

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ В СЖИЖЕННЫХ
ГАЗАХXVIII. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ NaCl и KNO_3 В ЖИДКОМ АММИАКЕ
ПРИ БОЛЬШИХ РАЗБАВЛЕНИЯХ

В. А. Плесков

Вопрос о применимости теории электропроводности Дебая—Гюккеля—Онзагера к неводным растворам нельзя считать в достаточной мере выясненным. Имеется ряд работ, в которых было показано, что при малых концентрациях эквивалентная электропроводность сильных электролитов меняется линейно с корнем квадратным из концентрации, причем угловые коэффициенты прямых достаточно близки к теоретическим. В качестве примера можно назвать работы Коплей и Хартлей¹, исследовавших растворы в метиловом спирте, Барак и Хартлей² (растворы в $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) и Вайн-Джонса³ (растворы в $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$). С другой стороны, многими авторами было установлено, что хотя прямолинейный ход графиков $\mu - \sqrt{C}$ имеет место, наклон прямых значительно отличается от теоретического, причем обычно угловые коэффициенты, находимые на опыте, больше теоретических. Можно указать, например, работы Вальдена и Бирра⁴ и Мартина⁵. В работах Монозонца и Плескова⁶ и Гурьяновой и Плескова⁷ было показано, что хотя для растворов различных сильных электролитов в жидком аммиаке прямолинейность, требуемая теорией, соблюдается, во всех случаях опытные коэффициенты больше теоретических в 2—4 раза.

Едва ли в настоящее время можно сомневаться в том, что в достаточно разбавленных растворах теория Дебая—Онзагера является справедливой. Однако в растворителях с сравнительно низкой диэлектрической постоянной, к которым относится жидкий аммиак, взаимодействие между ионами несравненно сильнее, чем в воде; поэтому область применимости теории должна быть сдвинута по сравнению с водными растворами в сторону значительно больших разбавлений. Заметим, что теория Фюсса и Крауса⁸, учитывающая взаимодействие между ионами, описываемое представлением „ионных пар“, и хорошо применимая к растворам в жидком аммиаке до концентраций порядка 10^{-3} N^{7,8}, оперирует с теоретическими значениями угловых коэффициентов. Можно было поэтому думать, что отмеченное выше несоответствие между теоретическими и опытными значениями коэффициентов объясняется, главным образом, тем, что при наименьших, изученных до сих пор концентрациях ($> 10^{-5}$ N), классическая теория Дебая—Онзагера (без учета ионной ассоциации)

еще не является приложимой, наблюдавшаяся же прямолинейность является лишь кажущейся (в действительности в этой области лежат лишь точки перегиба кривых). Одним из наиболее существенных препятствий к исследованию более разбавленных растворов является собственная электропроводность растворителя. Для жидкого аммиака, в частности, она во всех исследованиях имела значение не ниже $10^{-7} \Omega^{-1}$, что при $C = 10^{-5} N$ составляло уже около 5% от измеряемой величины; ввиду этого вполне надежно молекулярная электропроводность могла быть изучена лишь до концентраций порядка $3 \cdot 10^{-5}$. Франклину и Краусу⁹, а также Фреденгагену¹⁰, удавалось, правда, в отдельных опытах, получать жидкий аммиак с электропроводностью около 10^{-8} , но воспользоваться им для измерений они не смогли. В работе Карвалло¹¹ указывается, что названному автору удалось, путем электролиза, получить жидкий аммиак с электропроводностью порядка 10^{-10} ; однако методика измерений Карвалло внушает сомнения. Поскольку константа электролитической диссоциации жидкого аммиака равна, согласно данным Плескова и Моносзона¹², около $3 \cdot 10^{-33}$, истинная электропроводность этого растворителя должна быть чрезвычайно низкой — около $2 \cdot 10^{-16}$. Основной причиной, повышающей проводимость жидкого аммиака, следует считать загрязнения, попадающие со стенок приборов, а также из смазки (при протекании растворов через краны). При помощи описанной ниже методики, отличительной чертой которой являлась работа в условиях вакуумной техники и полного исключения кранов и шлифов, соприкасающихся с растворами, удалось работать с аммиаком, имевшим проводимость 10^{-9} , что позволило производить измерения до концентрации около $0,3 \cdot 10^{-6} N$.

Экспериментальная часть

Очистка аммиака. Синтетический жидкий аммиак, перегнанный в баллон с металлическим натрием и хранившийся в нем не менее 10—15 суток, проходил через V-образную трубку (длинной около 1 м), заполненную $NaNH_2$, и конденсировался (в количестве около 200 см³) в предварительном приемнике, содержащем 3—5 г перегнанного калия. После стояния в продолжение 1—2 час. аммиак отгонялся в токе водорода в приемник А прибора для измерения электропроводности (рис. 1), причем конденсировалась лишь средняя фракция, так как первая, как показал опыт, всегда обладала повышенной проводимостью. Для предотвращения проскакивания брызг раствора, на пути газа были включены последовательно два пористых стеклянных фильтра. Перегонка велась при температуре не выше -40° . В приемнике А конденсировалось количество аммиака (около 150 см³), достаточное для проведения всей серии измерений; электропроводность его (контролировавшаяся парой электродов, не показанных на рисунке) никогда не превосходила 10^{-8} . Из А аммиак по мере надобности перегонялся (так же в токе водорода) в собственно прибор для измерения электропроводности растворов, в котором до и после серии измерений определялась так же собственная проводимость растворителя; она колебалась в пределах $0,9$ — $1,2 \cdot 10^{-9}$. Водород, применявшийся в настоящей работе, получался электролизом раствора $NaOH$, освобождался от кислорода пропусканием через нагретый палладированный асбест, далее проходил через раствор плюмбита натрия, сушился последовательно $CaCl_2$ и $NaNH_2$ и в заключение пропусклся через спираль, охлажденную жидким воздухом. Длительное (2—3 часа) пропускание водорода через чистый жидкий аммиак не вызывало изменения проводимости последнего. Отметим, что перед попаданием в прибор водород проходил через аммиак, находившийся в предварительном приемнике и приемнике А.

Навески солей. Исследованные электролиты ($NaCl$ и KNO_3) вводились в прибор следующим образом. Около 0,2 г водного раствора соли (тщательно высу-

шенные гарантированные препараты фирмы Наеп), приготовленного в колбочке из пайрекса на дважды перегнанной воде, точно отвешивалось в маленькую капсюльку из пайрекса; вода испарялась в вакууме, после чего капсюлька прогревалась до 200° в высоком вакууме в продолжение 2 час. Выбор электролитов для исследования был отчасти обусловлен именно тем, что при описанной процедуре необходимо было полностью исключить опасность малейшего разложения электролита.

Навеска соли, оставшаяся в капсюлке, составляла обычно около 0,1—0,3 мг.

Прибор. Прибор (рис. 1) состоял из двух расширений В и С с нанесенными на шейках круговыми метками *m* и *n*; объемы их равнялись соответственно 10 и 20 см³. В нижнем расширении В находилась пара гладких платиновых электродов (показанных на рисунке пунктиром), покрытых едва заметным налетом платиновой черни; контакт с электродами осуществлялся при помощи длинных трубок со ртутью, напаянных снаружи (на рисунке не показаны). Капсюлька с навеской соли удерживалась загнутым отростком шлифа *T* и могла в воротом последнего сбрасываться в нужный момент на дно В. Капиллярные сифоны *E* и *F* служили для проведения последовательного разбавления растворов (см. ниже). Калибровка прибора производилась водой (с точностью до 0,05%), при незаполненных сифонах; объемы растворов определялись путем приведения их менисков к одной из меток *m* или *n* и отсчета высоты раствора в градуированном капилляре *O* (при этом учитывался объем стекла капсюльки с навеской соли). Константа прибора, равная 0,2597, была определена по методу Крауса, путем сравнения с константой прибора приблизительно одинаковых размеров, но с платинированными электродами; для сравнения служил 0,02 *N* раствор КJ, насыщенный иодом. Непосредственное определение константы было невозможно, так как даже едва заметная платинировка электродов избегалась для исключения ошибки, связанной с адсорбцией электролита. Константа вспомогательного электрода определялась обычным образом, по 0,02 *N* раствору KCl. Первоначально прибор был сделан из пайрекса, однако опыт показал, что и обычное стекло завода „Дружная горка“ дает те же результаты; так как впайка платины в пайрекс представляет известные затруднения, дальнейшие измерения были проведены с прибором из обычного стекла.

Перед опытом весь прибор (до крана *R*₁) откачивался через *H* до высокого вакуума в продолжение 2 час. с одновременным прогревом до 250°; шлиф *T* и краны *R*₂ и *R*₃ при этом охлаждались сильной струей холодного воздуха. Затем прибор заполнялся водородом, и в А конденсировалось, как сказано выше, около 150 см³ чистого аммиака. Из А аммиак в токе водорода (удалявшегося через *H*) перегонялся в прибор, вплоть до метки *m*. При помощи кранов *R*₂ и *R*₃ давление водорода задавалось на поверхность аммиака в С, вследствие чего аммиак выдавливался (через *F*, а затем — через *E*) в нижний резервуар М, откуда впоследствии удалялся через отводную трубку *P*. Для охлаждения прибора служил криостат Монозона и Плесскова², заполненный жидким аммиаком и позволявший поддерживать температуру с точностью до 0°1. После промывки прибора поворотом шлифа *T* сбрасывалась навеска соли, конденсировался аммиак в В (до метки *n*) и после перемешивания отсчитывался объем раствора и измерялась его электропроводность. Затем аммиак конденсировался до *m* и после измерения около 2/3 раствора выдавливалось через *F* в нижний резервуар М, измерялся объем осевшего раствора, конденсировалась новая порция аммиака и т. д. Каждый раз перед сливанием раствора аммиак из М удалялся, благодаря чему сифон *E* не заполнялся; если же из прибора надо было выдавить весь раствор, то аммиак, слитый в М, не выдавливался и создавал жидкостный затвор конца капилляра *F*, что позволяло, при повышении давления водорода в С, слить остаток раствора через *E*.

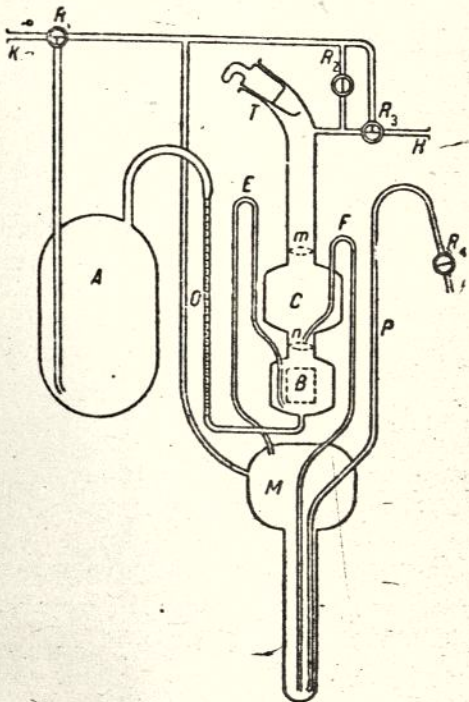


Рис. 1.

Поскольку при каждом разбавлении концентрация раствора уменьшалась приблизительно втрое, серия из 6—7 разбавлений позволяла получить кривую электропроводности в интервале концентраций 10^{-4} — 10^{-6} N. Ошибка в определении концентрации не превышала 0,1%.

Измерительная схема. Ввиду того что измерения весьма малых электропроводностей при помощи мостика Уитстона с переменным током связаны с значительными погрешностями, в настоящей работе определения проводились с постоянным током. Схема (рис. 2) являлась обычной схемой мостика, питаемого от высокоомного потенциометра P ; напряжение, подаваемое на концы мостика, зависело от сопротивления раствора и обычно не превышало 0,05—0,1 V. R_1 , R_2 и R_3 являлись магазинами сопротивлений по 100 000 Ω . X — измерительный сосуд. Зеркальный гальванометр G (чувствительностью около 10^{-9} A) обладал сравнительно малым периодом (2,5 сек.). Ключ K держал электроды прибора все время коротко замкнутыми; при среднем поло-

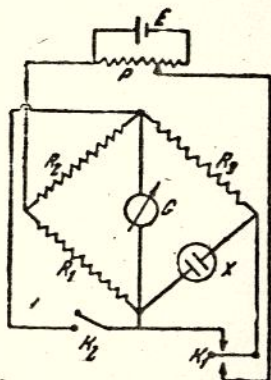


Рис. 2.

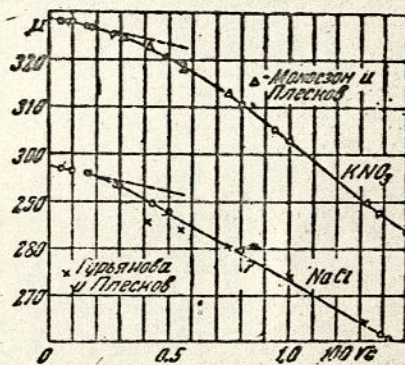


Рис. 3.

жении ключа можно было убеждаться в отсутствии измеримой разности потенциалов между ними. После этого, при нижнем положении ключа, включалось напряжение на концы мостика; включение производилось на весьма короткий промежуток времени ($< 0,5$ сек.), достаточный лишь для установления направления отклонения гальванометра. Расчет показал, что при силе тока, текущего через прибор, около 10^{-7} A и емкости платиновых электродов порядка $1000 \mu F/cm^2$ ¹⁾ поляризация электродов в этих условиях составляла значительно меньше 0,1% от приложенного напряжения, что позволяло пренебречь связанной с ней ошибкой. Ключ K_2 служил для быстрого демпфирования гальванометра. Ошибка измерений не превышала 0,2%.

Результаты

В табл. 1 и 2 и на рис. 3 даны результаты измерений электропроводности NaCl и KNO_3 в жидком аммиаке при $-40^\circ C$.

Данные исправлены на собственную электропроводность растворителя, которая, однако, в наиболее разбавленных растворах не превышала 1% от измеряемой величины (обычно 0,5% и менее). На рис. 3 нанесены также прежние данные Гурьяновой и Плескова ⁷⁾ (для NaCl) и Монозона и Плескова ⁶⁾ (для KNO_3). В случае KNO_3 налицо практически полное совпадение данных обеих работ, причем, однако, совершенно очевидно, что в области концентраций 10^{-4} — 10^{-5} наблюдавшаяся ранее прямолинейность графика $\mu - \sqrt{C}$ является лишь

¹⁾ См. Эршлер и Проскурнин, Журнал физической химии 8, 689, 1936. Хотя измерений емкости платиновых электродов в жидком аммиаке не имеется, можно полагать, что порядок величины ее должен сохраняться. Отсутствие заметной поляризации в условиях настоящей работы доказывалось так же тем, что результаты измерений практически не зависели от величины напряжения, приложенного к концам мостика.

ТАБЛИЦА 1
Электропроводность
NaCl в NH_3 ($-40^\circ, 0$)

Серия 1		Серия 2	
V (л/моль)	μ	V (л/моль)	μ
5 101	261,2	4 878	260,7
14 170	277,2	15 870	278,3
40 020	287,8	49 720	289,5
119 000	293,5	127 400	294,0
346 100	296,0	398 400	296,0
998 900	296,8	1 099 000	296,5
2 776 000	297,1	3 125 000	297,2

ТАБЛИЦА 2
Электропроводность KNO_3 в NH_3
($-40^\circ, 0$)

Серия 1		Серия 2	
V (л/моль)	μ	V (л/моль)	μ
5 236	287,6	4 464	283,7
15 380	310,8	11 240	305,2
43 480	320,6	32 230	318,7
142 200	325,5	99 910	324,5
408 200	326,9	323 600	326,7
1 355 000	327,8	952 300	327,7
4 082 000	328,3	2 625 000	328,1

кажущейся и истинная прямолинейность имеет место лишь при $C < 4 \cdot 10^{-6}$. Что касается NaCl, то начиная с $C = 5 \cdot 10^{-5}$ и ниже, имеется заметное расхождение между результатами настоящей работы и прежними данными Гурьяновой и Плескова; причину этого расхождения, по всей вероятности, следует искать в сравнительно большой собственной электропроводности растворителя, применявшегося в работе Гурьяновой и Плескова. И здесь истинная прямолинейность наблюдается лишь при $C < 4 \cdot 10^{-6}$.

В графах 2 и 3 табл. 3 сопоставлены теоретические значения

ТАБЛИЦА 3

Электролит	$\alpha_{\text{теор.}}$	$\alpha_{\text{эксп.}}$	μ_0 экстрап.	μ_0 по Фюссу и Краусу
NaCl	1020	1100	298	299
KNO_3	1110	1190	329	329

коэффициентов уравнения Дебая—Онзагера $\mu = \mu_0 - \alpha \sqrt{C}$ с найденными экспериментально. Как видно, расхождение между теорией и опытом составляет лишь около 8%; принимая во внимание неизбежные ошибки опыта и неточность данных относительно диэлектрической постоянной жидкого аммиака, следует признать, что теория Дебая—Онзагера вполне удовлетворительно оправдывается в указанной выше области концентраций (при $C < 4 \cdot 10^{-6} \text{ M}$); несоответствие, наблюдавшееся в прежних работах, целиком объясняется тем, что измерения охватывали лишь область значительно больших концентраций.

Разведения, достигнутые в настоящей работе, позволяют весьма точно определить значения μ_0 непосредственно экстраполяцией. Результаты даны в графе 4 табл. 3; они находятся в хорошем согласии со значениями μ_0 , найденными по методу Фюсса и Крауса этими авторами для KNO_3 и Гурьяновой и Плесковым для NaCl, приведенными в графе 5. Заслуживает быть отмеченным, что прежнее значение μ_0 для KNO_3 (338), найденное Моносоном и Плесковым путем

линейной экстраполяции из области значительно больших концентраций, отличается от истинного на 3%; рис. 3 наглядно показывает, что подобная экстраполяция, несомненно, была ошибочна. Подобная же хотя и значительно меньшая ошибка имела место и в случае NaCl. Таким образом вывод, сделанный Гурьяновой и Плесковым, о том, что значения μ_0 , найденным по методу Фюосса и Крауса, следует отдавать предпочтение, полностью подтверждается настоящей работой.

Выводы

1. Разработана методика получения жидкого аммиака с удельной электропроводностью около $10^{-9} \Omega^{-1}$ и определения электропроводности разбавленных растворов в нем.
2. Предложена схема измерений электропроводности разбавленных растворов при помощи постоянного тока.
3. Измерена электропроводность NaCl и KNO_3 в жидком аммиаке при -40° при разведениях до $3 \cdot 10^6$ л/моль.
4. Показано, что теория Дебая—Гюккеля—Онзагера удовлетворительно применима к растворам NaCl и KNO_3 в жидком аммиаке при концентрациях, меньших $4 \cdot 10^{-6} N$. Расхождения, установленные в предшествующих работах, объясняются тем, что они охватывали лишь область значительно больших концентраций. Значения предельной электропроводности, найденные линейной экстраполяцией из области крайних разведений, находятся в хорошем согласии с находимыми по методу Фюосса—Крауса, что является подтверждением справедливости теории названных авторов.

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

Поступило в редакцию
11 июня 1937 г.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Copley a. Hartley, J. Chem. Soc., London, 1930, 2248.
2. Barak u. Harley, Z. physik. Chem., A 165, 272, 1933.
3. Wynne-Jones, J. Chem. Soc., London, 1931, 795.
4. Walden u. Birr, Z. physik. Chem., A 153, 1, 1931; 163, 321, 1933; 165, 26, 1933.
5. Martin, J. Chem. Soc., London, 1930, 530.
6. Монозон и Плесков, Журнал физич. химии, 3, 236, 1932.
7. Гурьянова и Плесков, Журнал физич. химии, 8, 345, 1936.
8. Fuoss a. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 55, 1019, 1933.
9. Franklin a. Kraus, J. Am. Chem. Soc., 27, 191, 1905.
10. Frederhagen, Z. anorg. Chem., 186, 1, 1929.
11. Carvallo, C. R., 156, 1755, 1913.
12. Плесков и Монозон, Журнал физич. химии, 6, 513, 1935.