

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ В СЖИЖЕННЫХ ГАЗАХ

А. М. Моносзон и В. А. Плесков

III. Электропроводность растворов нитратов щелочных металлов в жидком аммиаке¹

Среди полярных растворителей жидкий аммиак, несомненно, является одним из наиболее интересных, в особенности, ввиду глубокой аналогии, существующей между аммиачными и водными растворами. С этой точки зрения особый интерес представляют электро-химические свойства растворов солей в жидком аммиаке, в частности, их электропроводность. Франклин и Краус произвели классические работы² в этой области, измерив при температуре кипения аммиака электропроводность большого числа соединений (солей и органических веществ) в широком интервале концентраций. Ими было показано, что молекулярная электропроводность солей достигает при больших разведениях значения $250 \div 350$, т. е. в $2-2\frac{1}{2}$ раза большего, нежели в водных растворах. Предельное значение электропроводности, однако, достигается лишь с трудом и при разведениях в $10 \div 100$ раз больше, чем в воде. Этот результат согласуется с малой вязкостью и относительно низкой диэлектрической постоянной жидкого аммиака.

Полученный экспериментальный материал был Краусом и Бреем³ обработан с точки зрения подчинения общему эмпирическому уравнению, предложенному этими авторами:

$$\frac{(c\gamma)^2}{c(1-\gamma)} = K + D(c\gamma)^m,$$

где γ — степень диссоциации, равная $\frac{\mu}{\mu_\infty}$, c — молярная концентрация, K , D и m — константы. В разведенных растворах это уравнение, очевидно, превращается в обычное уравнение Оствальда и значения μ_∞ были получены экстраполяцией, именно, в предположении, что при больших разведениях строго приложим закон действия масс (в его классической форме).

¹ Работа напечатана в ZS. phys. Chem. Abt. A 156, 177 (1931).

² Amer. Chem. Journ., 23, 277 (1899); Journ. Amer. Chem. Soc., 27, 191 (1905); ZS. phys. Chem.,

69, 272 (1909).

³ Journ. Amer. Chem. Soc. 35 1315 (1913).

Целью настоящей работы являлось, с одной стороны, пополнение данных по электропроводности солей щелочных металлов измерением электропроводности солей рубидия и цезия, с другой — значения μ_{∞} , полученные Франклином и Краусом для солей Li, Na и K, возбуждали некоторые сомнения. Не говоря уже о том, что приложимость уравнения Оствальда к аммиачным растворам сильных электролитов трудно допустима, сами Краус и Брей указывают, что для хорошо диссоциированных растворов их метод экстраполяции дает ненадежные результаты вследствие малости разности $1 - \gamma$. И так как нельзя сомневаться, что в аммиаке — среде с относительно низкой DK — силы электростатического взаимодействия между ионами играют первенствующую роль, представлялось интересным подойти к электропроводности солей щелочных металлов с точки зрения теории Дебая-Онзагера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нами были измерены электропроводности LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 и CsNO_3 при $-40,0^\circ$. Выбор именно нитратов был обусловлен тем, что нитраты, вообще, хорошо растворимы в жидком аммиаке и сравнительно легко могут быть получены в безводном состоянии. Что же касается температуры, то она была выбрана из тех соображений, что работа при точке кипения не удобна из-за большой упругости пара растворов. Эта последняя вызывает большие трудности при отсчете объема растворов и при их переливании. Нами были определены также температурные коэффициенты электропроводности растворов RbNO_3 и CsNO_3 ¹.

Криостат. Мы пользовались, так же как Франклин, баней из жидкого аммиака. Криостат состоял из прозрачного дьюаровского стакана, объемом около 500 см^3 , в который наливался технический жидкий аммиак. Запас последнего, взятый непосредственно из баллона, мог удобно сохраняться в дьюаровских колбах в течение нескольких недель. В стакане, помимо пентаэнового термометра и прибора для измерения электропроводности находились (рис. 1) маленький электрический нагреватель (спираль из нихромовой проволоки около 30Ω) и доходящая до дна стеклянная трубка, соединенная с обычным водоструйным нагнетательным насосом. Воздух от насоса предварительно проходил осушительные склянки с серной кислотой и натронной известью, и скорость тока его регулировалась вентилем, употребляемым обычно для микрогорелок. Нагреватель соединялся с городской осветительной сетью в 120 V через плавное меняющийся реостат 130Ω .

Пропускание воздуха имело целью, с одной стороны, перемешивание жидкости в криостате, с другой — оно вызывало испарение и, следовательно, охлаждение аммиака. После того как в криостате достигалось необходи-

¹ Следует отметить, что, хотя все работы Франклина и Крауса произведены «при температуре кипения аммиака», авторы указывают в работах температуры -33° и $-33,5^\circ$, в то время как истинная точка кипения, вероятно, $-33,4 - 33,5$ (Landolt-Börnstein $[-33,35^\circ$ («Справ. физ., хим. и техн. величин Т. Э.»)). Это вносит известную неопределенность в их данные.

мое понижение температуры, скорость пропускания выбиралась такая, чтобы температура медленно падала; тогда включался нагреватель, и регулировкой реостата достигалась полная компенсация охлаждения. Путем этих чрезвычайно простых приспособлений было нетрудно держать температуру постоянной в пределе $0,1 - 0,2^\circ$ в течение десяти—двадцати минут без регулировки, в интервале температур от $-60^\circ - 35^\circ\text{C}$. При температурах более высоких, до -20°C , к жидкому аммиаку предварительно добавлялось некоторое количество воды, дабы повысить его точку кипения.

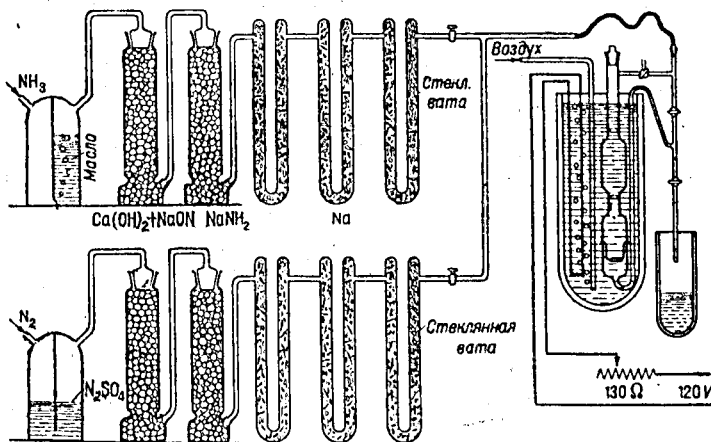


Рис. 1.

Этот криостат оказался чрезвычайно удобным, и его можно рекомендовать для тех работ, где требуется поддерживать постоянную низкую температуру в течение сравнительно небольших отрезков времени и где необходима возможность быстрых изменений рабочей температуры криостата. Неудобства, связанные с запахом аммиака, устраняются хорошей тягой.

Пентановый термометр фирмы Лейтц, с делениями в 1° был до -10°C сверен с нормальным ртутным термометром (паспорт Reichsanstalt) и до -35°C — с имевшимися в лаборатории проверенными ртутными термометрами. Расхождение не превышало $0,1^\circ$.

Растворитель

Мы пользовались техническим аммиаком, полученным синтетически, следовательно — весьма чистым. По этой причине нами не применялось предварительное осушение жидкого аммиака металлическим натрием, так как развивающийся при этом водород представляет известные неудобства.

Газообразный аммиак из баллона проходил через счетчик пузырьков (склянка Тищенко, наполненная сухим вазелиновым маслом) и затем — через осушительную систему, состоявшую последовательно (рис. 1) из большой колонки с натронной известью, колонки с амидом натрия и системы U-образных трубок (общей длиной около 2 м), заполненных проволокой из металлического натрия. В конце находился фильтр из стек-

лянной ваты. Вторая, вполне аналогичная система, применялась для осушения азота, бравшегося через редукционный вентиль из баллона и употреблявшегося для перемешивания и выдавливания растворов. Обе они соединялись на конце с гибким свинцовым капилляром, заканчивавшимся шлифом, непосредственно присоединявшимся к прибору для измерения электропроводности.

Электропроводность употреблявшегося жидкого аммиака, измеренная в приборе, была порядка $1,0 \cdot 10^{-7}$ обр. ом, т. е. примерно та же, что и в работах Франклина и Крауса.

Прибор для измерения электропроводности

Самый прибор, сделанный из иенского стекла, имел форму, показанную на рис. 2. Два платинированных электрода K из толстой платиновой жести, площадью около 2 см^2 каждый, находились в нижнем

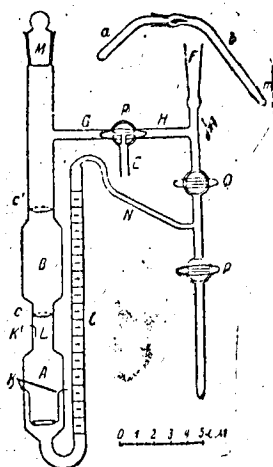


Рис. 2.

расширении A . Они скреплялись стеклянной перемычкой, обеспечивающей постоянство константы прибора. Третий маленький электрод K' находился в сужении L и служил (в паре с одним из нижних) для измерения электропроводности концентрированных растворов. Соединение с измерительной установкой достигалось посредством напаянных снаружи трубок со ртутью (не показанных на рис.); c и c' — две круговые метки. Трубка C имела нанесенную шкалу и общий объем около 2 см^3 , объемы A и B были приблизительно по 18 см^3 . P и Q — простые краны, R — кран тройной, отводная трубка которого E соединялась с U-образной трубкой, наполненной амидом натрия (не показанной на рис.). Шлиф F служил для соединения с упомянутым выше свинцовым капилляром. Посредством калибрования водой были определены (с точностью до $0,01 \text{ см}^3$) объемы A , B и трубки C (цена 1 деления). Константа прибора (определенная по $0,02N$ раствору хлористого калия при 18°C) была $0,2858$ для нижней пары электродов и $1,853$ для пары из верхнего и нижнего электродов. Мы не принимали в расчет изменения всех констант прибора при понижении температуры до -40°C , так как эти изменения не превышают $0,1\%$ ¹.

Определение велось следующим образом: прежде всего через высушенный при 200° прибор при закрытом кране P , открытом Q и R в положении, соединяющем G и E , пропусклся ток сухого азота (до вытеснения воздуха). Затем, через шлиф M бросалась навеска исследуемой соли. Для вбрасывания навески служила трубка, вида показанного вверху рис. 2. Части a и b соединялись шлифом, m — пришлифованный колпачок. Трубка

¹ Непосредственное испытание показало, что между 0° и $+36^\circ$ константа прибора остается постоянной в пределах экспериментальной точности.

с солью взвешивалась в положении, указанном на чертеже, с точностью до 0,0002 г, затем снимался колпачок и часть *b* вводилась в прибор. Поворотом *a* на шлифе на 180° навеска высыпалась, затем трубка взвешивалась снова. Можно рекомендовать это простое приспособление для всех аналогичных работ, требующих точного всыпания навески (криоскопия и др.).

После этого, при непрекращающемся токе азота, прибор помещался в криостат, где поддерживалась температура —40—45°. Ток азота прерывался и заменялся током аммиака настолько быстрым, чтобы успевала происходить его полная конденсация. Благодаря тому, что аммиак поступал снизу, уже при конденсации достигалось хорошее перемешивание Раствора. Так как неоднородность его, однако, могла служить серьезным источником ошибок, после того как все нижнее расширение (до метки *c*) заполнялось раствором, ток аммиака вновь заменялся током азота для окончательного перемешивания. Затем, азот закрывался, температура в криостате устанавливалась точно с —40° и по истечении десяти минут отсчитывался объем раствора (приведением мениска точно к метке *c* и отсчетом в калиброванной трубке *C*). Затем, измерялась электропроводность и конденсировалось новое количество аммиака, так что раствор занимал весь объем до метки *c'*. После перемешивания, отсчета объема и измерения электропроводности, кран *Q* закрывался, кран *R* переводился в положение, соединяющее *G* и *H*; при открывании крана *P* давлением азота приблизительно половина раствора выдавливалась из прибора наружу. Во избежание вскипания аммиака в трубке *N*, находившейся вне криостата, она предварительно охлаждалась ватой, смоченной жидким аммиаком. Вновь отсчитывался объем оставшегося раствора, и все операции повторялись. Таким образом проходила вся кривая разведения, вплоть до $V = 100\,000$ л/моль. Следует еще отметить, что при трудно- и медленно растворимых $RbNO_3$ и $CsNO_3$ скорость первой конденсации аммиака искусственно уменьшалась повышением температуры криостата до —35° — —34°. Обычно же конденсация велась, как указано выше, при 45 — —40° и продолжалась 5—6 минут.

По окончании данной серии измерений весь раствор выдавливался азотом, и затем через прибор пускалась смесь азота и аммиака. Последний, непрерывно конденсируясь и увлекаясь азотом наружу, смывал последние остатки раствора, после чего прибор был готов к следующей серии. Время от времени для предупреждения плохого смачивания стенок производилась тщательная промывка горячей хромовой смесью, после чего проверялась константа прибора (оказавшаяся вполне постоянной).

Измерительная часть

Измерительная установка состояла из обычной линейки и магазина сопротивлений до 100 000 Ω , питаемых от маленького индуктора со струнным прерывателем. Ввиду того, что измеряемые электропроводности при разведенных растворах и чистом аммиаке были весьма малы, в цепь теле-

фона включался 2—3-ламповый усилитель низкой частоты (трансформаторный). Применение его чрезвычайно облегчило и уточнило измерение.

Для компенсации емкостных сопротивлений параллельно магазину или прибору для измерения электропроводности включался переменный воздушный конденсатор около 600 см емкости с надежной изоляцией.

При всех измерениях вводилась поправка на собственную электропроводность аммиака $1,0 \cdot 10^{-7}$ обр. ом.

Азотнокислый литий

Азотнокислый литий был приготовлен из хлористого лития (препарат Кальбаума) осаждением карбоната и растворением его после тщательной промывки в азотной кислоте; избыток ее избегался. Соль обезвоживалась длительным нагреванием до 200° и затем осторожно сплавлялась в платиновом тигле. Полученный препарат был свободен от галоидов и показывал нейтральную реакцию. Ввиду большой гигроскопичности нитрата лития он хранился в запаянных ампулах, вскрываемых непосредственно перед опытом. Результаты трех серий измерений приведены в табл. 1. В ней, как и во всех последующих, V — молекулярное разведение в л/моль. μ — молекулярная электропроводность.

ТАБЛИЦА 1



Серия I		Серия II		Серия III	
V	μ	V	μ	V	μ
6,354	93,0	10,92	98,9	12,92	101,6
12,33	101,2	21,91	110,2	26,73	113,9
25,93	113,5	43,35	124,2	56,90	130,9
52,23	128,7	86,80	141,9	118,6	151,6
108,7	148,7	173,5	162,0	242,5	173,6
225,8	171,4	331,0	182,3	486,7	196,1
456,4	193,7	676,6	204,3	1004	217,7
921,2	215,4	1377	224,2	2015	235,2
1871	233,7	2822	239,8	4164	249,6
3770	248,3			8546	260,1
7802	259,6			17500	268,6
16250	268,2			35380	273,7
33260	274,3			72350	279,1
66940	279,7				

Кривая электропроводности показана на рис. 3. Кривая, расположенная выше — данные, полученные Франклином и Краусом¹ — квадратики и Франклином² — треугольники, при температуре кипения аммиака.

¹ Journ. Amer. Chem. Soc., 27, 191.

² ZS f. phys. Chem., 69, 272.

Азотнокислый натрий

Употреблялся препарат Кальбаума „для анализа“, высушенный в течение долгого времени при 200° и хранившийся в эксикаторе с фосфорным

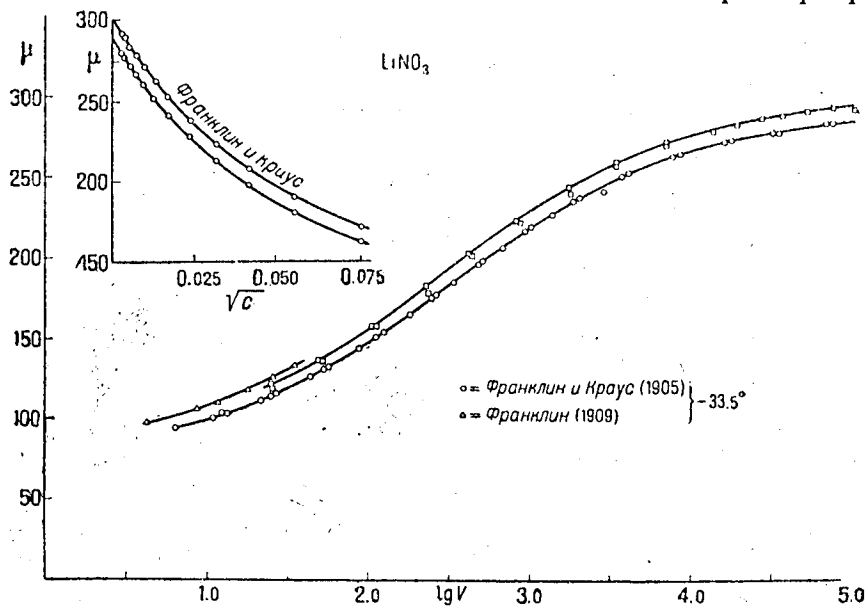


Рис. 3.

ангидридом. Результаты трех серий приведены в табл. 2 и на рис. 4, где даны также результаты Франклина и Крауса¹ (обозначение точек те же).

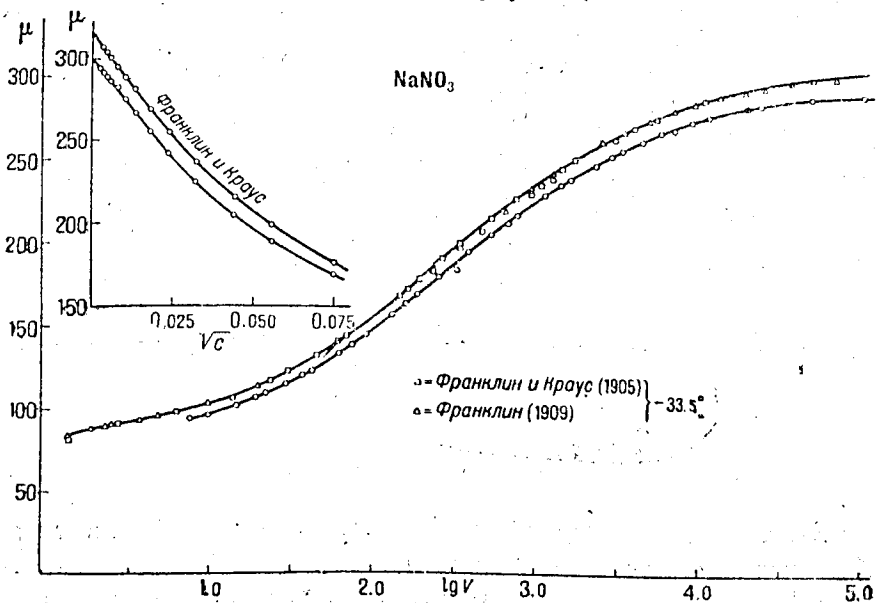


Рис. 4.

¹ Amer. Chem., Journ. 23, 277.

ТАБЛИЦА 2

 NaNO_3

Серия I		Серия II		Серия III	
V	μ	V	μ	V	μ
9,683	97,0	7,256	94,7	10,52	98,6
18,10	106,3	14,05	102,8	20,69	108,8
36,84	120,8	28,49	115,3	42,15	123,4
74,11	139,0	60,33	134,3	88,00	145,0
157,4	164,0	124,9	156,5	181,6	169,3
314,2	184,0	250,5	180,0	365,8	194,0
662,4	213,3	518,2	205,6	744,4	217,5
1 348	236,6	1 068	229,9	1564	240,4
2 730	255,2	2 155	250,2	3205	258,3
5 505	269,2	4 309	264,0	6537	271,2
11 380	279,4	8 678	275,5		
23 110	285,8	17 970	284,3		
46 390	289,2				
93 370	291,2				

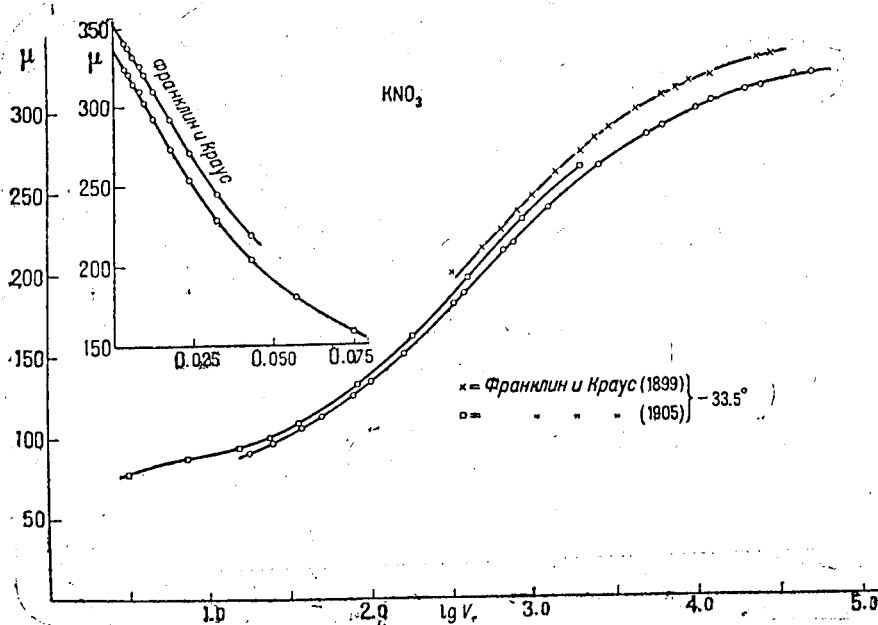


Рис. 5.

Азотнокислый калий

Употреблялся препарат фирмы ГАЕН „гарантированный“, высушенный при 200° . Результаты двух серий приведены в табл. 3 и показаны графически на рис. 5. Две верхних кривых представляют результаты, полученные Франклиным и Краусом в работах—перечеркнутые кружки и квадратики.

ТАБЛИЦА 3
KNO₃

Серия I		Серия II	
V	μ	V	μ
24,14	97,3	17,98	91,3
47,92	113,4	36,35	105,9
95,72	134,5	73,21	125,4
189,1	159,4	148,7	150,1
374,9	187,6	319,4	181,7
746,9	217,1	643,4	211,8
1503	247,2	1280	240,7
2985	270,9	2523	266,5
6135	292,5	4968	287,0
12420	306,8	9761	302,1
24790	315,8	19840	314,3
49740	325,6	38770	321,4
		77820	323,4

Азотнокислый рубидий

Нитрат был получен многократным выпариванием бромистой соли (препарат Мерка) с концентрированной азотной кислотой. Для удаления воды и избытка азотной кислоты соль осторожно сплавлялась в платиновом тигле. Хотя спектральное исследование не показало примеси калия, натрия и цезия, препарат был не вполне чист, что доказывалось слабой желтоватой окраской.

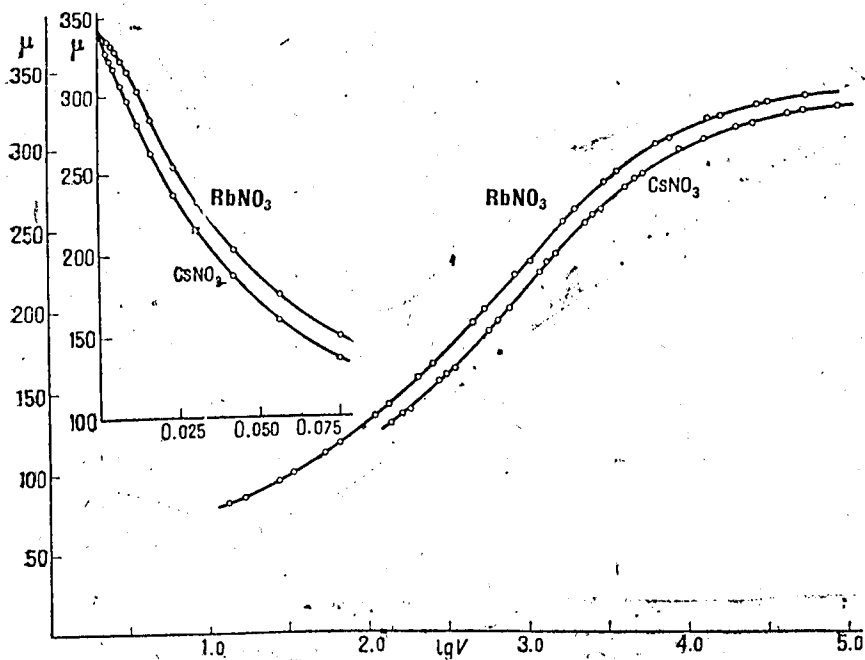


Рис. 6.

Азотнокислый рубидий оказался сравнительно трудн растворимым в жидком аммиаке, и 30% раствор его уже был близок к насыщению. Результаты двух серий приведены в табл. 4, где даны также температурные коэффициенты электропроводности для различных разведений, между —40° и —50° С. Кривая показана на рис. 6.

ТАБЛИЦА 4

 RbNO_3

Серия I		Серия II	
V	μ	V	μ
13,62	81,0	17,07	84,6
26,55	93,2	33,74	98,3
53,04	110,3	67,95	117,3
106,4	132,6	133,6	140,4
213,5	159,3	268,9	168,6
417,4	188,8	530,7	199,1
852,3	221,9	1 063	229,8
1 776	254,4	2 106	261,7
3 633	282,4	4 315	288,3
7 273	302,6	8 646	306,3
14 840	318,8	17 610	319,6
29 680	327,9	34 850	328,3
59 200	333,5		

Температурный коэффициент

	V = 20,0	37,5	930	27 500	100 000
$\frac{1}{10} \cdot \frac{\mu_{40^\circ} - \mu_{50^\circ}}{\mu_{40^\circ}} =$	0,0069	0,0066	0,0075	0,0084	0,0099

ТАБЛИЦА 5

 C_3NO_3

Серия I		Серия II		Серия III	
V	μ	V	μ	V	μ
162,0	135,0	177,2	136,5	138,9	128,3
317,5	162,3	370,1	166,8	286,4	157,3
646,8	194,8	764,5	200,5	578,4	188,9
1346	229,4	1 563	234,3	1 185	222,6
2758	259,9	3 099	262,2	2 404	253,3
5646	284,6	6 445	286,6	4 763	278,4
		13 680	304,7	9 788	298,7
		28 050	316,0	21 070	312,7
		56 710	324,0	44 490	322,7
				93 350	327,4

Температурный коэффициент

	V = 128	1570	1820	11 800	44 700
$\frac{1}{10} \cdot \frac{\mu_{40^\circ} - \mu_{50^\circ}}{\mu_{40^\circ}} =$	0,0083	0,0093	0,0095	0,0098	0,0109

Азотнокислый цезий

Нитрат готовился из карбоната (препарат Кальбаума) растворением в азотной кислоте. Соль осторожно сплавлялась в платиновом тигле. Вследствие очень плохой растворимости азотнокислого цезия в жидком аммиаке (около 0,5%) приходилось ограничиваться весьма малыми навесками соли (около 50 мг). Это вызвало, конечно, заметную ошибку при взвешивании. В таблице 5 показаны результаты трех серий и даны температурные коэффициенты между 40°—50° С. Кривая показана на рис. 6 (под кривой для RbNO_3).

Нитраты цезия и рубидия не содержали галоидов и показывали нейтральную реакцию в водном растворе.

Общие замечания

Точность измерений определялась, главным образом, тремя факторами: колебаниями температуры в криостате, точностью измерения объема и точностью отсчета на линейке. Специальными опытами было доказано, что за 10—15 мин температура в приборе вполне устанавливалась, и так как температурный коэффициент электропроводности аммиачных растворов порядка $0,6 \div 1\%$ на градус, колебания температуры криостата могли дать ошибку не более $0,1 \div 0,15\%$. Объем мог быть определен с точностью до $0,1\%$ и того же значения достигала точность отсчета на линейке. Таким образом ошибку отдельных измерений можно оценить в $0,2\text{—}0,3\%$. При больших разведениях, вследствие накопления систематических ошибок, связанных с калибрацией прибора, больших емкостных влияний и др., ошибка могла повыситься до $0,5 \div 0,8\%$. С другой стороны, поправка на собственную электропроводность растворителя, достигавшая при $V=100\,000$ л/моль 3% от измеряемой величины, делала невозможным исследование более разведенных растворов.

Как видно из рисунка согласуемость результатов, как в пределах одной серии, так и между различными сериями, вполне удовлетворительная, что подтверждает сказанное выше. Кроме того, специальными опытами, не приведенными здесь, было показано, что результат был вполне независим от того, с какого места кривой начиналось исследование, т. е. от концентрации исходных растворов (в пределах допустимых навесок, от 5,0 до 0,1 г).

Обсуждение результатов

Если сравнить результаты, полученные нами для LiNO_3 , NaNO_3 и KNO_3 , с данными Франклина и Крауса, то очевидно, что, в общем, кривые электропроводности протекают параллельно. Но в то же время нельзя не отметить, что отклонения электропроводности от среднего значения у Франклина и Крауса весьма значительны как в пределах одной работы (и даже отдельных серий), так и, в особенности, между различными работами. Для LiNO_3 данные, полученные Франклином, на 5% выше более ранних значений Франклина и Крауса, хотя это расхождение налицо в области уме-

ренных концентраций ($V=25$ л/моль), где измерения возможны с большей точностью. Между двумя сериями, приведенными в последней работе, также налицо систематическое расхождение порядка 1—1,5%. Для NaNO_3 отклонения многих точек от кривой достигают 2%, особенно в области $V=1000$. Наконец, для KNO_3 имеется сильное расхождение между данными, полученными Франклином и Краусом в работах¹ и²; последние лежат ниже первых на 2—3,5%, причем и в пределах каждой работы имеются отклонения. Вполне понятно, конечно, что все эти расхождения объясняются трудностью и новизной работы с растворителем столь необычным, как жидкий аммиак, но их следует иметь в виду.

Другим существенным обстоятельством является поправка на собственную электропроводность аммиака. Это поправка, в размере $1,3 \cdot 10^{-7}$, вводилась в первой работе Франклина и Крауса. В последующих же работах,³ хотя электропроводность аммиака в приборе колебалась в еще более широких пределах, не превышая $3 \cdot 10^{-7}$, поправка не вводилась. Между тем, при больших разведениях она должна была быть весьма значительна, до 10% измеряемой величины при $V=100\,000$ л/моль (при указанном выше размере собственной электропроводности $3 \cdot 10^{-7}$). В своей работе Краус и Брей³ дают следующие значения μ_∞ :

Соль	LiNO_3	NaNO_3	KNO_3
μ_∞	283	301	339

Как отмечено Вальденом,⁴ эти значения для первых двух солей меньше уже достигнутых экспериментально ($\mu=289,3$ при $V=74\,150$ для LiNO_3 и $\mu=303,8$ при $V=64\,650$ для NaNO_3). Для KNO_3 достигнутая величина электропроводности ($\mu=338,6$ при $V=69\,820$) равна значению μ_∞ . Принимая во внимание, что для всех солей замечается еще значительный ход электропроводности в интервале разведений $20\,000 \div 80\,000$, следует признать значения μ_∞ , приведенные выше, значительно преуменьшенными. Это вполне естественно, так как они получены экстраполяцией из области сравнительно концентрированных растворов $V < 10\,000$ для NaNO_3 и LiNO_3 , причем в основу экстраполяции клалась приложимость закона разведения Оствальда. Краус и Брей пишут его в форме

$$\frac{1}{\mu} = \frac{\mu}{\mu_\infty} + \frac{c\mu}{K\mu_\infty^2},$$

дающей линейную зависимость величины $\frac{1}{\mu}$ от удельной электропроводности $c\mu$. Как отмечают сами авторы, именно, для нитратов они получили сильные отступления от прямолинейности при больших разведениях.

Нам казалось, что более правильное значение μ_∞ должна дать экстраполяция, по Кольраушу, при выражении молекулярной электропроводности как функции квадратного корня от концентрации. Результаты подобной

¹ Amer Chem. Journ., 23, 277.

² Journ. Amer Chem. Soc., 27, 191.

³ Loc. cit.

⁴ Das Leitvörmögen der Lösungen, II, 279.

трансформации кривых представлены вверху рис. 4—6, где показаны как результаты данной работы, так и результаты Франклина и Крауса. Для уменьшения влияния случайных ошибок опыта значения молекулярной электропроводности, отложенные как ординаты, взяты с опытных кривых, через равные изменения $\log V$ (0,25). По оси абсцисс отложены значения корня квадратного из молекулярной концентрации. Как видно из графиков, во всех случаях, кроме RbNO_3 молекулярная электропроводность довольно точно может быть выражена линейной функцией $\sqrt{c}$, при концентрациях, меньших 0,0002—0,0003 ($V=3000 \div 5000$). Это относится как к данным, полученным нами, так и к результатам Франклина и Крауса. Для RbNO_3 замечаются некоторые отступления, объясненные, вероятно, нечистоте препарата (отмеченной выше) Графическое определение констант в уравнении

$$\mu = \mu_{\infty} - \alpha \sqrt{c}$$

дало результаты, показанные, в таблице 6.

Цифры в 5—6 столбцах относятся к данным Франклина и Крауса ($-33,5^\circ$). В 8 столбце даны для сравнения значения μ_{∞} , полученные Краусом и Бреем. В 4 и 7 столбцах приведены вычисленные значения α , о которых будет сказано ниже. Значение α для RbNO_3 имеет лишь приблизительную величину.

Как видно из таблицы, расхождение между данными Крауса и Брея и вычисленными нами (по данным Франклина и Крауса) значительно и достигает 5%. Не введение поправки на электропроводность, несомненно, его несколько увеличивает, и истинные значения μ_{∞} , возможно, ниже вычисленных нами на 1—2%.

Прямойлинейная зависимость между молекулярной электропроводностью μ и $\sqrt{c}$ (при малых концентрациях) дается, как известно, теорией полной диссоциации, развитой Дебаем — Гюккелем и продолженной Онзагером, принявшим в расчет броуновское движение ионов.

e

ТАБЛИЦА 6

1 Соль	2 μ_{∞}	3 $\alpha \cdot 10^{-3}$	4 $\alpha' \cdot 10^{-3}$	5 μ_{∞}	6 $\alpha' \cdot 10^{-3}$	7 10^{-3}	8 μ_{∞}
LiNO_3	290	2,68	1,01	299	2,60	1,08	283
NaNO_3	300	2,30	1,03	315	2,50	1,12	301
KNO_3	338	3,61	1,11	354	3,55	1,20	339
RbNO_3	344	(4,00)	1,12	—	—	—	—
CsNO_3	345	4,79	1,13	—	—	—	—

Работа последнего¹ дает возможность вычислить тангенс наклона прямой, если известна μ_{∞} . Именно, согласно Онзагеру, для уни-унивалентного электролита

$$\alpha' = \left(\frac{5,78 \cdot 10^5}{DT^{\frac{3}{2}}} \mu_{\infty} + \frac{58,0}{DT^{\frac{1}{2}} \eta} \right) \sqrt{2},$$

где D — диэлектрическая постоянная, T — абсолютная температура и η — вязкость среды. К сожалению, для жидкого аммиака имеется крайне мало

определений диэлектрической постоянной. Нам известны лишь работа Гудвина и Томсона¹ ($D=22$ при -34°C), произведенная с техническим аммиаком, имевшим большую электропроводность ($1,6 \cdot 10^{-4}$), и работа Пальмера и Шлундта² ($D=25,4$ при -77°C , $15,55$ при $+20,5^\circ\text{C}$ и $14,9$ при $+24,4^\circ$). Интерполяция дает D при -40°C около 23. Что касается вязкости, то отдельные авторы³ дают значения ее при $-33,5^\circ\text{C}$, колеблющиеся от 0,00254 до 0,00288. По нашим определениям, сделанным в связи с изучением вязкости аммиачных растворов (работа будет опубликована в другом месте), вязкость жидкого аммиака оказалось:

$t^\circ = -33,5$	$-40,0$	$-50,0$
$\eta = 0,00255$	$0,00276$	$0,00317$

данные при $-33,5^\circ$ близко подходят к определению Мак Елзея⁴.

Таким образом, принимая эти значения η и значения D для $-33,5^\circ$ и -40° , соответственно 22 и 23 получаем:

$$\begin{aligned} \alpha &= 2,08 \mu \infty + 406 && \text{для } -40,0^\circ \\ \alpha &= 2,14 \mu \infty + 443 && \text{для } -33,5^\circ \end{aligned}$$

значения α , вычисленные по этим формулам, приведены в графах 4 и 7 табл. 6.

Как видно, порядок величины один и тот же, но о количественном совпадении говорить не приходится. Вычисленные значения α в 2,5—4 раза меньше найденных экспериментально, причем они лишь мало разнятся для отдельных солей. Это естественно, так как индивидуальные свойства солей входят в основное уравнение лишь в виде μ_∞ . Экспериментальные же значения α сильно отличаются друг от друга, показывая (за исключением LiNO_3) правильный рост от Na к Cs .

Причины несовпадения теории с опытом трудно установить на изложенном материале. Вообще, имеется недостаточное количество работ, посвященных проверке теории Дебая—Онзагера на неводных растворах. Следует отметить, однако, что Коплей и Хартлей⁵ для метилового спирта получили значительно лучшие схождения вычисленных значений α , хотя и там отклонения достигают $8-10\%$.

Сравнивая значения μ_∞ для всего ряда нитратов щелочных металлов можно установить, что порядок их тот же, что и в водных растворах, — электропроводность растет от LiNO_3 к CsNO_3 . Можно вычислить подвижности отдельных катионов, пользуясь определениями скоростей ионов, сделанными Франклином и Кеди⁶. Согласно измерениям этих авторов,

¹ ZS. f. Elektrochem. 6, 338

² Journ. Phys. Chem. 15, 381

³ Laudolt-Börnstein, I (1923), 128; P. Walden, ZS. f. phys. Chem., 100, 526 (1922)

⁴ Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 2454 (1922).

⁵ J. Chem. Soc. London 2288, (1930).

⁶ J. Amer. Ch. Soc. 26, 499, (1904).

при—33,5 отношение подвижности NO_3' к подвижности K' мало меняется с концентрацией и равно

$$\text{для } V = 50-200 \frac{\text{NO}_3'}{K_i} = 1.008$$

Принимая это отношение справедливым и для бесконечно больших разведений и допустив, что оно вряд ли сильно изменится при понижении температуры до $-40,0^\circ$, мы получаем следующие подвижности катионов щелочных металлов в жидком аммиаке:

	Li'	Na'	K'	Rb'	Cs'	
$\mu_\infty =$	120	130	168	174	175	при $-40,0^\circ$
$\mu_\infty =$	121	137	176	—	—	при $-35,5^\circ$

данные при $-35,5^\circ$ перечислены из работ Франклина и Крауса.

Следует отметить, что подвижности Rb и Cs (как и в водных растворах) очень близки друг к другу. Температурные коэффициенты электропроводности растворов RbNO_3 и CsNO_3 растут с разведением, достигая предельного значения $1,0-1,1\%$ на градус. Это согласуется с данными Франклина¹ нашедшего $1,1\%$ для растворов AgNO_3 и LiNO_3 и $1,0\%$ для NaNO_3 при больших разведениях. Следует отметить, что температурный коэффициент вязкости жидкого аммиака заметно больше ($1,4\%$ на градус), т. е. электропроводность возрастает медленнее падения вязкости.

Заключение

1. В специально сконструированной аппаратуре измерены при $-40,0^\circ \text{C}$ электропроводности растворов LiNO_3 , NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 и CsNO_3 в жидком аммиаке, в интервале разведений $10-100\,000 \text{ л/моль}$.

2. Сравнением с данными Франклина и Крауса показано, что значения μ_∞ , данные этими исследователями для LiNO_3 , NaNO_3 и KNO_3 , значительно преуменьшены. Вычислены новые значения μ_∞ , пользуясь экстраполяционной формулой Кольрауша для $-33,5^\circ$ и $-40,0^\circ \text{C}$.

3. Показано, что теория Дебая—Онзагера качественно приложима к электропроводности аммиачных растворов вышеперечисленных солей при концентрациях меньших $0,0003-0,0002$. Количественно вычисленные теоретически коэффициенты (тангенсы наклона прямых) в $2,5-4$ раза меньше экспериментальных.

3. На основании полученных данных и отношения подвижности NO_3' к подвижности K' (по данным Франклина и Кеди) вычислены подвижности катионов щелочных металлов в жидком аммиаке.

Мы выражаем свою благодарность А. И. Шатенштейну за помощь при разрешении отдельных экспериментальных вопросов и сотруднику Института прикладной минералогии А. К. Русанову—за любезно произведенный спектроскопический анализ RbNO_3 .

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

Поступило в редакцию
9 марта 1932 г.

¹ Z. phys. Chem. 69, 972.