

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ В СЖИЖЕННЫХ
ГАЗАХ

А. М. Моносзон и В. А. Плесков

IV. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ НИТРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ
В ЖИДКОМ АММИАКЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

В предыдущей работе ¹ нами была исследована проводимость аммиачных растворов нитратов лития, натрия, калия, рубидия и цезия при $-40,0^{\circ}$. Представлялось весьма интересным произвести измерения электропроводности при температуре более высокой. Уже при -35 до -40° , как показано Франклином и Краусом ² и подтверждено нами, молекулярная электропроводность солей достигает (при больших разведениях) величин, значительно (в 2—3 раза) превышающих электропроводность водных растворов, что связано с меньшей вязкостью жидкого аммиака. Ввиду того, что температурный коэффициент вязкости жидкого аммиака составляет около $1,4\%$ на градус (при -40°) можно было ожидать, что при температуре $+15^{\circ}$ молекулярная электропроводность солей типа KNO_3 достигнет при большом разведении 600—700, т. е. значения в 5—5,5 раз большего, нежели в водных растворах. Жидкий аммиак при повышенной температуре должен явиться, таким образом, средой с необычно малой вязкостью, и подвижности отдельных ионов должны достигать в нем относительно весьма больших величин.

Измерения электропроводности аммиачных растворов при температурах выше точки кипения жидкого аммиака ($-33,5^{\circ}$) представляют значительные экспериментальные трудности ввиду большой упругости пара, достигающей 7 ат при 15° . Метод измерения электропроводности в запаянных стеклянных трубках, применявшийся Франклином ³, не может дать удовлетворительных количественных результатов при крайних разведениях, необходимых для нахождения предельных значений ρ_{∞} . По этим соображениям нами была сконструирована аппаратура, позволившая при давлениях до 15—30 ат производить последовательное разведение аммиачных растворов.

¹ См. выше.² Amer. Chem. Journ., 23, 277 (1899); Journ. Amer. Chem. Soc., 27, 191 (1905); ZS. f. phys. Chem. 69, 272 (1909).³ Amer. Chem. Journ., 24, 83 (1900).

Описание установки

Прибор для измерения электропроводности, схематически изображенный на рис. 1, состоял из двух частей. Нижняя, измерительная часть (1а) представляла стеклянную трубку P (внутренний диаметр 16 мм, толщина стенок 1,5 мм) с впаянными внизу платиновыми электродами K . Электроды (толстая платиновая жесть), платинированные, как обычно, скреплялись наверху изогнутой стеклянной перемычкой H . Для присоединения служили короткие боковые трубки, наполненные ртутью, на которые во время опыта надевались толстостенные каучуковые трубки с проходящими внутри них проводами. Подобный способ присоединения предохранял прибор от случайных поломок, крайне нежелательных при наличии повышенного давления. На трубке P на расстояниях в 60 и 120 мм от нижнего конца были нанесены 2 круговых метки c_1 и c_2 . Посредством калибровки водой определялись с точностью до 0,01 см³ объемы до этих меток (составлявшие 11,85 и 24,08 см³ соответственно) и сечение трубки в различных частях (около 2 см²). Константа прибора, определенная по 0,02 N KCl, равнялась 0,3188. Данные эти относятся к прибору с вставленным капилляром T (см. ниже). Трубка P была соединена со стальным ниппелем R . Соединение достигалось (как и все остальные соединения стекла с металлом, имевшиеся в приборе) посредством заливки сплавом Вуда¹. Ниппель имел нарезку, служившую для свинчивания с верхней, регулировочной частью прибора. Последняя представляла стальную болванку, формы, показанной на рис. 1б и 1с, с тремя ходами 1, 2 и 3, каждый из которых запирался вентилем — I, II и III. Каналы 1 и 2 заканчивались внизу небольшими загнутыми капиллярами, канал 3 переходил в длинный стеклянный капилляр T , доходящий (в собранном приборе) до дна трубки P . Верхний выход канала 1 присоединялся к осушительной системе для газообразного аммиака; канал 2 был соединен с U-образной трубкой, наполненной амидом натрия; канал 3 заканчивался тройником с краном (см. боковой разрез 1с), соединенным через шлиф M с осушительной системой для азота и через L — с приемником для выпускаемого жидкого аммиака. Вентили были вполне герметичны и выполнены таким образом, что позволяли вполне точно производить все необходимые манипуляции. Посредством свинцовой прокладки в ниппеле R достигалась полная герметичность

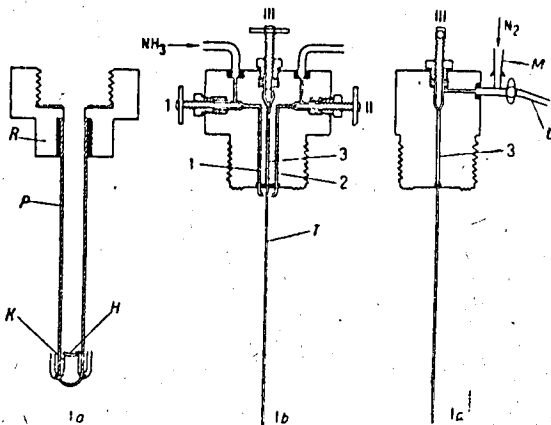


Рис. 1.

¹ См. А. М. Монозон и А. И. Шатенштейн, Журн. физ. химии, 3-1 (1932).

соединения обеих частей прибора. Как показали испытания, трубка P (при условии тщательного изготовления) выдерживала давление до 50 ат. Однако при охлаждении, необходимом для конденсации аммиака (см. ниже), всегда имела опасность взрыва, что требовало принятия специальных мер предосторожности (очки и сетка на лице экспериментатора). К сожалению, мы были лишены возможности выполнить прибор из стекла с малым температурным коэффициентом расширения (типа пирекс), что, конечно, значительно обезопасило бы работу. Измерения производились следующим образом. Весь прибор тщательно сушился до опыта длительной откачкой масляным насосом при подогреве до 50° . В трубку P помещалась навеска исследуемой соли, отвешенная с точностью до 0,1 мг, после чего обе части прибора прочно свинчивались. При открытых вентилях II и III через прибор в течение получаса пропусклся ток сухого азота (осушительная система описана в предыдущей статье), до полного вытеснения воздуха. Затем, вентили закрывались, открывался вентиль I и в трубке P конденсировался жидкий аммиак. Для этого она охлаждалась до -50° в дьюаровском стакане со смесью ацетона и твердой углекислоты. Нами употреблялся синтетический аммиак, находившийся в бомбе с металлическим натрием в течение полумесяца. Перед поступлением в прибор он проходил через систему металлических трубок (общий длиной около 2 м) наполненных амидом натрия.

Конденсация производилась до тех пор, пока жидкость в трубке P не достигала уровня на несколько мм ниже метки c_1 . Тогда вентиль I закрывался, и посредством пропускания тока азота (при открытых вентилях II и III) достигалось полное растворение соли и перемешивание раствора, на что требовалось около 5 минут. Тогда все вентили запирались, убирался дьюар с охлаждающей смесью и трубка P помещалась в водяной термостат, в котором поддерживалась температура 15°C с точностью до $0,01^\circ$. Вследствие расширения раствора мениск в трубке поднимался и устанавливался на 0,2—0,5 мм выше метки. Через 10—15 минут, когда температура вполне устанавливалась, с помощью катетометра отсчитывалась (с точностью до 0,02 мм) высота мениска над меткой, причем посредством визирования круговой черты контролировалась строгая вертикальность трубки. Затем измерялась электропроводность раствора (установка описана в предыдущей работе), термостат заменялся охлаждающей смесью и аммиак конденсировался до метки c_2 . После перемешивания раствора током азота трубка вновь погружалась в термостат и после установки температуры отсчитывалась высота мениска и измерялась электропроводность раствора. Точное значение разведения вычислялось на основании измерений с катетометром. После этого, при осторожном открывании вентиля III приблизительно половина раствора (до метки c_1) выдавливалась через капилляр T и трубку N наружу, — в колбу, не показанную на рисунке, испаряющийся аммиак поглощался водой. Вновь отсчитывался объем, контролировалась электропроводность, затем, конденсация растворителя повторялась и т. д. Таким образом проходила вся кривая электропроводности вплоть до разведений в 30 000—100 000 л/моль. По

окончании серии измерений весь раствор выдавливался, и после промывки жидким аммиаком определялась собственная электропроводность растворителя, колебавшаяся в отдельных опытах от 1,0 до $1,5 \cdot 10^{-7}$ ом; на нее вводилась соответствующая поправка при вычислении результатов. Дальнейшее увеличение разведения ограничивалось возрастанием этой поправки, а также следующим обстоятельством: при выдавливании раствора через капилляр, естественно, происходило его энергичное испарение у окончания капилляра (в месте, запираемом вентилем III).

После закрытия вентиля всегда имелась опасность попадания в жидкость небольшого количества более концентрированного раствора. Для отдельного измерения это заметно не сказывалось (ввиду малого радиуса капилляра) но при проведении серии, состоявшей больше чем из 10—12 измерений, можно было ожидать накопления систематических ошибок, что, конечно, было нежелательно.

Точность измерения объема составляла около 0,1%. При этом учитывалась, с одной стороны, высота жидкости в капилляре, с другой — вводилась поправка на испарение раствора при выдавливании (вследствие увеличения пространства в трубке, занятого газообразным аммиаком).

Что касается точности полученных значений молекулярной электропроводности, то при средних разведениях ее надо оценить в 0,2—0,3%, при больших разведениях ошибка могла достигнуть 0,5—0,8%, что следует признать удовлетворительным, принимая во внимание экспериментальные трудности.

Прибор может быть применен для изучения электропроводности растворов в любых сжиженных газах, не действующих на сталь и стекло, при давлениях 20—30 ат (изменением размеров измерительной трубки предельное давление может быть повышено) и до температуры в 50°.

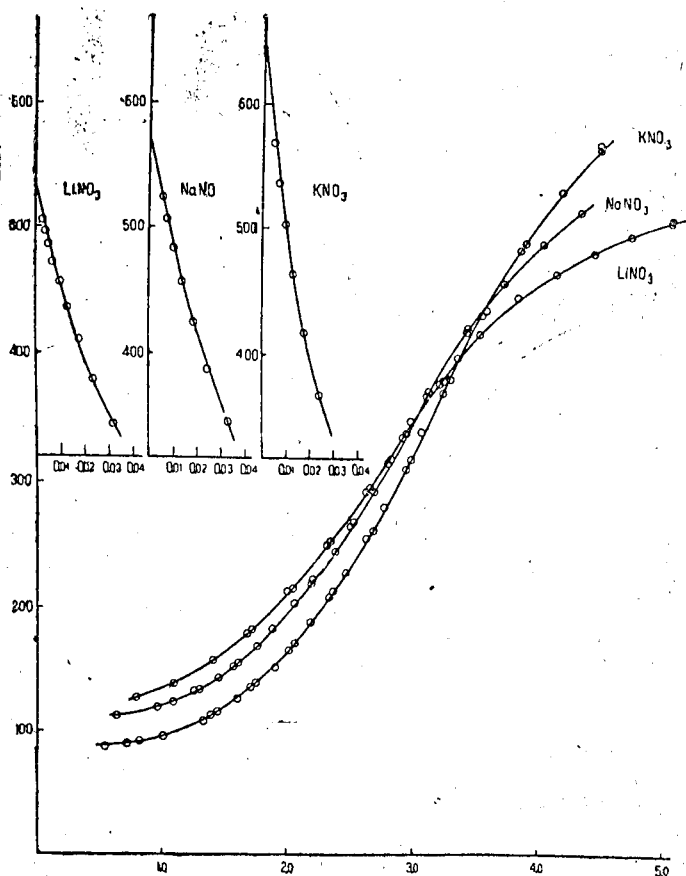


Рис. 2.

Однако при температурах выше комнатной необходимо подогревать металлические части прибора во избежание конденсации в них аммиака.

Экспериментальные данные

Нами была измерена электропроводность растворов LiNO_3 , NaNO_3 , и KNO_3 при 15°C . Не было проведено измерений для RbNO_3 и CsNO_3

ввиду их плохой растворимости, чрезвычайно затруднявшей растворение соли при низкой температуре. Выбор температуры в 15° был обусловлен тем, что во избежание конденсации аммиака в верхней части прибора удобнее всего было работать при температуре немного ниже комнатной ($18-20^\circ$).

Употреблялись те же препараты, что и в предыдущей работе. Результаты приведены в табл. 1—3 и показаны графически на рис. 2. В них V — разведение (в л/моль), μ — молекулярная электропроводность. Как видно, данные отдельных серий дают вполне удовлетворительное совпадение, вплоть до крайних разведений.

ТАБЛИЦА 1

Электропроводность азотнокислого лития

Серия I		Серия II	
V	μ	V	μ
26,70	156,6	6,425	127,4
54,94	182,1	12,88	138,5
112,9	214,4	25,37	155,2
226,9	252,4	50,71	178,8
466,0	296,2	105,9	211,6
932,0	338,7	215,5	249,8
1 844	379,6	438,8	292,8
3 731	416,0	865,4	336,1
7 446	445,3	1 756	378,7
15 040	466,2	3 592	415,8
30 260	483,3	7 348	445,8
62 410	497,7	15 020	466,2
127 000	510,2	30 600	483,6
		61 490	497,2
		127 500	507,1

Температурный коэффициент

$$V = 110 \quad 1300 \quad 20\,000$$

$$\frac{1}{10} \cdot \frac{\mu_{20^\circ} - \mu_{10^\circ}}{\mu_{15^\circ}} = 0,002 \quad 0,006 \quad 0,008$$

ТАБЛИЦА 2

Электропроводность азотнокислого натрия

Серия I		Серия II		Серия III	
V	μ	V	μ	V	μ
4,471	112,0	12,84	122,9	20,41	132,6
9,508	118,6	29,56	143,2	41,02	153,8
18,97	131,5	59,57	167,7	80,93	182,2
38,68	151,7	121,3	202,3	161,4	218,5
78,00	182,0	247,5	245,2	330,7	265,2
166,2	221,2	495,7	292,8	664,9	315,5
341,8	267,6	1015	348,7	1379	367,5
689,2	318,4	2113	382,3	2856	420,1
1 411	370,8				
2 890	418,4				
5 799	457,2				
11 910	490,4				
23 300	515,5				

Температурный коэффициент

$$V = 330 \quad 5800$$

$$\frac{1}{10} \cdot \frac{\mu_{20^\circ} - \mu_{10^\circ}}{\mu_{15^\circ}} = 0,001 \quad 0,007$$

ТАБЛИЦА 3
Электропроводность азотнокислого калия

Серия I		Серия II		Серия III	
V	μ	V	μ	V	μ
3,583	88,4	25,96	112,8	28,69	115,4
6,947	91,2	53,08	134,8	59,26	138,9
13,47	98,4	107,6	165,1	121,1	171,1
27,20	112,6	223,5	206,1	245,3	212,2
53,28	132,5	445,9	255,2	494,7	261,2
106,1	163,3	898,9	310,9	1 013	318,6
215,4	203,0	1 837	370,7	2 061	380,6
424,9	247,8	3 819	432,1	4 113	435,8
846,8	303,3	7 691	486,5	8 434	491,1
1670	362,3	16 110	532,4	16 790	531,5
		32 150	570,2	33 310	566,0

Температурный коэффициент

V = 500 9000 70 000

$$\frac{1}{10} \cdot \frac{\mu_{20^\circ} - \mu_{10^\circ}}{\mu_{15^\circ}} = 0,001 \quad 0,006 \quad 0,008$$

Измерение вязкости

Ввиду отсутствия данных по вязкости жидкого аммиака при повышенной температуре нами было поставлено ее определение. Мы пользовались вискозиметром, изображенным на рис. 3, изготовленным из стеклянной трубки с внутренним диаметром 12 мм и толщиной стенок 1½ мм. Верхний металлический ниппель *H* присоединялся к стеклу сплавом Вуда и герметически завинчивался глухой гайкой *M*, снабженной свинцовой прокладкой. Объем расширения *A* составлял около 5 см³.

Определение производилось следующим образом: вискозиметр в вертикальном положении помещался в дьюар с охлаждающей смесью (—50°) и посредством капилляра в нем конденсировалось необходимое количество жидкого аммиака. Затем, прибор запирался гайкой *M*, переворачивался на 180° и ставился в термостат, причем вся жидкость стекала вниз, так что уровень ее приходился несколько ниже места впаив боковой трубки *K*. После выравнивания температуры вискозиметр быстро переворачивался, чем вызывалось протекание жидкого аммиака через капилляр. С помощью секундомера фиксировалось время, необходимое для заполнения *A* (между метками *C*₁ и *C*₂), составлявшее около 150 сек. для жидкого аммиака. Вискозиметр калибровался водой, причем определялась зависимость константы прибора от количества жидкости. При вычислении вязкости вводилась поправка на кинетическую энергию протекающей жидкости, величина ее определялась из геометрических размеров прибора; значение константы *m* Хагенбаха было принято равным 1,12. Доказательством правильности подобного расчета служило постоянство константы прибора, измеренной при различных температурах.

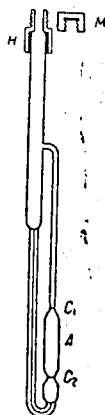


Рис. 3.

$$t^{\circ} = 15 \quad 40$$

$$K \text{ (калибровка водой)} = 0,02529 \quad 0,02531$$

Плотность жидкого аммиака взята из работы Крегой и Харнера¹, значения вязкости были получены следующие:

$$t^{\circ} = 10 \quad 15 \quad 20$$

$$\eta = 0,00162_4 \quad 0,00155_5 \quad 0,00148_0$$

$$\text{Температурный коэффициент } \frac{1}{10} \frac{\eta^{\circ}_{30} - \eta^{\circ}_{20}}{\eta^{\circ}_{15}} = 0,012.$$

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 2, молекулярная электропроводность исследованных растворов достигает, при разведении 30 000 — 70 000 л/моль — 500—550. Однако ход кривых электропроводности показывает что предельные значения μ_{∞} должны лежать значительно выше, в особенности для KNO_3 . Так как по указанным выше причинам не представлялось возможным произвести измерения при более высоких разведениях, то величину μ_{∞} можно определить посредством экстраполяции лишь с известным приближением. Мы произвели экстраполяцию, как и в предыдущей работе, выразив молекулярную электропроводность как функцию квадратного корня из концентрации. Как видно из рисунка (рис. 2, верх), для всех трех солей наблюдается линейная зависимость при концентрациях $< 0,0002 N$ ($V > 5000$), но, как и следовало ожидать, прямые наклонены к оси ординат под углом, слишком острым, чтобы значения μ_{∞} можно было определить с большой точностью. В табл. 4 в графе 2 приведены величины μ_{∞} в графе 3 — опытные значения коэффициента α (углового коэффициента) в уравнении

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

в графе 4 даны значения α , вычисленные согласно Онзагеру² по уравнению

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

Значение диэлектрической постоянной D , экстраполированное из работы Пальмера и Шлундта³, принято равным 16,3.

Как видно из таблицы, можно говорить лишь о приблизительном совпадении порядка величин вычисленных и найденных угловых коэффициентов.

ТАБЛИЦА 4

Соль	μ_{∞}	α	α вычисл.
LiNO_3	532	$0,81 \cdot 10^4$	$0,21 \cdot 10^4$
NaNO_3	570	$0,86 \cdot 10^4$	$0,22 \cdot 10^4$
KNO_3	650	$1,55 \cdot 10^4$	$0,24 \cdot 10^4$

Расхождение заметно больше, нежели при -40° ⁴, в особенности для KNO_3 . Подтверждается, что значения угловых коэффициентов сильно разнятся для различных солей, возрастая

с увеличением молекулярного веса, в то время как теоретически вычисленные значения α отличаются лишь незначительно.

¹ Mellor. Inorganic Chemistry, VIII, 174 (1928).

² Phys. Z.S. 28, 277 (1927).

³ Journ. Phys. Chem., 15, 381 (1911).

⁴ См. предыдущую работу.

Приблизительные значения подвижности отдельных ионов можно вычислить, приняв подвижности K^+ и NO_3^- одинаковыми. Подобное предположение допустимо, если принять во внимание, что они очень близки друг к другу при $-33,5^\circ$ согласно работе Франклина и Кеди.¹

t°	Li^+	Na^+	K^+
15,0	207	245	325
-40,0	120	130	168

Данные при -40° взяты нами из предыдущей работы. Обращает на себя внимание, что при 15° еще не заметно выравнивания подвижности различных ионов, наблюдающееся при повышенной температуре в водных растворах. Очевидно, относительные значения сольватации отдельных ионов мало меняются в интервале температур $-40 \div +15^\circ C$.

Что касается температурных коэффициентов электропроводности, то сильное падение их в более концентрированных растворах вполне согласуется с тем фактом, что подобные растворы обладают максимумом проводимости при известной температуре, что для жидкого аммиака показано Франклином и Краусом.² Ввиду того, что нас интересовала, главным образом, температурная зависимость электропроводности при больших разведениях, концентрированные растворы мы не исследовали. Значения температурного коэффициента электропроводности разбавленных растворов всех исследованных солей приблизительно одинаковы ($0,8-0,9\%$) и значительно меньше температурного коэффициента вязкости ($1,2\%$).

Заключение

1. Сконструирована аппаратура, представляющая сочетание стекла с металлом, позволяющая производить измерения электропроводности растворов в сжиженных газах при давлении до 30 ат и темп. до $+50^\circ C$.

2. Измерена электропроводность растворов $LiNO_3$, $NaNO_3$, и KNO_3 в жидком аммиаке при 15° вплоть до разведения в 30 000—190 000 л/моль. Найдены предельные значения молекулярной электропроводности μ_∞ , в 5—5,5 раз превышающие значения для водных растворов при той же темп.

3. Посредством специально сконструированного вискозиметра измерена вязкость жидкого аммиака при $10-20^\circ C$.

4. Показано, что при концентрациях, меньших 0,0002 N, молекулярная электропроводность является линейной функцией квадратного корня из концентрации, однако, экспериментально найденные значения угловых коэффициентов плохо согласуются с вычисленными, по Онзагери.

Это находится в согласии с первой работой настоящих авторов.

Мы выражаем благодарность А. И. Шатенштейну за помощь и ценные указания при конструировании аппаратуры.

Лаборатория сжиженных газов.
Физико-химический ин-т им. Карпова.
Москва, 23 февраля 1932 г.

Поступило в редакцию
9 марта 1932 г.

¹ Journ. Amer. Chem. Soc., 26, 499 (1904).

² Amer. Chem. Journ. 24, 83 (1900).