,4 \cdot 10^{-3}$	3,99	
NH ₄ Cl	$1,28 \cdot 10^{-3}$	3,31	
HCN	$1,9 \cdot 10^{-3}$	3,66	$4,7 \cdot 10^{-10}$
H ₂ S	$9,8 \cdot 10^{-4}$	3,05	$5,7 \cdot 10^{-8}$
HCOOH	$3,4 \cdot 10^{-4}$	2,60	$2,14 \cdot 10^{-4}$
HCOONa	$3,5 \cdot 10^{-4}$	2,59	
C ₆ H ₅ COOH	$1,5 \cdot 10^{-4}$	2,32	$6,6 \cdot 10^{-5}$
C ₆ H ₅ COONa	$1,8 \cdot 10^{-4}$	2,38	
CH ₃ COOH	$7,7 \cdot 10^{-5}$	2,16	$1,82 \cdot 10^{-5}$
CH ₃ COONa	$1,0 \cdot 10^{-4}$	2,22	
CH ₃ COOK	$7,7 \cdot 10^{-5}$	2,15	

Как отмечалось уже выше, константы диссоциации Фюосса и Крауса имеют в известной мере условный характер. Однако из таблицы видно, что их значения правильно передают относительную силу кислот и согласуются с приведенными выше коэффициентами электропроводности.

Сравнение констант диссоциации H_2S ($5,7 \cdot 10^{-8}$ в воде и $0,98 \cdot 10^{-3}$ в жидком аммиаке) и особенно HCN ($4,7 \cdot 10^{-10}$ и $1,9 \cdot 10^{-3}$ соответственно) показывает, насколько большим может быть усиливающее действие жидкого аммиака.

Особо нужно остановиться на поведении органических кислот. Как явствует из вышеизложенного, усиление их заметно меньше усиления H_2S и HCN , и эти кислоты так же, как и их соли, являются в жидком аммиаке электролитами средней силы. Сообразно с этим и значение суммы ионных радиусов для них заметно меньше, чем у электролитов типа NH_4ClO_4 или NH_4Cl . Несомненно, однако, что в действительности ионы $\text{CH}_3\text{COO}'$ или $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}'$ обладают большим радиусом, чем простые неорганические анионы: на это указывают хотя бы пониженные величины их подвижностей. Это противоречие с несомненностью указывает на то, что между ионами органических кислот в жидком аммиаке существуют, помимо чисто электростатических, и другие силы химической природы, понижающие диссоциацию и вызывающие уменьшение радиусов ионных пар теории Фюосса - Крауса. Химизм находит в этой теории свое косвенное выражение именно в величине этих радиусов, являющихся в известной мере фиктивными. Во всяком случае, порядок их величины (10^{-8} см) является вполне разумным.

Здесь можно еще указать, что в литературе имеются данные, подтверждающие вывод об усиливающем действии жидкого аммиака на слабые кислоты. В табл. 7 даны значения констант диссоциации (определенные кондуктометрически) некоторых соединений, взятые из работ Крауса и Брея⁹ и Смита⁸ (NH_4N_3); следует иметь в виду, что приведенные здесь значения K в жидком NH_3 были вычислены по методу Крауса и Брея и не могут быть непосредственно сравниваемы с величинами, полученными нами.

ТАБЛИЦА 7

Электролит	$K_{\text{NH}_3} (-33^\circ)$	$K_{\text{H}_2\text{O}}$
Нитрометан . . .	$0,53 \cdot 10^{-4}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$
О-нитрофенол . .	$3,90 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-7}$
Фталид	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$2,52 \cdot 10^{-7}$
NH_4N_3	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$

Наконец в работе Шатенштейна⁴ было показано чрезвычайное усиление каталитической активности слабых кислот в жидком аммиаке; хотя последняя и не может быть непосредственно сравнена с термодинамической активностью, несомненно, что в основе обоих явлений лежит одна и та же причина. Как неоднократно уже говорилось, причина эта заключается в значительно большем средстве протона к молекуле аммиака по сравнению с средством его к молекуле воды.

Плесковым и Моносоном² было показано, что энергия сольватации H^+ в аммиаке превышает его энергию гидратации на 17,3 кал. Мы попытались использовать этот результат для вычисления теплот диссоциации кислот в жидком аммиаке. Хотя сила кислоты, выра-

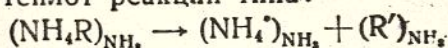
жаемая ее константой диссоциации, определяется строго говоря, свободной энергией, а не теплотой диссоциации, все же должен существовать известный параллелизм между теплотой диссоциации и силой электролита. Что это действительно так, доказывают графы 2 и 4 табл. 8, в которых даны значения констант диссоциации и те-

ТАБЛИЦА 8

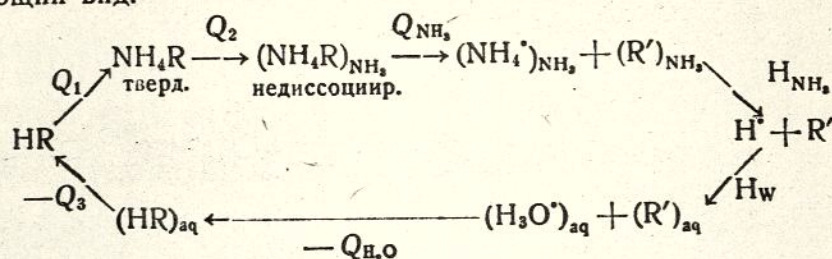
Вычисление теплот диссоциации в жидком

Кислота	Q_{H_2O}	Q_{NH_3}	K_{H_2O}	K_{NH_3}	$Q_{NH_3} - Q_{H_2O}$	$RT \ln \frac{K_{NH_3}}{K_{H_2O}}$
HCl (газ)	(0)	1,6	(1)	$1,28 \cdot 10^{-3}$	1,6	—
HBr (газ)	(0)	1,7	(1)	$2,41 \cdot 10^{-3}$	1,7	—
HNO ₃ (жидк.) . .	(0)	0,6	(1)	$4,31 \cdot 10^{-3}$	0,6	—
HCOOH (жидк.) . .	-0,3	1,6	$2,14 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	1,9	0
CH ₃ COOH (жидк.)	-0,5	-0,5	$1,82 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$	0	1
HCN (жидк.) . . .	-11,2	-0,3	$4,7 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$	11,5	9
H ₂ S (жидк.) . . .	-6,1	0,4	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	6,5	6
HJ (газ)	(0)	1,7	(1)	—	1,7	—
HN ₃ (жидк.) . . .	-6,0	-0,7	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	5,3	2

плот диссоциации кислот в водных растворах. Чем слабее кислота, тем, как правило, больше ее теплота диссоциации, достигающая у HCN 11 кал. Можно добавить еще, что теплота диссоциации воды, обладающей константой диссоциации порядка 10^{-16} равна, как известно, 14 кал; теплота электролитической диссоциации NH₃ ($K \sim 10^{-36}$) еще больше (23—24 кал). Можно было предполагать поэтому, что теплоты диссоциации всех кислот в жидком аммиаке должны иметь небольшую величину. Вычисление теплот диссоциации кислот в жидком аммиаке, т. е. теплот реакций типа:



(индекс NH₃ аналогичен индексу аq водных растворов) может быть проведено при помощи кругового процесса, схема которого имеет следующий вид:



Молекула кислоты HR соединяется с молекулой NH₃, полученная молекула аммонийной соли NH₄R растворяется без диссоциации в жидком аммиаке, затем она диссоциирует на сольватированные ионы (NH₄⁺)_{NH₃} и (R')_{NH₃} последние десольватируются, переносятся в воду, соединяются в недиссоциированную молекулу (HR)_{aq} которая,

в заключение, удаляется из воды. Сумма тепловых эффектов этого цикла равна 0, т. е.

$$Q_1 + Q_2 + Q_{\text{NH}_3} - H_{\text{NH}_3} + H_w - Q_{\text{H}_2\text{O}} - Q_3 = 0$$

Здесь Q_1 — теплота образования твердой соли NH_4R из жидкого аммиака и кислоты (состояние ее безразлично), Q_2 — теплота растворения NH_4R (без диссоциации) в жидком аммиаке, Q_{NH_3} — теплота диссоциации ее в аммиаке, H_{NH_3} — сумма теплот сольватации ионов H^+ и R^+ жидким аммиаком, H_w — сумма их теплот гидратации, $Q_{\text{H}_2\text{O}}$ — теплота диссоциации кислоты HR в воде и Q_3 — теплота растворения (без диссоциации) ее в воде. Отсюда

$$Q_{\text{NH}_3} = Q_{\text{H}_2\text{O}} + (H_{\text{NH}_3} - H_w) + Q_3 - (Q_1 + Q_2).$$

Для того чтобы вычисление Q_{NH_3} стало возможным, нам пришлось сделать следующие допущения:

1) предположить, что теплоты сольватации анионов в жидком аммиаке равны их теплотам гидратации;

2) положить Q_2 , равной теплоте растворения аммонийной соли в воде и

3) положить Q_3 , равной калориметрически определенной теплоте растворения кислоты в воде.

Первое допущение влечет за собой, конечно, известную ошибку. Следует, однако, заметить, что как было показано Плесковым и Моносоном² и Плесковым¹², теплоты сольватации в аммиаке и теплоты гидратации всех галогенидных анионов, а также и многих катионов, очень близки друг к другу; большие различия наблюдаются лишь в тех случаях, когда налицо специфическое взаимодействие, которое имеется, например, между H^+ и NH_3 . К сожалению, вычисление теплот сольватации в воде и аммиаке для большинства интересующих нас анионов невозможно, из-за недостатка данных по растворимости и коэффициентам активности. Во всяком случае, ошибка, вводимая этим допущением, не может быть значительной. Равным образом и второе допущение не может повлечь за собой большой неточности. Теплоты растворения недиссоциирующих соединений вообще малы и, хотя, конечно, взаимодействие между молекулами NH_4R и молекулами растворителя различно в случаях воды и жидкого аммиака, весь эффект имеет лишь вторичное значение. То, что растворение аммонийных солей в воде сопровождается диссоциацией, опять-таки не имеет существенного значения, так как теплоты диссоциации сильных электролитов (какими являются соли аммония в воде) близки к нулю.

Наконец, справедливость третьего допущения оправдывается следующим рассуждением. Если речь идет о сильных кислотах (HCl например), то теплоты диссоциации их близки к нулю. Если же кислота является слабой, то в тех концентрациях, которые имеют место при проведении калориметрических определений, она практически недиссоциирована.

В обоих случаях, следовательно, калориметрически определенная теплота растворения может быть отождествлена с теплотой растворения без диссоциации.

В табл. 8 приведены результаты вычислений. Нами были использованы данные справочников Landolt-Börnstein и Critical Tables, причем в тех случаях, где это было необходимо, $(\text{NH}_4\text{CN}$ и $\text{NH}_4\text{HS})$ был принят во внимание гидролиз солей в воде. Разность теплот сольватации H^+ в аммиаке и в воде (17,3 кал) была, как сказано выше,

взята из работы Плескова и Монозона². Теплоты диссоциации в воде сильных кислот HNO_3 , HCl и HBr были приняты равными нулю, их константы диссоциации равными единице; и то и другое чисто условно, так как для этих соединений вообще равновесие диссоциации в воде не имеет реального физического смысла. Как явствует из таблицы, во всех случаях теплота диссоциации в жидком аммиаке близка к нулю, колеблясь в пределах $-0,5 - +1,5$ кал.

Таким образом высказанное выше предположение является полностью оправданным. Более того, как показывают две последние графы таблицы, разность теплот диссоциации в воде и аммиаке имеет тот же порядок, что и величина $RT \ln \frac{K_{\text{NH}_3}}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$, т. е. в боль-

шинстве случаев, теплота диссоциации с довольно большой степенью точности определяет положение равновесия диссоциации.

В дополнение следует указать, что нами была сделана попытка вычисления теплот диссоциации в жидком аммиаке по температурному коэффициенту констант диссоциации, найденных из кривых электропроводности для $-40,0^\circ$ и $-35,0^\circ$. К сожалению, это изменение температуры слишком мало, а точность определения констант диссоциации недостаточна; по этим причинам вычисление дает лишь очень колеблющиеся цифры (для CH_3COOH порядка нескольких калорий), не являющиеся достоверными.

Выводы

1. Теория Дебая-Онзагера в ее классической форме не применима к растворам электролитов в жидком аммиаке, вплоть до концентраций порядка 10^{-5} N.

2. Теория Фюосса и Крауса позволяет правильно передать ход кривых электропроводности растворов в жидком аммиаке для сильных электролитов при $C < 0,001-0,002$ N, для слабых — при $C < 0,1-0,05$ N.

Вычисленные по методу Фюосса и Крауса значения константы диссоциации и радиусов ионных пар, могут служить наглядной характеристикой относительной силы различных электролитов.

3. Жидкий аммиак нивелирует силу различных кислот, вызывая усиление слабых, особенно заметное в случае неорганических кислот.

Органические кислоты, а также и их щелочные соли являются более слабыми, что может объясняться наличием специфических сил между катионами и органическими анионами.

4. Усиление кислот находится в тесной связи с большим сродством аммиака к протону. Это подтверждается вычислением теплот диссоциации кислот в жидком аммиаке, учитывающим повышенную энергию сольватации протона в жидком аммиаке и показывающим, что для всех кислот теплота диссоциации близка к нулю.

Выражаем благодарность заведующему лабораторией сжиженных газов проф. А. И. Монозону за ряд ценных указаний при выполнении и обсуждении настоящей работы.

Москва,
Физико-химический институт
им. Карпова
Лаборатория сжиженных газов

Поступило в редакцию
4 мая 1936 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Monossohn u. Pleskow, Z. physik. Chem., 56, 176, 1931.
 2. Pleskow u. Monossohn, Acta Physicochimica U.R.S.S., 2, 621, 1935.
 3. Franklin „Nitrogen System of Compounds“, 1935.
 4. Schattenstein, Acta Physicochimica U.R.S.S., 3, 37, 1935.
 5. Onsager, Physik. Z., 26, 188, 1927.
Onsager, Physik. Z., 27, 177, 1928.
 6. Fuoss u. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 55, 21, 476, 1019, 1933.
Fuoss, Chem. Rev., 17, 27, 1935.
 7. Franklin u. Kraus J. Am. Chem. Soc., 23, 277, 1900. J. Am. Chem. Soc., 27, 191, 1905.
Franklin, Z. physik. Chem., 69, 272, 1909.
 8. Smith, J. Am. Chem. Soc., 49, 2162, 1927.
 9. Kraus u. Bray J. Am. Chem. Soc., 35, 1335, 1913.
 10. Palmer u. Shlund, J. physik. Chem., 15, 381, 1911.
 11. Fuoss u. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 55, 1019, 1933.
 12. Pleskow, Acta Physicochimica U.R.S.S., 2, 679, 1935.
-