

К-14038
290563

ВЕСТНИК

ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

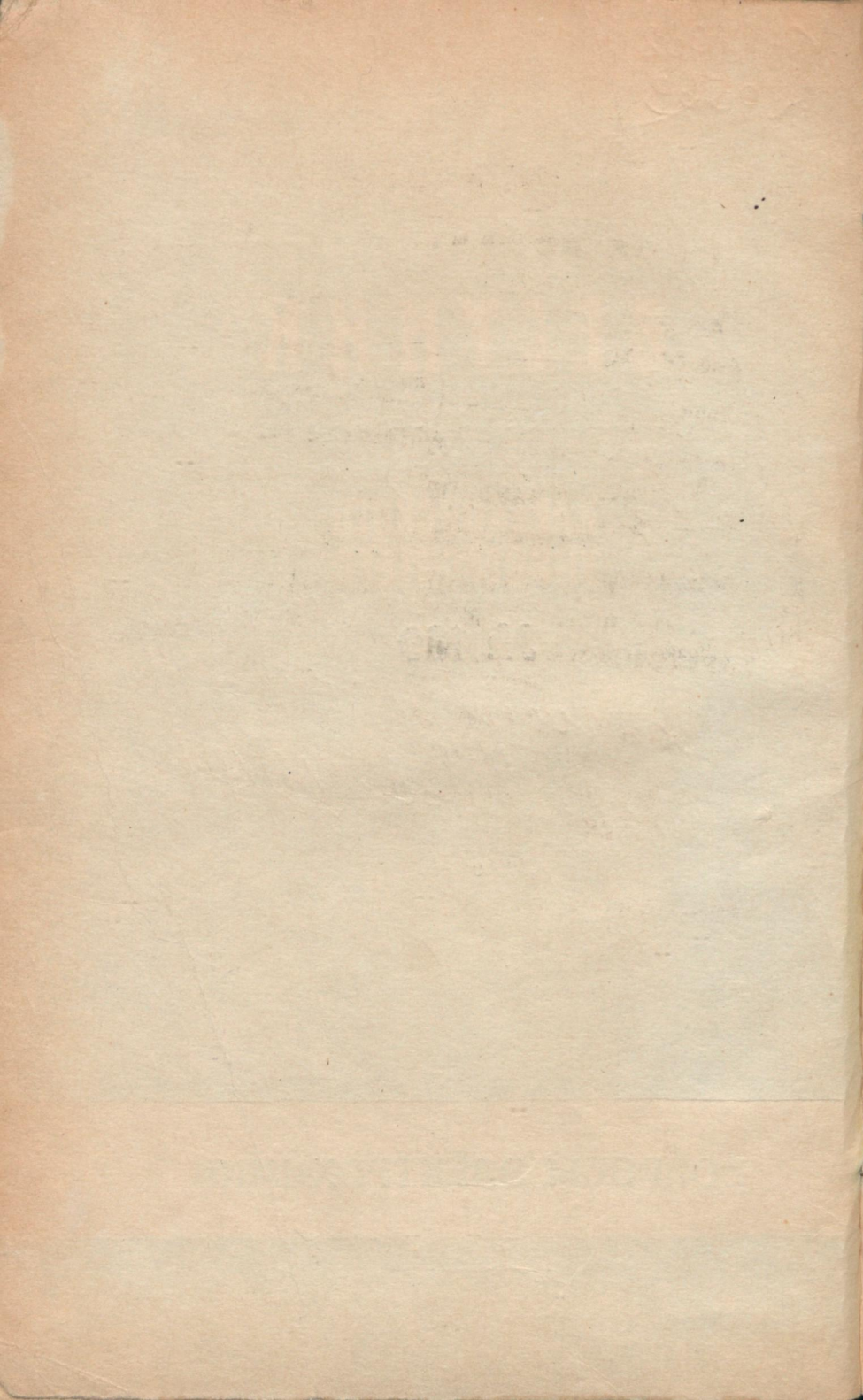
№ 139

ВОПРОСЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

67 коп.



Вестник Харьковского университета, 1976, № 139, 1—115, 12.



МИНИСТЕРСТВО
ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ УССР

ВЕСТНИК
ХАРЬКОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА

№ 139

ВОПРОСЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ

ХАРЬКОВ
ИЗДАТЕЛЬСКОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ «ВИЩА ШКОЛА»
ИЗДАТЕЛЬСТВО ПРИ ХАРЬКОВСКОМ
ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ
1976

Печатается по решению Ученого совета химического факультета (протокол № 13 от 21 декабря 1974 г.).

В вестнике приведены результаты исследования растворов электролитов в неводных и смешанных средах, кинетики электродных процессов, комплексообразования. Рассматриваются ионообменная сорбция и коллоидохимические характеристики шламов в промышленных стоках.

Рассчитан на научных работников и специалистов в области химии.

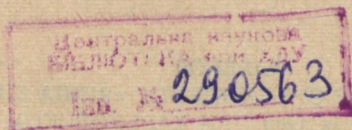
Редакционная коллегия:

Л. П. Адамович, В. В. Александров, В. П. Корниенко, В. Ф. Лаврушин, В. А. Подолянко (отв. секр.), В. Н. Толмачев, А. М. Шкодин (отв. ред.).

Адрес редакционной коллегии:

310077, Харьков, 77, пл. Дзержинского, 4, Университет, химический факультет. Тел. 40-17-73.

Редакция научно-технической литературы
Зав. редакцией *Л. А. Гаврилова*



ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Повышение интереса к исследованиям электропроводности растворов в широком диапазоне температур обусловлено несколькими причинами. Прежде всего получаемые в этой области сведения существенно дополняют и углубляют понимание природы растворов электролитов. Но кроме того, электропроводность растворов в высокой степени определяет расход электроэнергии в процессах электролиза, которые имеют масштаб не крупного производства, а важной отрасли народного хозяйства. Нам удалось показать, что электрохимический синтез при повышенных температурах неизбежно получит широкое применение в промышленности. Вопросы электропроводности растворов при высоких и даже закритических температурах стали разрабатывать для систем тепло- и атомной энергетики, а также в области хемотроники. Проблемы коррозии и геохимии полетных ископаемых также обратили внимание исследователей на явления электропроводности растворов при высоких температурах.

Исследования влияния температуры на электропроводность растворов впервые были выполнены А. С. Савельевым (1844, Казанский университет). Чтобы выяснить влияние вязкости раствора на подвижность ионов, С. Аррениус измерил электропроводность растворов электролитов, к которым для варьирования вязкости добавлялись глицерин, сахар, желатина и крахмал. Результаты измерений не дали (по понятным в наше время причинам) количественного подтверждения догадки о влиянии вязкости на подвижность ионов. Вскоре Е. Кольрауш провел измерения электропроводности растворов КСI при температурах от 10 до 90° С и нашел, что изменения электропроводности с некоторым приближением соответствуют изменениям вязкости растворов при изученных температурах. Позднее появилось несколько исследований электропроводности растворов при различных температурах, среди которых выдающееся значение имеют работы А. Нойеса с сотрудниками. В этих работах впервые электропроводность водных растворов ряда солей и кислот систематически исследована в интервале температур 18—306° С. Но применявшаяся Нойесом методика измерений позволяла изучать электропроводность только весьма разбавленных растворов. И. С. Галинкер, существенно усовершенствовав методику экспериментов, рассматривал электропроводность водных растворов при высоких концентрациях до температур 340—360°. Особое значение исследования И. С. Галинкера в том, что указанные измерения дополняются измерениями плотности, теплоемкости, гидролиза и растворимости.

Методика измерений электропроводности растворов находится в стадии развития. В лабораториях И. С. Галинкера (Харьков), С. В. Горбачева (Москва), П. А. Крюкова (Новосибирск) проведена значительная работа по усовершенствованию автоклавов. Продолжается совершенствование измерительных ячеек; основные работы в этой области выполнены С. Н. Смирновым (Москва). Не полностью устранены затруднения, связанные с высокой растворимостью кварца в воде при повышенных температурах и высокой пластичностью тефлона, хотя в исследованиях А. М. Сироты и Ю. В. Швыряева (Москва) намечались обещающие рекомендации. Затруднения, связанные со смещением равновесия пара с жидкостью, ликвидируются не всегда успешно, хо-

та же применение описанного в литературе метода снижения зеркала испарения могло бы повысить точность и надежность измерений.

При определениях электропроводности предельно разбавленных растворов не всегда учитывается возможная дисперсия электропроводности, вызываемая эффектом Фалькенхагена.

Вязкость растворов, несомненно, влияет на подвижность ионов и электропроводность. Соотношение между вязкостью и электропроводностью исследовалось еще С. Аррениусом и Е. Кольраушем. Наиболее основательно оно изучено П. И. Вальденом. Уравнение Стокса положено в основу теории электропроводности растворов Дебая. Однако формула Вальдена, вытекающая из уравнения Стокса, не подтверждается опытными данными об электропроводности растворов в широком диапазоне температур. Соответствующие расхождения обусловлены следующими причинами: 1) влияние температуры на вязкость газов и жидкостью оказывается качественно различным, согласно теории Г. М. Панченкова значительное изменение температуры приводит к существенному изменению природы внутреннего трения; 2) ион в растворе является продуктом взаимодействия газообразного иона с молекулами растворителя, которое, в свою очередь, существенно зависит от температуры.

Некоторыми авторами сделаны попытки улучшить согласие формулы Вальдена с опытом введением подходящих показателей степени. Схематический учет взаимодействия иона с растворителем, характеризующим его диэлектрической проницаемостью, позволил несколько улучшить согласие с опытными данными формулы А. М. Шкодина и формулы Р. Фуосса. Однако некоторый схематизм постановки задачи не дает возможности устранить значительные расхождения с опытными данными в области температур, превышающих 200° С.

Б. С. Смоляковым выполнены специально поставленные исследования предельных электропроводностей и подвижностей ионов в водных растворах при температурах от 25 до 200° С. Автор пришел к заключению, что в изученном интервале температур $Ig(\lambda_0 \eta_0)$ почти линейно зависит от обратной температуры T^{-1} . Однако эффективная энергия активации приведенной электропроводности оказывается для многих изученных ионов величиной не вполне постоянной. В согласии с выводами А. П. Гордона, Н. А. Измайлова и других исследователей вязкость раствора не является единственной и даже решающей причиной изменений электропроводности при изменениях температуры. Вместе с тем изменения вязкости не могут не влиять на электропроводность растворов. Измерения вязкости при высоких температурах сопряжены со значительными экспериментальными трудностями. Тем не менее в литературе некоторое количество необходимых данных имеется, особенно в обстоятельных работах И. Ф. Голубева. Нередко даже в основательных работах при обсуждении корреляции между электропроводностью и вязкостью растворов вводится допущение, что энергию активации вязкости можно считать величиной постоянной, не зависящей от температуры. Иногда такое допущение может дезориентировать обсуждение проблемы. Для характеристики приближенности указанного допущения приведем значения энергии активации вязкости воды в широком исследуемом диапазоне температур (по линии равновесия жидкости и пара):

t °С	0	50	100	150	200	250	280	300	320	340	350	360
E_{η} ккал/моль	5,00	3,96	2,80	2,58	2,40	2,18	2,12	2,34	2,58	4,45	5,95	9,65

Диэлектрическая проницаемость среды не может не оказывать влияния на взаимодействие ионов в растворах. Естественно, что учет этого влияния вошел в качестве одной из основных идей в теорию разбавленных растворов электролитов П. Дебая, Э. Гюккеля, Г. Фалькенхагена, Р. Фуосса, Л. Онзегера, В. С. Семенченко. Важность и плодотворность этих идей, подтвержденная последующим развитием науки, нашла свое отражение в фундаментальных трудах А. М. Шкодина. Естественно, что при интерпретации зависимости электропроводности растворов от температуры некоторые исследователи обратили внимание на изменения диэлектрической постоянной в изучаемом интервале температур. Для воды соответствующие измерения были выполнены Р. Уименом (1930), В. Акерлофом (1932), В. Акерлофом и А. Ошри (1950),

М. Франком (1956). Результаты измерений для всего интервала температур от температуры замерзания воды практически до критической температуры, как показал В. П. Кондратьев, с удовлетворительной точностью могут быть выражены формулой $DT = 28280 - 0,0581$.

Взаимодействием между ионами, зависящим от диэлектрической проницаемости среды, говоря о молярной электропроводности растворов, можно пренебрегать. Однако можно допустить, что изменения диэлектрической проницаемости растворителя повлияют на взаимодействие иона с молекулами окружающей среды. Под влиянием успехов учения о строении атома Э. Резерфорда, Н. Бора, Д. С. Рождественского возникла надежда на возможность объяснения сил химического взаимодействия кулоновским взаимодействием заряженных частиц. Это нашло свое выражение в работах Г. Косселя и М. Магнуса. Однако уже вскоре появившиеся работы Ю. В. Ходакова и Ленард-Джонса показали необходимость более общего и более осторожного подхода к трактовке природы взаимодействия частиц. В этот период М. Борном было предложено учитывать взаимодействие ионов с растворителем тоже с помощью закона Кулона. Для той эпохи такая постановка проблемы сольватации была вполне естественной, поскольку кулоновским взаимодействием заряженных частиц пытались объяснить и строение ароматических соединений и даже прочность кристаллов алмаза. Через полстолетия еще не достигло полной завершенности учение о природе химической связи, но теория этих явлений и методы исследования в данной области претерпели глубокое развитие. Однозначной связи между предельными подвижностями ионов и диэлектрическими свойствами растворителя установить не удается. Но при средних концентрациях электролитов, когда межионное взаимодействие имеет существенное значение, наблюдается интересное явление. Как известно, для водных растворов электролитов большой группе веществ присуща (в соответствии с теорией Дебая—Гюккеля—Онзагера) линейная зависимость молярной электропроводности от корня квадратного концентрации. Для слабых электролитов получаются в тех же координатах характерные кривые линии. При температурах в диапазоне 150—340°С типичные сильные электролиты, такие, как KCl, в указанных координатах дают кривые, характерные для слабых электролитов. Спектральные исследования показали, что при этом образуются не только ионные пары, но и молекулы.

В работах Н. И. Хитарова (исследования электропроводности водных растворов до температуры 300°С) и особенно в работах Б. Н. Рыженко (то же до температуры 700°С) показано, что для многих веществ рК диссоциации и соответственно энергия диссоциации линейно связаны с величиной, обратной диэлектрической проницаемости.

Значительные исследования электропроводности растворов проводятся в лабораториях, где занимаются проблемами энергетики и геохимии. Для этих областей науки характерно широкое изучение областей не только докритических, но и закритических температур. При этом основным параметром состояния системы принимается не температура, не вязкость, а плотность растворителя. Работы А. М. Сироты, Ю. В. Швыряева, Б. Н. Рыженко показали, что предельные подвижности ионов, ионное произведение воды, константы диссоциации растворенных электролитов выражаются четкими плавными линиями зависимости от плотности и переход в закритическую область не нарушает единой плавной зависимости. Кривая «не замечает» перехода в закритическую область.

Имеются основания полагать, что исследования электропроводности растворов при повышенных температурах позволяют не только получить сведения, насыщено необходимые для промышленности, но и обнаружить явления, представляющие серьезный интерес для общей теории растворов.

НИЗКОЧАСТОТНАЯ БЕСКОНТАКТНАЯ КОНДУКТОМЕТРИЯ. РЕШЕНИЕ СХЕМО-ТЕХНИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

В десятой пятилетке предусматривается расширение производства промышленных товаров и продукции сельского хозяйства в основном путем увеличения производительности труда. Значительную долю роста производительности труда даст повышение культуры производства — оснащение его контрольно-измерительными приборами, автоматизация технологических процессов. В настоящее время серьезное внимание уделяется оснащению предприятий средствами, позволяющими контролировать технологические процессы и управлять ими. В не менее 76% подлежащих контролю процессов в химической промышленности используются жидкие среды-растворы в воде или в других растворителях, поэтому особое значение приобретают приборы контроля содержания растворенного вещества.

Одним из методов, позволяющих создать относительно простые, надежные, чувствительные и быстродействующие приборы, является кондуктометрия, использующая зависимость электропроводности раствора от растворенного в нем вещества. К приборам, предназначенным для общепромышленного применения, предъявляется ряд требований, от учета которых в процессе разработки зависит их «жизненность». Основные из них: простота монтажа и наладки, высокая надежность и ремонтопригодность, минимальное регламентное обслуживание, достаточная точность, возможность использования в различных технологических точках (широкий диапазон рабочих температур и давлений, возможность измерения электропроводности суспензий, эмульсий, помехозащищенность), наличие стандартного выходного сигнала.

Эти требования ограничивают разнообразие способов замера электропроводности. В промышленности применяются главным образом кондуктометрические анализаторы с контактными (двух- и четырехэлектродными) чувствительными элементами, использующие переменный ток низкой частоты, и бесконтактными (высокочастотными и низкочастотными).

Контактные чувствительные элементы используются для чистых водных и неводных растворов, а также для электропроводностей от 10^{-4} См/см и ниже, бесконтактные высокочастотные — в основном для неводных растворов, а бесконтактные низкочастотные (схемы с так называемым жидкостным витком связи) — для замера электропроводности чистых и загрязненных водных растворов электролитов с электропроводностями 10^{-4} См/см и выше. Таких растворов в промышленности подавляющее большинство, поэтому остановимся лишь на кондуктометрах, использующих принцип жидкостного витка.

Анализ литературных источников, патентов и описаний выпускаемых в СССР и за рубежом приборов позволяет сделать вывод о том, что лучшими метрологическими показателями обладает кондуктометр с двухтрансформаторным компенсационным чувствительным элементом, представляющим собой трансформаторный измерительный мост. Принцип его работы описан в [1, 2]. Остановимся на некоторых особенностях работы такого чувствительного элемента, мало освещенных в указанных источниках.

Основной элемент трансформаторного моста — компаратор токов Tr_2 , на который с Tr_1 подаются через измеряемое и уравновешивающее сопротивления напряжения, различающиеся по фазе на 180° . В зависимости от соотношения между входным сопротивлением нагрузки (обычно усилитель) и выходным сопротивлением компаратора возможны различные режимы работы. Предельными являются режим холостого хода ($R_{вх} = \sim$) и режим короткого замыкания ($R_{вх} = 0$).

Обычно стараются обеспечить режим, близкий к режиму холостого хода, что определяется стремлением получить наибольшую чувствительность по нап-

ряжению. При выполнении данного условия выходное напряжение чувствительного элемента

$$e = A \frac{\alpha - W_3 W_5 C g}{C}, \quad (1)$$

где A — коэффициент, определяющий чувствительность моста, пропорционален квадрату частоты питающего напряжения и зависит от геометрических размеров, свойств материала сердечников трансформаторов и количества витков их обмоток; C — электролитическая постоянная чувствительного элемента; α — удельная электропроводность анализируемой среды; g — проводимость компенсационного элемента.

Указанный режим применен во всех кондуктометрах, выпускаемых в настоящее время, использующих трансформаторный мост (КНЧ, КК, ДКБ, КЛБ и др.).

Компаратор, работающий в режиме, близком к режиму холостого хода, представляет собой систему, обладающую высокой добротностью. С одной стороны, это снижает ее помехозащищенность, с другой — из-за сильной зависимости собственной частоты резонанса от внешних факторов и нестабильности параметров, входящих в коэффициент A (1), приводит к резкому изменению чувствительности чувствительного элемента. Попытки ее стабилизировать обычно безуспешны. Указанные недостатки затрудняют создание достаточно точных и стабильно работающих приборов.

Режим короткого замыкания практически устраняет все недостатки режима холостого хода. Работа компаратора здесь аналогична работе трансформатора тока. Изменение параметров сердечника уже не сказывается на коэффициенте передачи компаратора; резко повышается помехоустойчивость, исключаются резонансные явления, так как из-за режима короткого замыкания выходной обмотки компаратора добротность системы близка к нулю. Такая система обеспечивает лучшую сходимость уравниваемой и уравнивающей цепей и стабильность абсолютной чувствительности в широком диапазоне изменения измеряемого параметра [3, 4].

В данном случае чувствительность системы определяет ток в выходной цепи компаратора. Поскольку конструктивно чувствительные элементы обычно выполняются так, что жидкость охватывает торы одним витком связи $W_2 = W_4 = 1$ (рис. 1),

$$i = \frac{U_r}{W_1 W_6} \frac{\alpha - W_3 W_5 C g}{C}. \quad (2)$$

Условие равновесия моста запишем так:

$$\alpha = W_3 W_5 C g. \quad (3)$$

Реактивными составляющими ввиду их малости пренебрегаем.

Реализация режима короткого замыкания без потери чувствительности измерительной цепи не встречает особых затруднений, причем технически эта реализация не сложнее, чем для режима холостого хода.

Из выражения (2) следует, что чувствительность обратно пропорциональна количеству витков выходной обмотки W_6 . Однако условием обеспечения режима короткого замыкания $\alpha_{\text{вх}} \ll \omega L_6$ накладывается ограничение на минимальное число витков W_6 .

Таким образом, существуют два пути повышения чувствительности для короткозамкнутого компаратора: увеличение удельной индуктивности выходной обмотки за счет материала сердечника и снижение входного сопротивления схемы.

Как уже указывалось, все выпускаемые ныне кондуктометры имеют режим компаратора, близкий к режиму холостого хода. Перевод их в режим короткого замыкания несложен и сводится к пересчету обмоток компаратора и к созданию на входе усилителя устройства, обеспечивающего малое входное со-

противление. Поэтому будем рассматривать общие для этих режимов требования и решения.

В большинстве автоматических кондуктометров в качестве компенсационных элементов применены электромеханические системы: двигатель — реохорд, двигатель — дифференциальная трансформаторная катушка, сельсин и т. д. Недостаток таких систем — наличие подвижных частей в измерительной цепи, что резко снижает надежность и увеличивает объем регламентных работ.

Более перспективны бесконтактные компенсационные элементы. Ими могут быть транзисторы (особенно полевые), элементы Холла, подогревные терморезисторы и др. Сейчас исследованы и наиболее широко применяются подогрев-

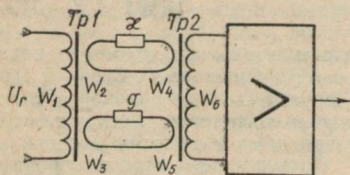


Рис. 1.

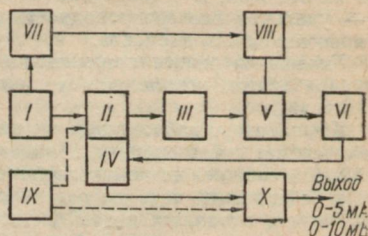


Рис. 2.

ные терморезисторы. Частоту, на которой производятся измерения, целесообразно выбирать около 10 кГц, поскольку уменьшение частоты в соответствии с формулой (1) снижает чувствительность, а повышение частоты приводит к недопустимому увеличению конструктивных емкостных связей, фазовых сдвигов в цепях компаратора и в подводных цепях. Это затрудняет настройку и приводит к появлению несбалансированного сигнала квадратурной помехи, сравнимого с полезным сигналом или даже превышающего его по величине. Однако даже на частоте 10 кГц квадратурная помеха имеет величину, не позволяющую пренебречь ею. Вызывается она следующими причинами: разницей в фазовых углах сигналов, поступающих на компаратор, наводками и помехами в различных узлах прибора, которые определяются габаритными связями между элементами монтажа.

Наводка на провода, соединяющие обмотку компаратора с усилителем сигнала разбалансирует, в значительной степени устраняется симметричным включением нагрузки компаратора — входа усилителя. Для уменьшения влияния помехи, появляющейся в результате геометрического сложения в компараторе различающихся по фазе сигналов жидкостного и компенсационного витков, приходится создавать специальные схемы. В них может быть использована ручная компенсация помехи введением противофазного помехе сигнала (например, в приборе КЛБ) или автоматически введена подобная компенсация. Но автоматические системы такого типа довольно сложны.

Более целесообразны схемы, нечувствительные к квадратурным помехам, обладающие фазовой избирательностью. Блок-схема такого кондуктометра приведена на рис. 2. Здесь I — генератор синусоидальных колебаний в 10 кГц; II — чувствительный элемент; III — усилитель сигнала разбаланса; IV — компенсационный элемент (терморезистор); V — ячейка «И»; VI — ключ; VII — фазосдвигающая цепь; VIII — формирователь опорных импульсов; IX — блок термопоправки; X — блок стандартного выходного сигнала (БСВС). Нечувствительность данной схемы к квадратурным помехам объясняется тем, что фаза сигнала разбаланса трансформаторного моста определяется в очень короткий промежуток времени, в пределах нескольких микросекунд. Это обеспечивается подачей на логический элемент «И» опорного импульса, сформированного в формирователе опорных импульсов и сфазированного фазосдвигающей цепочкой так, что он поступает на его вход в тот момент, когда квадратурная составляющая сигнала равна нулю. В связи с этим пришедший на ключ им-

туль не несет информации от квадратурной составляющей и подогрев терморезистора для обеспечения компенсации осуществляется лишь полезным сигналом разбаланса.

Величина проводимости компенсационного терморезистора определяется выражением (3), т. е. позторяет изменение электропроводности жидкостного витка. Для получения стандартного выходного сигнала, пропорционального удельной электропроводности анализируемой среды, разработан блок стандартного выходного сигнала. Входным параметром для него является проводимость компенсационного терморезистора, а выходным — стандартный токочный сигнал 0—5 ма или 0—10 мв постоянного тока. Блок стандартного выходного сигнала обеспечивает все требования, предъявляемые к сигналам, несущим информацию для ЭВМ, ВЦ и САУ.

Электропроводность растворов электролитов зависит как от концентрации растворенного вещества, так и от температуры раствора, поэтому для обеспечения однозначной зависимости выходного сигнала от концентрации необходимо или стабилизировать температуру, при которой измеряется электропроводность, или вводить поправку на изменение температуры — осуществлять термокомпенсацию.

Основное преимущество системы термостабилизации — возможность при достаточной степени термостатирования анализируемой среды получить малые погрешности измерения состава. Но из-за громоздкости и сложности заборных термостабилизирующих устройств, а зачастую и принципиальной невозможности использования системы термостатирования, данная система в промышленных кондуктометрических анализаторах не нашла применения и применяется в лабораторных кондуктометрах и в сложных многопараметрических системах с очень малыми расходами. В промышленных кондуктометрических анализаторах основное распространение получила система термокомпенсации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лопатин Б. А. Кондуктометрия. Новосибирск. 1964. 274 с.
2. Карандеев К. Б. Трансформаторные измерительные мосты. М., «Энергия», 1970. 194 с.
3. Автоматический мост для измерения комплексных сопротивлений. Авт. свид. № 203768 от 27.XII 1965 г. — «Изобретения. Пром. образцы. Тов. знаки», 1967, № 21, с. 51. Авт.: Ю. В. Братусь, В. П. Карпенко, И. С. Сериков и др.
4. Братусь Ю. В., Карпенко В. П., Сериков И. С. Сходимость мостовых схем с индуктивными компараторами токов. — В кн.: Методы и аппаратура для измерения электрических и магнитных величин. Киев, 1966, с. 62—68.

УДК 541.13

Ю. Я. ФИАЛКОВ, д-р хим. наук

КОНДУКТОМЕТРИЯ КАК МЕТОД ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ЖИДКИХ СИСТЕМ

Широкое развитие исследований в области электропроводности растворов и жидких систем внесло значительные коррективы в первоначальные представления о границах приложимости и возможностях кондуктометрии как метода физико-химического анализа.

Свойства, лежащие в основе методов ФХА двойных жидких систем, в зависимости от соотношения свойств смеси в системе с химически не взаимодействующими компонентами и свойств исходных компонентов можно разделить на три основные группы [7].

1. Свойство смеси аддитивно слагается из свойств компонентов при физическом обоснованном способе выражения концентрации (например, плотность, мольный объем, показатель преломления, оптическая плотность).

2. Свойства смеси могут быть рассчитаны по определенным зависимостям, исходя из значений свойств компонентов (диэлектрическая проницаемость, вязкость, поверхностное натяжение).

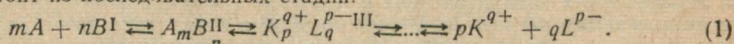
3. Свойства смеси не зависят от значений свойств компонентов (например, энтальпия смещения).

Электропроводность κ не входит ни в одну из этих групп. Это обусловлено прежде всего неопределенностью понятия «электропроводность индивидуальной жидкости». Только для расплавленных солей величины электропроводности являются константами. В случае же индивидуальных молекулярных жидкостей κ — константа лишь для очень небольшого числа соединений, обладающих сравнительно высокой κ (порядка 10^{-2} — 10^{-3}). К таким жидкостям относятся некоторые сильные минеральные кислоты и некоторые соли типа $R_4N^+A^-$, представляющие собой, строго говоря, ионные расплавы [8]*.

У всех остальных жидкостей величина κ сильно зависит от степени очистки препарата, а также от условий и способа измерения. Нередки случаи, когда значения κ индивидуальных жидкостей, приводимые в тщательно подготовленных сводках [9, 10], различаются на 1—1,5 порядка.

Особенностью, отличающей кондуктометрию от методов ФХА, является также то, что электропроводность возникает в сравнительно ограниченном числе двойных жидких систем. В этом смысле кондуктометрия не может быть таким общим методом ФХА, как, например, волюмо-, вискозидиэлектрометрия и т. п.

Общая схема межмолекулярных взаимодействий в растворах [2, с. 351, 3, с. 106] состоит из последовательных стадий:



Как видно из схемы (1), электролитный раствор возникает лишь в тех случаях, когда реализуются все стадии приведенной схемы. Очевидно, что возникновение электролитного раствора, образованного из не проводящих ток компонентов, свидетельствует о химическом взаимодействии между компонентами системы. Однако отсутствие электропроводности никак не означает отсутствие специфических взаимодействий в системе. Так, в системе дифениламин-пиперидин образуется сравнительно прочный продукт присоединения через Н-связь и на этой стадии обрывается схема равновесий (1), не доходя до образования электролитного раствора.

Химическое взаимодействие — лишь необходимое условие возникновения электролитного раствора; достаточным условием является сравнительно высокая диэлектрическая проницаемость среды, способная настолько ослабить электростатическое взаимодействие в ионном ассоциате $K_p^{q+} L_q^{p-}$, что приводит к более или менее значительному распаду последнего на свободные ионы.

Если хотя бы один из компонентов системы обладает собственной электропроводностью, присутствие κ смеси компонентов не может быть непосредственно связано с наличием или отсутствием взаимодействия в системе. Так, в обладающей сравнительно высокой изотермой κ системе H_2SO_4 — CF_3COOH схема (1) сводится лишь к образованию неэлектролитного продукта присоединения [11]; в электролитной же системе $R_4N^+A^-$ — C_7H_{16} [8] специфические взаимодействия между компонентами заведомо отсутствуют.

Существующая классификация диаграмм κ [5] основана на установлении формальной связи между экстремальными элементами изотерм κ со стехиометрией продуктов присоединения $A_m B_n$, образующихся в жидкой системе. Как будет показано далее, этот классификационный признак физически неверен, поэтому здесь предлагается система классификации диаграмм κ , основанная на геометрии изотерм этого свойства.

Системы, образованные не проводящими ток компонентами. На рис. 1 приводятся основные разновидности изотерм данного класса систем. Несмотря

* Условность понятия «электропроводность индивидуальной жидкости» вытекает также из различия критериев, с которыми вводят определения «хорошо», «умеренно» и «плохо» проводящий раствор [3, с. 149; 4, с. 125].

ря на различную геометрическую форму изотерм, генетически все они относятся к одному типу. Появление минимума на изотермах χ , наблюдающееся, как правило, в системах с глубоким взаимодействием, связано с резким возрастанием вязкости η в таких системах. Обычно положение минимума отвечает стехиометрии продукта взаимодействия, поскольку этому же составу соответствует максимум вязкости в системах с глубоким взаимодействием [7, с. 122]. Повышение температуры, обуславливающее возрастание χ , но одновременно и понижение η , приводит к постепенному сглаживанию минимума и в конце концов к изотерме типа T_4 , который является самым распространенным для систем рассматриваемого класса.

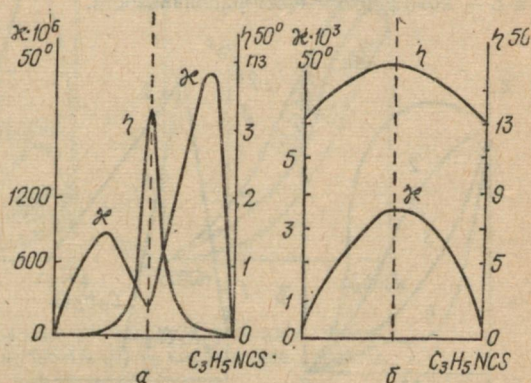
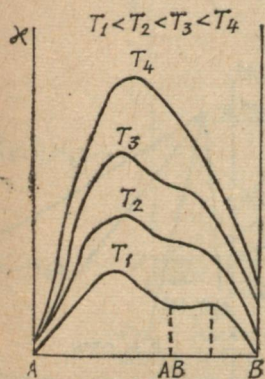


Рис. 1. Изотермы χ систем, образованных не проводящими ток компонентами.

Рис. 2. Электропроводность, (χ) и вязкость (η) систем, образованных аллиловым горчичным маслом с пиперидином (а) и пиридином (б).

Характерным примером влияния η на геометрию изотерм χ в системах данного типа могут служить системы, образованные аллиловым горчичным маслом с пиперидином либо пиридином (рис. 2). В первой из этих систем образование продукта присоединения вызывает резкое возрастание η ; во второй системе степень взаимодействия невысока, возрастание вязкости незначительно, чему отвечает изотерма типа T_4 [12]. Роль вязкости как фактора, значительное повышение которого обуславливает появление минимума на изотермах χ , четко проявляется и в том, что изотермы коррелированной на вязкость электропроводности $\sigma = \chi\eta$ имеют лишь один максимум.

Возможны четыре основных геометрических типа изотерм χ систем этого класса. Поскольку проводимость смесей в данном случае может быть вызвана проводимостью компонента, установление факта взаимодействия между компонентами системы требует учета ряда предпосылок.

Прибавление к проводящему компоненту А второго индифферентного компонента В приводит к возникновению максимума лишь в тех случаях, когда

$\eta_A \gg \eta_B$. Так, в системе $C_6H_5N \cdot CH_3COOH - C_6H_6$, где $S_\eta = \frac{\eta_A}{\eta_B}$ [12], изотерма χ имеет форму кривой 2 и лишь в системе $C_{10}H_{14}N_2 \cdot 3CH_3COOH$, в которой $S_\eta = 170$, на изотерме χ появляется максимум. В соответствии с прежними представлениями о влиянии вязкости на электропроводность в двойных системах [5] предполагалось, что любое понижение вязкости при прибавлении В к А ведет к появлению максимума на изотермах χ .

Типы изотерм 1, 2, 3 (рис. 3) свойственны и системам с химическим взаимодействием (в отличие от типа 4, который проявляется в системах с взаимо-

действием, например в системе $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}-\text{H}_3\text{PO}_4$), поэтому различие систем с не взаимодействующими и взаимодействующими компонентами по кондуктометрическим данным может быть установлено на основании уравнения κ для систем типа электролит—индифферентный растворитель [14], согласно которому с точностью до постоянного множителя

$$\kappa = \exp \left[\ln (\kappa_A \eta_A) - L \left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_A} \right) \right] \frac{1}{\eta}, \quad (2)$$

где κ , η , ε — соответственно электропроводность, вязкость и диэлектрическая проницаемость смеси компонентов A, B (A — электролитный компонент), а L — коэффициент пропорциональности.

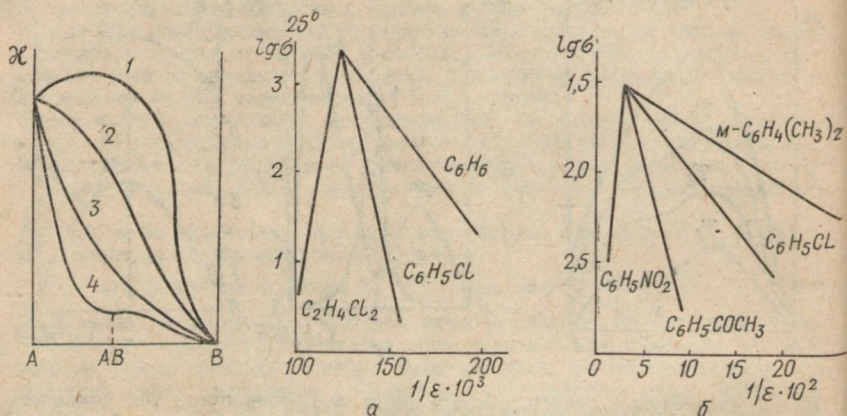


Рис. 3. Изотермы σ систем, один из компонентов которых проводит ток.

Рис. 4. Зависимость $\lg \sigma - 1/\varepsilon$ для рядов систем $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$ (а) и $[\text{H}_3\text{O} \cdot 3\text{ТБФ}]^+ \text{TeCl}_4^-$ (б) — индифферентный растворитель.

Поскольку значения η , ε могут быть рассчитаны по известным функциональным зависимостям $\eta = f(\eta_A, \eta_B, x)$ [7, с. 108] и $\varepsilon = \varphi(\varepsilon_A, \varepsilon_B, x)$ [7, с. 90], расчет изотермы электропроводности двойной системы A — индифферентный компонент, может быть проведен с удовлетворительной точностью. Отклонения экспериментальной изотермы κ от значений, рассчитанных по уравнению (2), — чаще всего превышение — может быть свидетельством химического взаимодействия между компонентами системы.

Важное следствие уравнения (2) — необходимость соблюдения прямолинейности зависимости $\lg \sigma - \frac{1}{\varepsilon}$ на всем интервале концентраций системы с не взаимодействующими компонентами. На рис. 4 приводятся данные о двух рядах систем, общим электролитным компонентом одного из которых является комплекс $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$, а второго — комплекс $[\text{H}_3\text{O} \cdot 3\text{ТБФ}]^+ \text{TeCl}_4^-$ [16].

Прямолинейность функции $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)$ — одна из немногих закономерностей для электролитных растворов, не имеющая концентрационных ограничений, — может служить дополнительным критерием установления отсутствия химического взаимодействия в системах рассматриваемого класса.

В работах по ФХА широко применяется правило Усановича [18], согласно которому сохранение максимума на изотермах $\sigma = \kappa \eta$ при исправлении электропроводности на вязкость свидетельствует о том, что образующееся в си-

стеме соединение обладает электролитными свойствами, т. е. реализованы все стадии общей схемы равновесий (1). Применимость правила Усановича иллюстрируется рис. 5, где приведены изотермы σ двух рядов систем H_2SO_4 , (H_2SeO_4) — карбоновые кислоты [11, 17]. Как видно из рис. 5, в соответствии с правилом Усановича неэлектролитные продукты присоединения образуются в ряду H_2SO_4 в системе с трихлоруксусной кислотой, в ряду H_2SeO_4 (более слабый по сравнению с H_2SO_4 протонодонор) — в системе с дихлоруксусной кислотой (более слабое по сравнению с CCl_3COOH основание).

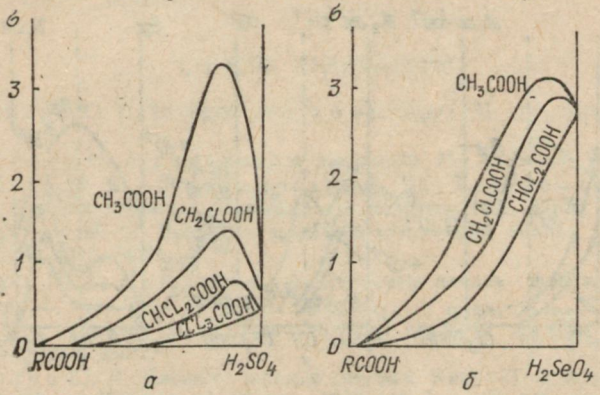


Рис. 5. Электропроводность исправленная на вязкость, систем H_2SO_4 (а) и H_2SeO_4 (б) — карбоновые кислоты.

Имеется формально-геометрическое ограничение правила Усановича: в системах с не взаимодействующими компонентами, где величина $S\eta$ недостаточно велика, максимум на изотермах σ может сохраняться [13]. Системы такого рода встречаются редко.

Геометрия изотерм κ этого класса систем не отличается от геометрии изотерм систем предыдущего класса, исключая, естественно, случай, когда в точках, отвечающих исходным компонентам, изотермы κ не приходят к нулю. Системы этого класса встречаются в практике ФХА сравнительно редко (в основном они образованы минеральными кислотами).

Схема (1) показывает, что образование электролитного раствора из не проводящих ток компонентов является следствием химического взаимодействия между ними. Однако из этой схемы с определенностью вытекает, что и третья стадия, на которой возникает электропроводность раствора, не связана непосредственно со стехиометрией продукта присоединения A_mB_n . Примером отсутствия такой связи могут служить многочисленные двойные системы Н-кислоты — вода, в большинстве которых независимыми методами установлено образование продуктов присоединения $HA \cdot H_2O$ либо $HA \cdot 2H_2O$, но вследствие особенностей механизма электропроводности в таких системах (эстафетный перенос протона) и высокой ϵ воды максимум κ , как правило, локализуется в области высоких концентраций воды (0,8—0,95 моль).

В основе предложенной ранее схемы классификации изотерм [5] и многочисленных работ, в которых анализируются кондуктометрические диаграммы, лежит (выдвигаемое в явной или неявной форме) предположение, что составу, на который приходится максимальная концентрация A_mB_n , отвечает и максимальная концентрация ионов K^{p+} , L^{q-} . Анализ соотношения констант равновесия каждой из стадий схемы (1) показывает, что такое совпадение может быть лишь в частном случае; в общем же случае максимальный выход продукта присоединения и максимальная ионная концентрация приходится на различные соотношения компонентов жидкой системы. Кроме того, максимальная ионная концентрация в отличие от концентрации ионного ассоциата $K_q^{p+} L_p^{q-}$

зависит от ряда физических характеристик среды и прежде всего от ϵ . На положение максимума на изотермах в двойных системах определяющее влияние оказывает механизм переноса тока через раствор. Связь между характеристиками жидкой системы подробно рассмотрена в [3].

По изотермам χ можно судить о составе продукта присоединения $A_m B_n$ (см. рис. 1, кривая T_1), что является отражением возрастания вязкости и, таким образом, не связано непосредственно с электролитными свойствами си-

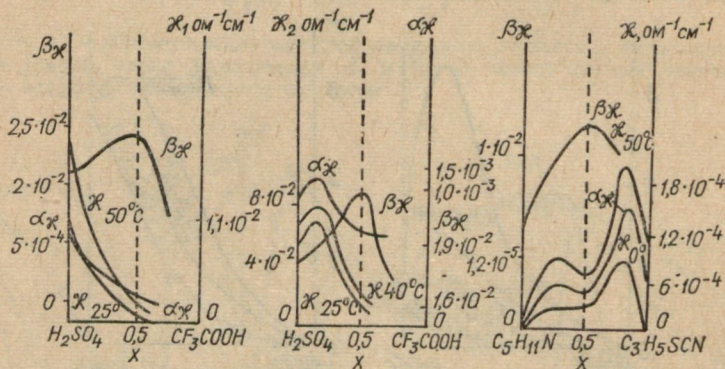


Рис. 6. Сопоставление изотермы электропроводности (χ) и кривых абсолютного (α_χ) и относительного (β_χ) температурных коэффициентов электропроводности систем с химическим взаимодействием.

стемы. Состав продуктов присоединения по кондуктометрическим данным можно определить на основании анализа кривых относительных температурных коэффициентов электропроводности $\beta_\chi = \frac{1}{\chi} \frac{d\chi}{dT}$. Как показано в [18], величина β_χ связана с относительными температурными коэффициентами вязкости β_η и диэлектрической проницаемости β_ϵ уравнением

$$\beta_\chi = -\beta_\eta + L \left(\frac{\beta_\epsilon}{\epsilon} + \frac{\beta_\epsilon A}{\epsilon A} \right). \quad (3)$$

На рис. 6 сопоставляются изотермы χ , α_χ (абсолютного температурного коэффициента электропроводности) и β_χ трех систем. Несмотря на различную геометрию исходных изотерм χ , кривые β_χ во всех случаях имеют максимум, приходящийся на состав образующегося в системе продукта присоединения, в то время как ход кривых α_χ полностью повторяет ход изотерм χ , что согласуется с аналитико-геометрическим анализом кривых [18].

Отражение стехиометрии взаимодействия на кривых β_χ обусловлено тем, что, как видно из уравнения (3), β_χ непосредственно связан с β_η и β_ϵ свойствами, которые отражают состав продуктов присоединения [7, с. 158], а также тем, что геометрия кривых полностью повторяет геометрию кривых энергии активации электропроводности [20].

В рядах подобных систем, образованных одним общим компонентом A с рядом компонентов B_1, B_2, \dots , сходных по химической и классификационной характеристикам, максимум электропроводности закономерно увеличивается по мере повышения степени взаимодействия, что, естественно, связано с ростом ионной концентрации при увеличении степени взаимодействия; одинаковая же природа компонентов определяет аналогичность механизмов переноса тока в каждой из систем ряда.

Более определенно на изменение относительной степени взаимодействия в ряду подобных систем указывает сопоставление максимальных величин $\sigma = \eta$. Примером закономерного изменения максимума σ с изменением относительной степени взаимодействия могут служить изотермы σ , приведенные на рис. 5. Степень кислотно-основного взаимодействия в каждом из рядов этих систем закономерно уменьшается по мере ослабления силы основания, т. е. от CH_3COOH к CCl_3COOH , что находит отражение в закономерном уменьшении максимальных значений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев Ю. Н. История учения о растворах. М., изд. АН СССР, 1959. 120 с.
2. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М., «Химия», 1966. 575 с.
3. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л., «Химия», 1973. 375 с.
4. Курнаков Н. С. Введение в физико-химический анализ. М.—Л., изд. АН СССР, 1940. 560 с.
5. Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа. М., изд. АН СССР, 1947. 876 с.
6. Воскресенская Н. К. Калориметрия двойных жидких систем. М., «Химия», 1968. 260 с.
7. Фиалков Ю. Я. Двойные жидкие системы. Киев. «Техника», 1969. 270 с.
8. М а р р С h. — «Electroanal. Chem.», 1969, vol. 3, p. 57—61.
9. Вайсбергер А. Органические растворители. М., Изд-во иностр. лит., 1958. 550 с.
10. Фиалков Ю. Я., Чвирук О. В. Физико-химический анализ двойных жидких систем, образованных аминами. III. Системы пиперидин—амин. — «Журн. общ. хим.», 1967, т. 37, вып. 4, с. 754—758.
11. Фиалков Ю. Я., Жихарев В. С. Физико-химический анализ двойных жидких систем, образованных серной кислотой с трифторуксусной и трихлоруксусной кислотами. — «Журн. общ. хим.», 1963, т. 33, вып. 11, с. 3466—3471.
12. Мискиджян С. П. Электрохимия неводных ионогенных систем, образованных из неэлектролитов. Киев, «Наукова думка», 1970. 179 с.
13. Фиалков Ю. Я., Тарасенко Ю. А. Влияние вязкости на электропроводность в двойных жидких системах. — «Журн. теорет. и эксперимент. хим.», 1965, т. 1, вып. 4, с. 473—478.
14. Фиалков Ю. Я., Тарасенко Ю. А. Уравнение электропроводности двойной жидкой системы с химически не взаимодействующими компонентами. — «Электрохимия», 1966, т. 2, № 5, с. 610—612.
15. Фиалков Ю. Я., Тарасенко Ю. А. Влияние диэлектрической проницаемости на электропроводность в двойных жидких системах. — «Журн. теорет. и эксперимент. хим.», 1966, т. 2, вып. 1, с. 59—66.
16. Усанович М. И. О максимуме удельной электропроводности. — «Журн. общ. хим.», 1940, т. 10, № 1, с. 959—961.
17. Фиалков Ю. Я., Яковлева А. В. Двойные жидкие системы, образованные селеновой кислотой с уксусной кислотой и ее хлорпроизводными. — «Журн. неорг. хим.», 1967, т. 12, № 8, с. 2148—2151.
18. Фиалков Ю. Я., Цендровская В. А. Температурные коэффициенты электропроводности в физико-химическом анализе двойных жидких систем. — «Укр. хим. журн.», 1968, т. 34, вып. 4, с. 334—339.
19. Фиалков Ю. Я., Цендровский В. А. Энергия активации и относительные температурные коэффициенты вязкости и электропроводности двойных жидких систем. — «Укр. хим. журн.», 1969, т. 35, вып. 10, с. 1029—1035.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электропроводность раствора полимерного электролита является сложной функцией многих параметров: размера и формы макромолекулы, ее проницаемости и заряда, плотности ионогенных групп, ионных и неионных взаимодействий отдельных звеньев на внутри- и межмолекулярном уровнях, сольватации противоионов и полииона. Прямой зависимости между величиной электропроводности и перечисленными выше факторами выявить однозначно из экспериментальных данных не представляется возможным. Однако данные кондуктометрических измерений отражают определенное состояние раствора, характер взаимодействия полимер—растворитель, ионогенную способность полиэлектролита.

Обычно при описании электропроводности растворов полиэлектролитов, как и в случае низкомолекулярного электролита, пользуются понятием эквивалентной электропроводности, $\text{ом}^{-1} \cdot \text{г} \cdot \text{экв}^{-1}$, считая на ионогенные группы полимера.

Эквивалентная электропроводность полиэлектролита $\lambda_{\text{пэ}}$ есть сумма электропроводностей полииона $\lambda_{\text{пи}}$ и противоионов $\lambda_{\text{пр}}$:

$$\lambda_{\text{пэ}} = \Sigma \lambda_{\text{пр}} + \lambda_{\text{пи}}. \quad (1)$$

Предполагая, что полиион диссоциирует с образованием одного типа полииона и противоионов, можно записать

$$\lambda_{\text{пэ}} = \lambda_{\text{пр}} + \lambda_{\text{пи}}. \quad (2)$$

Рассмотрим подробнее каждый из членов этого уравнения.

Эквивалентную электропроводность противоиона можно выразить через подвижность.

$$\lambda_{\text{пр}} = u_{\text{пр}} F \sigma, \quad (3)$$

где $u_{\text{пр}}$ — подвижность противоиона; $u_{\text{пр}} = \frac{v_{\text{пр}}}{H}$, σ — доля свободных противоионов; $v_{\text{пр}}$ — скорость противоиона; H — напряженность электрического поля.

Зная число переноса противоиона $t_{\text{пр}}$, запишем

$$\lambda_{\text{пр}} = t_{\text{пр}} \lambda_{\text{пэ}}, \quad (4)$$

откуда

$$u_{\text{пр}} = \frac{\lambda_{\text{пэ}} t_{\text{пр}}}{\sigma F}. \quad (5)$$

Считая, что подвижность противоиона равна подвижности подобного иона в растворе простого электролита, и принимая табличное значение, находим долю свободных противоионов σ . Определив σ из данных, полученных на основании других измерений, можно установить подвижность противоиона.

Приведенное допущение о независимости подвижности противоиона было принято для расчета электропроводности полиэлектролитов [1, 2]. При этом долю электричества, переносимого противоионами, рассчитывали только с учетом числа противоионов, считая, что в остальном электропроводность противоионов не будет зависеть от специфики полиэлектролитного раствора. А. Уолл [3], используя радиоактивный натрий при расчете диффузии и чисел переноса, пришел к выводу, что величина λ_{Na^+} отвечает в растворе полиакрилата натрия ее значению в растворе NaCl соответствующей концентрации. Однако такое допущение не вполне оправдано, ибо в растворах полиэлектролитов возникает много дополнительных взаимодействий, влияющих на перенос электричества.

Изменение подвижности низкомолекулярного иона в растворе полимера не может быть объяснено значительной величиной вязкости последнего, ибо

повышенная вязкость растворов высокомолекулярных соединений объясняется в основном наличием в растворе взаимодействий между макромолекулами, значительно большими по размерам, чем молекулы растворителя и находящимися в нем ионами. Снижение электропроводности простого иона в присутствии полимера связано с притяжением ионов отдельными сегментами макромолекулы, вследствие чего снижается их подвижность. Взаимодействия в растворе носят здесь неэлектростатический характер и незначительны по величине [4, 5].

✓ В растворе полиэлектролита макромолекула несет на себе заряд и ее влияние на подвижность низкомолекулярного иона значительно больше, чем в случае неэлектролитного высокомолекулярного соединения [6]. Расчет подвижности иона натрия в растворе полиэлектролита при изучении электролитического переноса с использованием радиоактивных индикаторов показал, что величина подвижности иона натрия $u_{\text{Na}^+} = 4,74 \cdot 10^{-5}$ см/сек. Если сравнить эту величину с данными о подвижности иона натрия в диметилформамидном растворе низкомолекулярного соединения [7], где $u_{\text{Na}^+} = 2,9 \cdot 10^{-4}$ см/сек, можно сделать вывод о снижении скорости перемещения низкомолекулярного иона в растворе полиэлектролита.

Электропроводность полииона, подобно электропроводности противоиона, может быть выражена через подвижность уравнением

$$\lambda_{\text{пи}} = \sigma u_{\text{пи}} F. \quad (5')$$

Подвижность полииона определяется зарядом макромолекулы и сопротивлением, оказываемым раствором ее перемещению. Выразив $u_{\text{пи}}$ через его основные параметры, получим

$$\lambda_{\text{пи}} = \frac{\sigma q Z e}{\rho_0} F \sigma, \quad (6)$$

где ρ_0 — коэффициент трения; q — плотность ионогенных групп; Z — степень полимеризации; e — элементарный заряд. Поэтому задача сводится к расчету гидродинамического сопротивления, что может быть сделано на основании правильно выбранной модели полииона.

При расчете электролитической подвижности [8—11] макроион рассматривается как: 1) непроницаемая частица (сфера или цилиндр); 2) жидкая капля; 3) частично проницаемый клубок; 4) ионная сфера.

Наибольшее распространение в последнее десятилетие получила модель «независимых ионов» («ионная сфера»). Согласно этой модели каждая заряженная группа полииона независима от другой и имеет собственную противоионную атмосферу.

В этом случае с учетом катодоретического и релаксационного эффектов, описываемых уравнением Онзагера, электропроводность полииона выразится уравнением

$$\lambda_{\text{пи}} = \frac{\sigma e H F}{f} \left[1 - \frac{0,586 e^2}{6 \epsilon k T} \kappa \right] - \frac{\sigma e H F}{6 \pi \eta \kappa}, \quad (7)$$

где κ — параметр Дебая; f — коэффициент трения заряженной ионогенной группы. Для более точного описания подвижности полииона можно воспользоваться уравнениями Фуосса—Онзагера.

Доля электричества, переносимая полиионом, незначительна ($t_{\text{пи}} < 0,05$) [3, 12]. Однако полимерная электропроводность раствора будет во многом зависеть от состояния макромолекулы, определяющего число основных переносчиков электричества в растворе — противоионов.

При описании концентрационной зависимости электропроводности раствора полиэлектролита следует учитывать существование двух процессов — диссоциации и противоионной ассоциации. Поэтому существующие уравнения, описывающие поведение низкомолекулярных электролитов, оказываются неприемлемыми для расчета электропроводности растворов полиэлектролитов. Наибо-

лее полно концентрационная зависимость эквивалентной электропроводности растворов полиэлектролитов описывается эмпирическими уравнениями

$$\lambda = kc^{-a}, \quad (8)$$

$$\lambda = \lambda_0 - A\sqrt{c + Bc}, \quad (9)$$

где a , A , B — постоянные коэффициенты, отражающие ионогенную способность полимера и процессы противоионной ассоциации.

Накоплен большой экспериментальный материал по исследованию электропроводности растворов полиэлектролитов. Приведем некоторые выводы, полученные в лаборатории Казанского химико-технологического института при изучении неводных растворов полиэлектролитов.

1. В растворах полиэлектролитов эквивалентная электропроводность возрастает с уменьшением концентрации, однако это возрастание не столь интенсивно как у соответствующих низкомолекулярных соединений и свидетельствует о том, что при уменьшении концентрации в случае полиэлектролита одновременно с диссоциацией протекают процессы, направленные на снижение числа переносчиков.

2. В величине электропроводности и в характере ее концентрационной зависимости находит отражение природа ионогенных групп, входящих в макромолекулу [14].

3. Электропроводность раствора полиэлектролита является функцией плотности ионогенных групп, что вызвано образованием дополнительных связей, снижающих возможность ионизации, взаимоиндуктивным влиянием соседних ионогенных групп, ассоциацией полииона с противоионом. В связи с этим обнаруживается нелинейное изменение электропроводности растворов с изменением плотности ионогенных групп [13, 15].

4. На электропроводность раствора оказывает влияние природа противоиона (валентность и размер), что связано с различной ионогенной способностью солевых полимерных систем, различной противоионной ассоциацией и подвижностью сольватированных ионов [16].

5. Электропроводность раствора полиэлектролита зависит от величины диэлектрической проницаемости и химической природы растворителя. Диэлектрическая проницаемость определяет характер диссоциации и противоионной ассоциации в растворе. Снижение диэлектрической проницаемости растворителя приводит не только к общему снижению электропроводности раствора, но и к изменению вида концентрационной зависимости. В величине электропроводности раствора полиэлектролита находят отражение дифференцирующие и нивелирующие свойства растворителя [15].

6. В растворах исследуемых соединений обнаружено незначительное влияние величины молекулярного веса полимера на электропроводность. Специфическим для неводного раствора является некоторое увеличение электропроводности раствора сополимера кислотной природы по сравнению с растворами соответствующих мономеров, что связано с молекулярной ассоциацией последних. В растворах мономерных и полимерных солей наблюдается обратная картина.

7. Обнаружен специфический эффект электропроводности растворов полиэлектролитов в поле высокой напряженности, отличный по величине от 1-го и 2-го эффектов Вина. На относительное изменение электропроводности влияют концентрация раствора, природа и плотность ионогенных групп, природа растворителя. Доказано, что данные эффекты вызваны не изменением температуры, а смещением ионного равновесия в растворе [16].

Таким образом, величина электропроводности отражает ряд процессов, протекающих в растворах полиэлектролитов. Полученные экспериментальные данные могут быть положены в основу расчета количественных характеристик состояния полимерного вещества в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Packten A. Conductivity and Viscosity Measurements on Sodium Polyacrylates of Different Molecular Weights. — «J. Polym. Sci.», 1963, ser. A, vol. 1, № 10, p. 3021—3027.
2. Gregon P., Gold D. Viscosity and electrical conductivity of salts of poly-N-vinylmethyamid-asolium hydroxide. — «J. Phys. Chem.», 1957, vol. 61, № 10, p. 1347—1352.
3. Huizenga I., Griegen P., Wall H. Electrolytic Properties of Aqueous Solutions of Polyacrylic Acid and Sodium Hydroxide. I. Transferense Experiments Using Radioactive Sodium. — «J. Am. Chem. Soc.», 1950, vol. 72, p. 2636—2640.
4. Edelson D., Fuoss K. A Contrast between Polyelectrolytes and Simple Electrolytes. — «J. Am. Chem. Soc.», 1950, vol. 72, p. 306—311.
5. Сажин Б. И., Шуваев В. П. Изучение подвижности ионов нитробензола в растворах полистирола. — «Высокомолекулярные соединения», 1967, т. (А) 9, вып. 3, с. 522—526.
6. Van Geelen B. Electroforesis of Polymethacrylic Acid. Utrecht, 1958. 278 с.
7. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М., Изд-во иностр. лит., 1963. 640 с.
8. Кройт Г. Р. Наука о коллоидах. М., Изд-во иностр. лит., 1955. 539 с.
9. Генфорд Ч. Физическая химия полимеров. М., «Химия», 1965. 562 с.
10. Hermans J. «J. Polym Sci.», 1955, vol. 18, p. 527—537.
11. Rice S., Nagasawa M. Polyelectrolyte Solutions, Academic Press, 1961. 420 p.
12. Барабанов В. П., Богданов Б. Л. Перенос электричества в растворах сополимеров метакрилатов бария и стронция. — «Электрохимия», 1968, т. 4, вып. 6, с. 707—710.
13. Кочергин С. М., Барабанов В. П. Кондуктометрическое исследование растворов сополимеров метакриловой кислоты и ее производных. — «Высокомолекулярные соединения», 1962, т. 4, вып. 3, с. 1210—1213.
14. Барабанов В. П., Центовский В. М. Исследование электропроводности растворов сополимеров кислот акрилового ряда. — «Изв. вузов. Химия и хим. технология», 1966, т. 9, вып. 2, с. 306—309.
15. Барабанов В. П., Хайруллин Р. В. Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ. — «Тр. ИРЕА», 1968, т. 12, с. 309—313.
16. Барабанов В. П., Санников С. Г. Особенности электропроводности неводных растворов мономерных и полимерных соединений в поле высокой напряженности. — «Электрохимия», 1970, т. 6, вып. 7, с. 993—996.

УДК 541.8

С. В. УСИКОВ, д-р хим. наук

КОНДУКТОМЕТРИЯ И ДИЭЛЕКТРОМЕТРИЯ РАСТВОРОВ ПРИ НИЗКИХ И ВЫСОКИХ ЧАСТОТАХ

Изучение во взаимосвязи вопросов метрологии электропроводности и диэлектрической проницаемости (кондуктометрии и диэлькометрии), измерений некоторых других электрических параметров жидкостей, обладающих различной проводимостью, а также исследование свойств явлений, сопровождающих эти измерения, например, на границе раздела фаз, при различных частотах электромагнитных колебаний внешнего поля, температурах, позволяет разобратся в ряде противоречивых данных, описанных в литературе, и исключить ошибки при определении этих параметров.

Вследствие взаимосвязи и взаимной обусловленности явлений проводимости и поляризации, а также одновременности смещения атомов во внешнем электромагнитном поле изолированное понятие о каждом из указанных пара-

метров — идеализация. В действительности наблюдается взаимосвязь параметров через посредство сложного взаимодействия полей частиц вещества (ионов), несущих заряды, являющихся диполями, ассоциациями соединений, и внешнего электромагнитного поля. При этом поля простираются во всей области пространства, пронизывают вещество по всему объему и непрерывно связаны между собой.

Комплексное решение задачи с привлечением теории поля, в том числе уравнений Максвелла, описывающих распространение электромагнитных волн в среде, стало возможным благодаря появлению надежных, позволяющих получить высокоточную информацию образцов научной измерительной аппаратуры, разрешающих дистанционные измерения соответствующих электрических величин с сохранением высокой точности.

Общее выражение проводимости жидкости, помещенной во внешнее синусоидальное электромагнитное поле [1], может быть определено на основании уравнений Максвелла:

$$\dot{Y} = \kappa_0 + \epsilon \omega \cos \varphi \cdot \operatorname{tg} \varphi + j \epsilon \omega \cdot \cos \varphi. \quad (1)$$

Здесь $\operatorname{tg} \varphi$ — тангенс угла потерь, возникающих при поляризации молекул жидкости в синусоидальном электрическом поле; потери, обусловленные движением «свободных» носителей зарядов («сквозными» токами), не учитываются. В определении $\operatorname{tg} \varphi$ не входит величина κ_0 , т. е. $\operatorname{tg} \varphi = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$, где ϵ' — активная составляющая комплексной диэлектрической проницаемости; ϵ'' — реактивная составляющая комплексной диэлектрической проницаемости — коэффициент потерь.

Для низких частот, когда $\operatorname{tg} \varphi \ll 1$, выражение (1) принимает вид

$$\dot{Y} = \kappa_0 + \epsilon \omega \operatorname{tg} \varphi + j \epsilon \omega.$$

Из уравнения (1) следует, что в переменном электромагнитном поле для раствора с заметной проводимостью активная часть состоит из двух слагаемых. Второе слагаемое представляет ту часть активной проводимости (активного тока), которая зависит от модуля диэлектрической проницаемости $\epsilon = \sqrt{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}$ частоты электромагнитных колебаний, а также от косинуса и тангенса угла поляризационных потерь, возникающих при «соударении» атомов и молекул в процессе поляризации (переориентации) с частотой внешнего поля. В идеале, когда в жидкости нет «свободных» носителей заряда, активный ток определяется только вторым слагаемым выражения (1), а при сравнительно большом их наличии (электролиты) — первым слагаемым. Для диэлектриков можно записать, что $\cos \varphi = 1$.

В выражении (1) удельная величина κ_0 является функцией, зависящей от частоты электромагнитных колебаний (например, в дисперсионной части спектра), концентрации раствора (коэффициента активности) и в сильных электрических полях от напряженности E (эффект Вина). При этом в определенной области частот может наблюдаться дисперсия проводимости. Через коэффициент активности величина κ_0 зависит от диэлектрической проницаемости ϵ .

Существует обширный класс жидкостей, занимающих по величине проводимости промежуточное место между диэлектриками и электролитами (проводниками II рода). Для них в выражении (1) нельзя пренебречь ни одним из слагаемых. В этом наиболее общем случае полный ток в жидкости, подверженной воздействию внешнего электромагнитного поля напряжением U , между электродами может быть записан в виде

$$\dot{I} = \dot{U} \frac{1}{K} [\kappa_0 + \epsilon \omega \cos \varphi (\operatorname{tg} \varphi + j)], \quad (2)$$

где K — геометрическая постоянная ячейки. Величину K нередко определяют как отношение

$$K = \frac{\kappa_0}{\kappa}, \quad (3)$$

где κ — проводимость раствора, помещенного между электродами.

Использование выражения (3) может привести к неточному определению геометрической постоянной K без учета второго члена выражений (1), (2). Это существенно при градуировке приборов по эталонам удельной проводимости продукта.

На рис. 1 представлена векторная диаграмма полного тока. Общий тангенс потерь в растворе здесь

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{x_0 + \varepsilon \omega \cos \varphi \operatorname{tg} \varphi}{\varepsilon \omega \cos \varphi}, \quad (4)$$

или

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{x_0}{\varepsilon \omega \cos \varphi} + \operatorname{tg} \varphi. \quad (5)$$

Для жидких диэлектриков в квазистационарной области частот $\operatorname{tg} \varphi = \theta$ и $\cos \varphi = 1$.

Векторная диаграмма принимает вид, показанный на рис. 2, а. Здесь $\angle \varphi \approx \angle \delta$, $\varepsilon \approx \varepsilon'$ и $\operatorname{tg} \delta \approx \operatorname{tg} \varphi = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$, где $\varepsilon_1 = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0}$ — активная относительная величина диэлектрической проницаемости; $\varepsilon_2 = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_0}$ — относительный коэффициент потерь.

Плотность тока диэлектрика в уравнениях Максвелла

$$j = (\omega \cdot \varepsilon'' + j\omega \varepsilon') \cdot E_0 e^{j\omega t} = (\omega \varepsilon'' + j\omega \varepsilon') \frac{C_0}{\varepsilon_0} U = j\omega C_0 \dot{U} \varepsilon^*, \quad (\varepsilon^* = \varepsilon / \varepsilon_0),$$

где ε^* — комплексная относительная величина диэлектрической проницаемости, $\omega \cdot \varepsilon''$ — проводимость диэлектрика, характеризующая поляризационные потери.

Для проводящих жидкостей (растворов электролитов) можно записать неравенство

$$\frac{x_0}{\varepsilon \omega \cos \varphi} \gg \operatorname{tg} \varphi, \quad (6)$$

по крайней мере в области относительно низких частот. Тогда векторная диаграмма полного тока имеет вид, показанный на рис. 2, б. В данном случае угол φ по сравнению с углом δ будет мал, $\cos \varphi = 1$. В результате выражение (5) можно записать как

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{x_0}{\varepsilon \omega}. \quad (7)$$

Итак, неравенство $\operatorname{tg} \delta \ll 1$ выражает одно из условий более надежного определения диэлектрической проницаемости. Величина $\operatorname{tg} \delta > 1$ — другое условие наиболее надежного нахождения проводимости жидкости. Уравнение $\operatorname{tg} \delta < 1$ — наиболее подходящее условие для одновременного определения параметров диэлектрической проницаемости и проводимости жидкости. В ряде случаев в качестве критерия надежности расчета ε , x_0 может служить концентрация (молярные доли) раствора.

На рис. 3 приведены зависимости ε , $\operatorname{tg} \delta$ от частоты внешнего поля для жидких диэлектриков, а на рис. 4 — для воды при различных температурах. При уве-

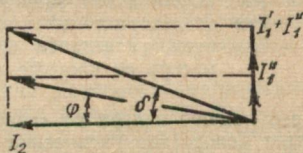


Рис. 1. Векторная диаграмма полного тока: I_1' — сквозной ток потерь; I_1'' — ток, обусловленный поляризационными потерями, $I_1' + I_1'' = u \frac{1}{k} (x_0 + \varepsilon \omega \cos \varphi \operatorname{tg} \varphi)$, $I_1'' = u \frac{1}{k} \varepsilon \omega \cos \varphi \operatorname{tg} \varphi$; I_2 — зарядный ток, $I_2 = j$ и $\frac{1}{k} \varepsilon \omega \cos \varphi$; φ — угол поляризационных потерь; δ — общий угол потерь.

личении проводимости жидкости характер изменения параметров отличается от показанного на рис. 3. Так, для воды вначале на низких частотах наблюдается уменьшение величины $\operatorname{tg} \delta$ до некоторого минимального значения, а затем — непрерывное увеличение ее до дисперсионной области [1, 2]. Уменьше-

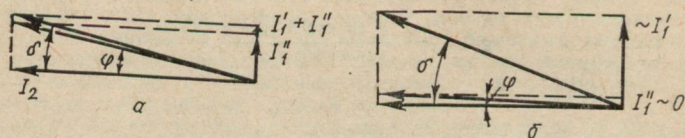


Рис. 2. Векторная диаграмма полного тока для жидких диэлектриков:
 а — при $\varphi \rightarrow 0$ и $\varphi \approx \delta$; б — при $\varphi \rightarrow 0$ и $\operatorname{tg} \delta \rightarrow 0$.

ние $\operatorname{tg} \delta$ вызвано тем, что с ростом частоты первое слагаемое выражения (1) убывает, а второй член при этих частотах еще мал, так как мало рассеяние энергии от переориентации молекул.

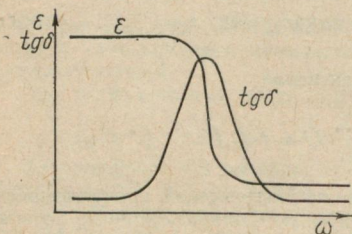


Рис. 3. Характер зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь от частоты.

Дальнейший рост частоты вызывает значительно большие затраты энергии на переориентацию молекул. При этом становятся соизмеримыми первый и второй члены выражения (1) для активной проводимости. Минимальное значение соответствует частотам, при которых уменьшение потерь, обусловленных движением «свободных ионов» — «сквозными токами», перестает преобладать над ростом потерь, вызванных переориентацией молекул.

Оба слагаемых зависят от температуры, но их температурные коэффициенты противоположны по знакам. Так, в диапазоне частот до минимума, где преобладают потери от «сквозных» токов, с ростом температуры $\operatorname{tg} \delta$ возрастает вследствие увеличения подвижности ионов, которое вызвано уменьшением вязкости и возможностью повышения степени тепловой диссоциации. В диапазоне же частот за минимумом $\operatorname{tg} \delta$ в зависимости от температуры уменьшается, поскольку снижается вязкость. Трение, обусловленное вращением диполей, также уменьшается. Общая же тенденция увеличения $\operatorname{tg} \delta$ от частоты сохраняется.

Существует сравнительно узкая область частот для семейства кривых рис. 4, в которой зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры незначительна вследствие суммарного действия обоих слагаемых активной проводимости. Это одна из интересных областей исследования структуры жидкости.

Таким образом, для жидкостей, обладающих двумя механизмами проводимости, существует область частот, где $\operatorname{tg} \delta$ в несколько раз меньше зависит от температуры по сравнению с другими областями частот, в пределах до дисперсионной. Далее, с увеличением частоты $\operatorname{tg} \delta$ растет до дисперсионной области, а затем убывает вследствие ослабления ориентации молекул, не успевающих следовать за изменением направления поля. Повышение температуры вызывает смещение характеристик в сторону более высоких частот.

Обеспечение надежности и повышения точности определения величин ϵ_0 , ϵ жидкости во многом зависит также от правильного представления процессов поляризации и электропроводности, протекающих в рабочем объеме чувствительного элемента (ячейки), который помещен во внешнее электрическое поле. Кроме того, большое значение имеет конструктивное выполнение чувстви-

тельного элемента, сосредоточение паразитного поля, а также согласование его входных параметров со схемой измерения.

На границе раздела фаз при условии неравенства избыточных поверхностных энергий в тонком слое возникает так называемый двойной электрический

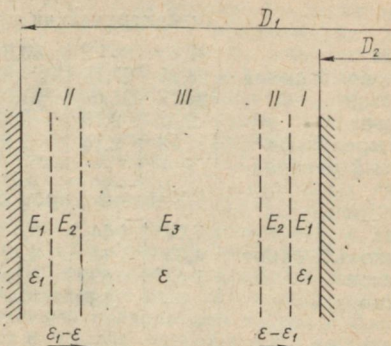
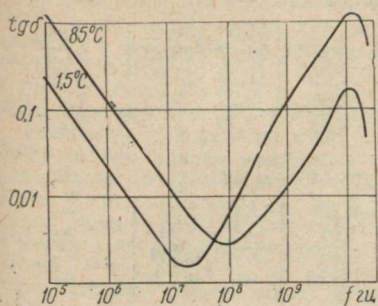


Рис. 4. Характер зависимости $\text{tg}\delta$ от частоты и температуры для воды.

Рис. 5. Распределение напряженности поля E и ϵ на границе раздела фаз металл — жидкость. Области двойного электрического слоя: I — плотная; II — диффузная; III — объемная; D_1 , D_2 — диаметры электродов.

ский слой, который обуславливает скачок потенциалов [3]: $\varphi_2 - \varphi_1 = 4\pi\tau$, где φ_1 , φ_2 — потенциалы отрицательной и положительной поверхностей; $\tau = \sigma_1 l$; σ — плотность поверхностных зарядов; l — расстояние между поверхностями. Возникновение двойного электрического слоя — общая закономерность двухфазных систем.

Распределение положительных и отрицательных ионов в растворе носит случайный характер. Различие в строении металла и раствора создает условия для электростатического взаимодействия. Конкретные причины образования двойного электрического слоя и его строение зависят от типа соприкасающихся сред.

Различают несколько механизмов образования двойного электрического слоя [4]. Под действием тех или иных причин ионы твердого тела переходят в жидкость или же ионы раствора притягиваются к поверхности металла и возникает так называемый ионный двойной электрический слой. Избирательная адсорбция поверхностью металла ионов жидкости — другая причина образования двойного слоя. Из-за происходящей адсорбции поверхностью металла полярных молекул жидкости электрический двойной слой называют ориентационным.

Разделение двойного электрического слоя на плотную (адсорбционную) и диффузную части характерно для любых слоев и позволяет объяснить причины и особенности процессов на границе раздела фаз.

На рис. 5 представлена коаксиальная система электродов, между которыми помещен жидкий диэлектрик. Все пространство между электродами может быть разделено на области. В области I сосредоточены частицы (диполи), прочно связанные с поверхностью металлических электродов. Вследствие дополнительной поляризации величина ϵ в тонком слое уменьшится по сравнению с диэлектрической проницаемостью во всех других областях. В области II (диффузная часть) жидкость подвержена большему влиянию теплового поля. В ней величина изменяется от значения ϵ_1 до ϵ в области III.

В таблице приведены данные зависимости ϵ , κ_0 для некоторых веществ от зазора между электродами при $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ и частоте $f = 500 \text{ кГц}$, полученные с помощью датчика ДКТ-1 разработки ГИПХ и измерительного моста SWM-3-2 фирмы «RFT» (ГДР).

Вещество	Зазоры между электродами, мм						Литературные данные (5)
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	

Диэлектрическая проницаемость

Вода	91,4	80,52	80,5	83,33	81,5	80,42	80,4
Этиловый спирт	28,21	27,18	27,03	28,8	27,67	28,23	27,8
Ацетон	21,77	21,0	21,07	22,26	21,28	21,6	21,5
Бензол	2,33	2,18	2,28	2,31	2,28	2,25	2,3
Четыреххлористый углерод	2,29	2,15	2,22	2,31	2,28	2,25	2,2

Удельная проводимость 10^6 ом/см

Вода	7,97	4,44	5,4	4,82	4,84	5,67	—
Этиловый спирт	4,06	1,44	4,17	1,97	—	2,26	—
Ацетон	1,032	0,673	0,833	0,462	0,629	0,444	—
Глицерин	—	0,186	—	0,133	—	0,158	—

Из таблицы следует, что сближение электродов в радиальном направлении (уменьшение межэлектродного расстояния) приводит к увеличению измеренных значений ϵ_0 . Величина ϵ с приближением электродов изменяется сложным образом.

Увеличение зазора между электродами способствует уменьшению поляризационных потерь и потерь, обусловленных «сквозной» проводимостью на границе раздела фаз, и вдали от нее. Это приводит к уменьшению влияния электрического двойного слоя.

Надо полагать, что для данной частоты существуют оптимальные значения геометрических постоянных преобразователей, пригодных для раздельного, а также для одновременного определения ϵ , ϵ_0 . При бесконтактных измерениях величин ϵ , ϵ_0 отмечается влияние двойного электрического слоя [1].

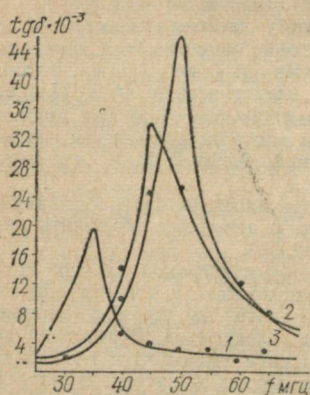


Рис. 6. Зависимость $\text{tg} \delta$ ячейки с сеточным электродом в виде пористого металлического покрытия (серебра) на изоляторе от частоты для различных веществ.

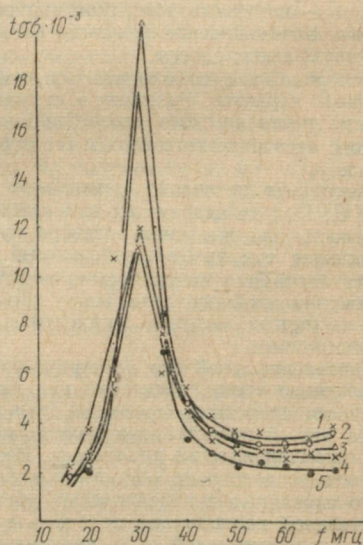


Рис. 7. Зависимость $\text{tg} \delta$ ячейки с H_2O от частоты и температуры.

Детальное исследование процессов, происходящих на границе раздела фаз, становится крайне необходимым для определения метрологической обеспеченности диэлектрическими и кондуктометрическими методами и инструментами (ячейки).

Существование на межфазной границе двойного электрического слоя с закрепленной областью адсорбированных частиц и действие электрических сил ближнего порядка в тонком слое позволяют предположить, что процессы поляризации в нем слабо зависят от температуры в широком диапазоне, имеют характерную область частот релаксации и потерь электромагнитной энергии по сравнению с областью, в которой частицы жидкости удалены на сравнительно большие расстояния от электродов или от стенок изолятора.

Используя специальную ячейку с сеточным электродом [1], получили зависимость $\operatorname{tg} \delta$ вблизи межфазной границы от частоты для различных веществ. На рис. 6 даны такие зависимости: 1— H_2O ; 2 — $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$; 3 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. На рис. 7 приведена зависимость $\operatorname{tg} \delta$ для H_2O от частоты и температуры. По нашему мнению, близ тонкого сплошного или пористого электрода происходит интенсивное поглощение электромагнитной энергии поля определенной напряженности и частоты. Степень поглощения зависит от величины скачка потенциалов, который обуславливает дополнительную поляризацию частиц жидкого тела, зависящую от строения молекул и состава раствора. Эти частицы (молекулы) образуют систему мономолекулярных слоев, прочно связанных электрическими силами ближнего порядка. Такая молекулярная система обладает гораздо большей инерционностью, чем отдельные молекулы (ассоциации молекул), находящиеся вдали от поверхности раздела и, следовательно, имеет свою собственную частоту релаксации. Величина этой частоты меньше по сравнению с частотой релаксации поляризованных молекул, находящихся в объемной области жидкости. Изменение температуры в сравнительно широком диапазоне не влияет на резонансную частоту. При увеличении температуры резонансные характеристики лишь уширяются.

В отечественной промышленности появились совершенные приборы типа Е 8-2 (трансформаторные трехзажимные мосты), а также получили развитие так называемые трехэлектродные методы определения электрофизических параметров (ϵ , χ_0 , $\operatorname{tg} \delta$ и т. п.), которые обладают ценными преимуществами над двухэлектродными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Усиков С. В. Электрометрия жидкостей. Л., «Химия», 1974, 143 с.
2. Высокочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников. М.—Л., Госэнергоиздат, 1959. 92 с. Авт.: А. В. Нетушин, Б. Я. Жуховицкий, В. Н. Кудин, Е. П. Парани.
3. Тамм И. Е. Основы теории диэлектриков. М., «Наука», 1966. 624 с.
4. Иоссель Ю. Я., Щигловский К. Б. На борту янтарное электричество. Л., «Судостроение», 1966. 150 с.

УДК 548.257

Т. А. ХУДЯКОВА, д-р хим. наук,
В. М. ВОСТОКОВ, канд. хим. наук

КОНДУКТОМЕТРИЯ В КОНТРОЛЕ ПРОИЗВОДСТВА

Кондуктометрические методы анализа — прямая кондуктометрия, а также кондуктометрическое и хронокондуктометрическое титрование — нашли широкое применение в контроле производства [1—3], поскольку они обладают некоторыми преимуществами по сравнению с другими методами анализа. Путем измерения электропроводности раствора в процессе титрования можно, например, даже в водных растворах определять очень слабые кислоты и основания, соли сравнительно сильных кислот и оснований, проводить анализ многокомпонентных смесей электролитов. Определение ведут в окрашенных и мутных средах, а также в присутствии окислителей и восстановителей, ограничивающих применение индикаторов. Сравнительно просто осуществляется авто-

матизация метода, что способствует внедрению кондуктометрии в производственную практику [4]. Примером может служить автоматический контроль и даже регулирование технологических процессов с помощью прямой кондуктометрии, а также хронокондуктометрическое титрование, использование которого позволило внедрить в производство большое количество результатов исследований [5].

Кондуктометрию применяют при анализе растворов в широком диапазоне концентраций — от концентрированных растворов до концентрации порядка 10^{-4} моль/л и ниже. При кондуктометрическом титровании индивидуальных веществ относительная ошибка определений не превышает 1%, а при анализе смесей — 2—3%, что удовлетворяет требованиям производства. Метод не требует дорогостоящего оборудования, достаточно прост и удобен в эксплуатации. При титровании термостатирование кондуктометрических ячеек обычно не применяют, что значительно упрощает и ускоряет анализ.

Теория кондуктометрического титрования достигла такого уровня, что представляется возможность устанавливать применимость метода в конкретных случаях, но прибегая к предварительным опытам. Установлены критерии применимости метода при кислотно-основных взаимодействиях в водных, водно-ацетоновых, водно-диоксановых и некоторых неводных растворах, а также при использовании в водных растворах некоторых реакций осаждения и комплексообразования [5—12, 20].

Прямая кондуктометрия

Прямую кондуктометрию используют для анализа растворов электролитов [2—4, 13, 14]. Производственный контроль осуществляют путем измерения электропроводности растворов с помощью солемеров и концентратометров различных типов. Содержание сильных электролитов в присутствии слабых легко находят по электропроводности. При расчетах концентраций анализируемых веществ часто пользуются стандартными графиками. Широкое распространение получила автоматическая запись измерений электропроводности растворов. При этом осуществляют непрерывный контроль того или иного технологического процесса, состава промышленных стоков, содержания различных газов в атмосфере и т. д. [13]. Прямая кондуктометрия используется для контроля за процессами очистки воды, в частности дистиллированной; для определения общего содержания солей в минеральной, речной и морской воде; при контроле операций промывки осадков и регенерации ионитов; при установлении чистоты малорастворимых осадков или органических препаратов; при контроле качества различных пищевых продуктов; при контроле и определении влажности органических растворителей, газов, твердых солей, текстильных материалов, бумаги, зерна [3, 13, 14].

Для анализа фракций, получающихся после хроматографического разделения часто используют метод прямой кондуктометрии. Иногда одновременно с измерением электропроводности находят другие характеризующие данный объект величины: рефракцию, вязкость, плотность, рН раствора. Например, анализ промышленных нигрующих смесей, содержащих H_2SO_4 , HNO_3 и H_2O , возможен, если определять электропроводность и плотность растворов.

В методе прямой кондуктометрии измерению электропроводности иногда предшествуют химические взаимодействия. Выделяющиеся при этом разнообразные продукты поглощаются тем или иным раствором, после чего измеряют их электропроводность. На этом принципе основано определение углерода, азота, кислорода, серы, водорода в металлах и сплавах, в органических соединениях и т. д.

Кондуктометрическое и хронокондуктометрическое титрование

В основу методов кондуктометрического и хронокондуктометрического титрования положены различные химические реакции: кислотно-основные, осаждения, комплексообразования, окисления — восстановления [1—3, 5—20]. На-

ибольшее распространение получили кислотно-основные методы. Этому способствовало использование, кроме воды, водно-органических и неводных растворителей. Разработаны и используются в контроле производства методы кондуктометрического и хронокондуктометрического определения различных органических и неорганических одноосновных и многоосновных кислот, сильных минеральных, сульфокислот, жирных, дикарбоновых кислот, фенолов и их производных и многих других веществ, проявляющих кислотные свойства [3, 6—8, 10, 11, 13—15]. Кондуктометрический метод позволяет даже в водных растворах определять разнообразные аминокислоты: глицин, серин, аланин, триптофан, метионин, аспарагин, лейцин и другие, что имеет большое значение для биохимии и медицины. Контролируется содержание кислот в различных продуктах пищевой промышленности: винах, напитках. Устанавливают кислые компоненты отдельных фракций при разделительной хроматографии кислот: гуминовых, бензолкарбоновых и др. Определяют содержание кислот в полиэфирных смолах, кожаных экстрактах, латексах, моющих растворах, в смазочно-охлаждающих жидкостях, в фармацевтических препаратах, электролитных ваннах, в природных и сточных водах. Находят кислотное число различных жиров, кислотность желудочного сока. Устанавливают кислые концевые группы в лигнинах.

Кондуктометрическое и хронокондуктометрическое определение веществ основного характера также широко используется на практике. Большой интерес представляет стандартизация растворов очень слабых оснований: анилина, пикколинов, амидопирин, уротропина, меламина [9, 14]. Описано кондуктометрическое определение более 25 алкалоидов, обладающих слабо выраженными основными свойствами, в том числе наркотина, бруцина, кофеина, папаверина, стрихнина, никотина, атропина. Применяются кондуктометрические методы оценки щелочности сточных и природных вод, а также растворов, используемых в ряде производств, например в целлюлозно-бумажном, анилино-красочном, лесо- и коксохимическом, минеральных удобрений и высокомолекулярных соединений.

Методы кондуктометрического и хронокондуктометрического титрования пригодны для обнаружения солей слабых кислот и слабых оснований: формиатов, ацетатов, акрилатов, оксалатов, хроматов, лауратов, олеатов, сульфидов, барбитуратов, силикатов, боратов, ванадатов, молибдатов, фосфатов, арсенитов и арсенатов [1, 6, 9, 13, 14, 18, 19, 20]. Например, большое значение имеют кондуктометрические методы определения солей аммония и фосфатов, которые можно проводить в водных растворах. Методы использованы при контроле производства фосфорно-аммонийных и смешанных удобрений. При этом путем титрования щелочью анализируют смеси, содержащие фосфорную кислоту, фосфаты калия и аммония или другие аммонийные соли. Возможно кондуктометрическое определение компонентов в смесях фосфорной и серной кислот, фосфатов, солей аммония [1, 6, 9, 14].

Кондуктометрический и хронокондуктометрический анализ смесей электролитов кислотного или основного характера позволяет решать многие производственные задачи. Большое значение имеет анализ многокомпонентных смесей кислот и солей слабых оснований или оснований и солей слабых кислот. В этом случае даже в водных растворах число компонентов может достигать пяти [6, 9]. В производстве метилметакрилата использован метод анализа смеси серной кислоты, акриловой кислоты и бисульфата аммония; в производстве гексаметилендиамина осуществлен анализ смеси HCl с гидрохлоридами, гексаметиленмина и адипонитрила; в производстве нейлона применен анализ смеси адипата гексаметилендиамина с адипиновой кислотой или гексаметилендиаминном; при изготовлении смазочно-охлаждающих жидкостей осуществлен контроль за содержанием олеиновой кислоты, олеата триэтанолamina, нитрита натрия и других компонентов; в технологии гальванических покрытий использован анализ железопинкового электролита на содержание хлорида аммония, серной кислоты, сульфатов железа и цинка; в промышленных стоках анализируют смеси карбонатов и бикарбонатов, хлористоводородной кислоты и солей алюминия; в производстве ДДТ применяют кондуктометрический метод анализа смесей бензольфокислоты и серной кислоты.

Хронокондуктометрический метод титрования использован в контроле производства полимеров и сополимеров [11]. Успешно осуществлен хронокондуктометрический анализ полиакриловой и полиметакриловой кислот, смесей этих кислот с сильными минеральными кислотами, полиметакрилата натрия со щелочами, сополимера метакриловой кислоты с метилметакрилатом, его натриевых солей и смесей с гидроокисью натрия. Использовано в производстве определение малеинового ангидрида в его сополимере со стиролом, стиромалеината натрия, его смесей с NaOH. Титрование в неводных растворах (диметилформамид, ацетон) позволяет проводить кондуктометрическое определение в смесях сополимеров метилметакрилата и кислот акрилового ряда [15].

Титрование в неводных растворах значительно расширило пределы применимости метода [2, 6, 9, 11, 12, 16, 17]. В частности, улучшаются условия титрования смесей незаряженных кислот и оснований. Примерами могут служить определение очень слабых оснований, а также кондуктометрический анализ смесей слабых оснований (диэтиламина и п-хлоранилина, дифенидамина и ацетамида) в безводной уксусной кислоте [16]. Предложен метод анализа смесей сильных в воде минеральных кислот: H_2SO_4 , $HClO_4$, H_3PO_4 , HNO_3 . Осуществлено дифференцированное титрование пятикомпонентной смеси кислот (хлорной, серной, азотной, трихлоруксусной и п-толуолсульфокислоты) в среде безводной уксусной кислоты [17]. Кондуктометрический анализ применяют для нахождения эквивалентной точки в разнообразных органических и неорганических растворителях: спиртах, кетонах, нитрилах, амидах, углеводородах, диметилсульфоксиде, жидком аммиаке, в смесях бензола со спиртами, диоксана с органическими кислотами.

Широко используют в кондуктометрическом анализе реакции осаждения [1—3, 13, 14, 18—20]. Большое значение имеет, например, определение гаммовых количеств хлора с помощью нитрата серебра, что используют при установлении качества воды. Предложены методики кондуктометрического титрования, основанные на осаждении хлоридов, бромидов, иодидов, фторидов, кремнефторидов, цианидов, роданидов, ферро- и феррицианидов, сульфатов, селенитов, селенатов, хроматов, силикатов, карбонатов, фосфатов, оксалатов, тартратов, бензоатов, цитратов.

Среди многочисленных реакций комплексообразования, положенных в основу кондуктометрических определений, особое место занимает взаимодействие с комплексонами, посредством которых можно определять большинство катионов металлов, в том числе редкоземельных элементов [18, 20]. Эти методы использованы для стандартизации солей металлов. Они основаны на последовательном титровании катионов при различных значениях pH растворов. Методы широко используются при анализе природных и сточных вод. Кондуктометрические методы определения ионов калия в присутствии ионов натрия, магния и кальция, основанные на реакции с тетрафенилборатом натрия, кондуктометрический анализ смесей солей калия, натрия и аммония [18—20] широко применяются на практике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kolthoff I. M. *Konduktometrische Titrationsen*. Dresden, Leipzig, 1923. 94 S.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. Т. III. М., «Химия», 1970. 471 с.
3. Oehme F. *Angewandte Konduktometrie*. Heidelberg, 1961. 211 S.
4. Лопатин Б. А. *Кондуктометрия*. Новосибирск, изд. АН СССР, 1964. 272 с.
5. Худякова Т. А. Автоматический хронокондуктометрический метод анализа смеси серной и акриловой кислот и бисульфата аммония. «Зав. лаб.», 1958, т. 24, № 10, с. 1197—1200.
6. Худякова Т. А. Теоретические основы кислотного-основного метода кондуктометрического титрования и хронокондуктометрический анализ. Автореф. дис. на соиск. учен. степени д-ра хим. наук. Горький, 1970. 25 с.

7. Худякова Т. А., Крешков А. П. Теоретические кондуктометрические кривые титрования смесей сильной и слабых кислот. — «Журн. аналит. хим.», 1969, т. 24, № 6, с. 825—828.
8. Khudyakova T. A., Kreshkov A. P. The theory of conductimetric acid — base titrations in nonaqueous solutions. — «J. Electroanalyt. Chem», 1971, vol. 29, p. 121—129.
9. Востоков В. М. Кондуктометрическое титрование растворов электролитов основного характера и их смесей. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1969. 18 с.
10. Арбатский А. П. Кондуктометрическое титрование электролитов в диоксан-водной среде и полиэлектролитов в воде. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. М., 1971. 18 с.
11. Козлов Р. В. Кондуктометрическое титрование в растворах метанола. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук. Горький, 1971. 20 с.
12. Худякова Т. А., Петрова В. П. Влияние констант диссоциации солей и концентраций титруемых растворов на характер кондуктометрических кривых титрования кислот в неводных растворах. — «Тр. по химии и хим. технологии Горьк. политехн. ин-та», 1971, вып. 2, с. 24—28.
13. Sander K. Konduktometrie. Praha, 1957. 341 p.
14. Iander G., Pfundt O. Die Konduktometrische Massanalyse. Stuttgart, 1945. 203 S.
15. Барабанов В. П. Электрохимия неводных растворов полиэлектролитов. Автореф. дис. на соиск. учен. степени д-ра хим. наук. Казань, 1972. 25 с.
16. Шкодин А. М., Садовнича Я. П., Панченко В. С. Титрование смесей оснований в безводной уксусной кислоте. — «Журн. аналит. хим.», 1962, т. 17, с. 540—543.
17. Sansoni V. — «Angew. Chemie», 1964, vol. 76, S. 184—185.
18. Пасовская Г. Б. Кондуктометрический метод определения натрия. «Зав. лаб.», 1953, т. 19, № 9, с. 1038—1040.
19. Novak V., Krajina A., Collect. Czechosl. Chem. Communs, 1959, vol. 24, p. 1808—1814.
20. Мешкова Л. А. Теоретические основы кондуктометрического титрования солей металлов и их смесей комплексном III. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Горький, 1972. 16 с.

УДК 541.8.541.13

А. М. ШКОДИН, д-р хим. наук,
В. А. ПОДОЛЯНКО, канд. хим. наук

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Обычно считают, что неводные растворы электролитов относительно водных растворов изучены недостаточно. В меньшей мере это относится к электропроводности растворов. Исследование проводимости растворов в неводных средах имеет почти столетнюю историю. За это время накоплен огромный экспериментальный материал. И хотя ранние исследования не отличались высокой точностью и чистотой эксперимента, они привели к открытию чрезвычайно важных положений. Говоря об этом периоде исследования электропроводности неводных растворов, мы не можем не вспомнить имена наших выдающихся соотечественников Вальдена, Каблукова, Коновалова, Плотникова, Саханова и многих других. Их вклад в теорию электропроводности растворов трудно переоценить, их открытия и по сей день являются предметом многочисленных исследований. И в настоящее время советские ученые вносят достойный вклад в разработку проблем электропроводности в различных ее аспектах. В Москве и Ленинграде, в Харькове и Киеве, в Новосибирске, Казани, Черновицах

и Тбилиси и многих других научных центрах ведется интенсивная и плодотворная работа.

Интенсивное развитие исследований электропроводности неводных растворов электролитов, особенно в последние десятилетия, обусловлено не только интересами «чистой» теории (хотя это также важно), но главным образом широким применением неводных растворителей в современной технологии, в технологии электрохимических производств в частности. Отдавая должное новым, современным методам исследования растворов, следует сказать, что высокая точность измерений, относительная простота аппаратуры, возможность автоматизации измерений и машинной обработки результатов, возможность измерений в широком диапазоне концентраций и температур оставляют метод электропроводности в числе наиболее мощных средств в научных исследованиях и в контроле производства.

Наше время характеризуется большим потоком информации об электропроводности растворов, и не представляется возможным дать анализ всех проведенных в последнее десятилетие работ. Рассмотрим некоторые итоги исследований.

Если растворитель характеризовать величиной диэлектрической проницаемости, то среди неводных растворителей, в которых изучена электропроводность растворов различных электролитов, мы найдем растворители с очень высокой диэлектрической проницаемостью: *N*-метилформамид ($\epsilon=182,4$), *N*-ацетилформамид ($\epsilon=175,7$), формамид ($\epsilon=109,5$), цианистый водород ($\epsilon=106,8$), серная кислота ($\epsilon=101$) и растворители с низкой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon < 10-5$). Если растворители классифицировать по химическому признаку, следует констатировать, что проводимость многих электролитов изучена в спиртах, кетонах, амидах, нитрилах, в кислых и основных растворителях, в протонных и апротонных растворителях. Как известно, большое число работ посвящено изучению электропроводности в смешанных растворителях: вода — неводный компонент, неводный компонент — неводный компонент.

Растворенные вещества, электропроводность которых изучена в различных средах, представлены как простыми неорганическими соединениями, так и сложными неорганическими и органическими соединениями, исследованы симметричные и несимметричные электролиты, вещества с небольшими и очень большими ионами.

Влияние концентрации электролитов на электропроводность растворов обычно представляется изотермой электропроводности в координатах $\lambda - \sqrt{c}$ или $\lg \lambda - \lg c$. Опыт, как и теория, говорит о том, что электропроводность понижается с уменьшением диэлектрической проницаемости среды. Это оправдывается и в смешанных растворителях различной природы для всех исследованных электролитов. Впрочем, есть и «отклонения». Недавно в нашей лаборатории исследована электропроводность ряда солей в смесях этиленгликоля с тетрагидрофураном. В этом случае изотермы располагаются не в соответствии с величиной диэлектрической постоянной смешанного растворителя. Но достаточно эквивалентную электропроводность исправить на вязкость среды, чтобы изотермы заняли свои места.

Мы хотели бы обратить внимание на некоторые особенности изотерм электропроводности в растворителях со средними диэлектрическими проницаемостями. На рис. 1 представлен пример изменения электропроводности при одних и тех же концентрациях. В растворителях со средними диэлектрическими проницаемостями изотермы представляют собой две прямые с различными углами наклона. Это указывает на то, что состояние электролита с изменением концентрации неодинаково. Прямая для более разбавленных растворов, вероятно, соответствует практически полной диссоциации электролита. При повышении концентрации начинает сказываться ассоциация ионов, при этих концентрациях приближенно оправдывается закон разведения.

Как показал А. М. Сухотин, максимум на изотермах электропроводности исчезает, если электропроводность исправить на вязкость и учесть изменение подвижности за счет межионного взаимодействия.

Известно, что правило Вальдена о зависимости концентрации в области минимума электропроводности не оправдывается. Нами [1] предложена иная зависимость:

$$c_{\min} = A \exp\left(-\frac{B}{\varepsilon}\right) \quad (1)$$

и для одного и того же растворителя

$$\lg c_{\min} = a + b\rho K. \quad (2)$$

Корреляционные уравнения (1), (2) оправдываются в ряде растворителей [1, 2] и могут быть использованы для соответствующих оценок. Однако зависимость (1) в ряде случаев оказывается нелинейной. Например, на рис. 2 при-

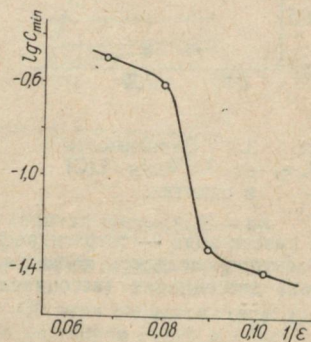
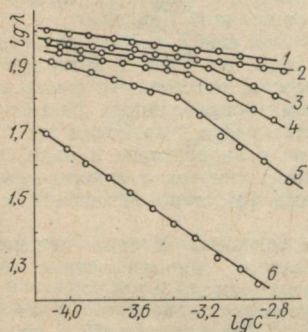


Рис. 1. Изотермы $\lg \lambda - \lg c$ растворов $[C_2H_5]_4NCl$ в смесях нитрометана с хлороформом:

1 — 1,00 NCH_3NO_2 ($\varepsilon = 38,0$); 2 — 0,30 $NCHCl_3$ ($\varepsilon = 23,2$); 3 — 0,50 $NCHCl_3$ ($\varepsilon = 17,8$); 4 — 0,60 $NCHCl_3$ ($\varepsilon = 15,2$); 5 — 0,72 $NCHCl_3$ ($\varepsilon = 11,5$); 6 — 0,85 $NCHCl_3$ ($\varepsilon = 8,3$).

Рис. 2. Зависимость $\lg c_{\min}$ от $1/\varepsilon$ для $LiCl$ в спиртах.

ведена зависимость $\lg c_{\min}$ от $1/\varepsilon$ в спиртах. Подобная картина имеет место и в других растворителях [3]. Обращает на себя внимание тот факт, что отклонения от линейности наблюдаются в области одних и тех же диэлектрических проницаемостей ($\varepsilon = 15-12$) независимо от природы растворителя. Эта область диэлектрических проницаемостей проявляет себя и на других свойствах.

Наряду с общепринятыми представлениями Саханова о том, что повышение эквивалентной электропроводности обязано образованию комплексных ионов, развитыми позже Фуоссом в теорию ионных тройников, существует и теория А. М. Сухотина, в соответствии с которой возрастание электропроводности обязано изменению коэффициентов активности и увеличению диэлектрической проницаемости раствора.

Для оценки влияния природы растворителя удобной величиной является предельная электропроводность (λ_0). Как известно, многие годы влияние растворителя на предельную электропроводность оценивалось правилом Вальдена: $\lambda_0 \eta_0 = \text{const}$. Еще в 1910 г. Л. В. Писаржевский писал, что зависимость Вальдена не является правилом. Весь опыт исследования правила Вальдена полностью подтвердил оценку Л. В. Писаржевского. Это правило не оправдывается ни для простых, ни для сложных и даже крупных ионов. К сожалению, в настоящее время встречаются работы, в которых используется правило Вальдена. Но это не что иное, как дезинформация.

В последние годы предложен ряд корреляционных уравнений, представляющих λ_0 как функцию не только вязкости, но и диэлектрической проницаемости. Имеется много примеров справедливости корреляций [4, 5]. Однако обнаружены исключения, которые невозможно объяснить только химической природой растворителя. На рис. 3, 4 представлена зависимость $\lg \lambda_0 \eta_0$ растворов солей от обратной диэлектрической проницаемости, полученная в нашей лаборатории. То же самое мы видим и в смешанных растворителях [6—8]. Таких примеров много. Интересно, что отклонения во всех случаях наблюдаются в области одних и тех же диэлектрических проницаемостей, а именно $\epsilon \approx 15-12$. В спиртах это соответствует гексилловому, гептиловому спирту, т. е. той области, где изменяется поляризуемость молекул спирта и имеет место минимум постоянной Керра.

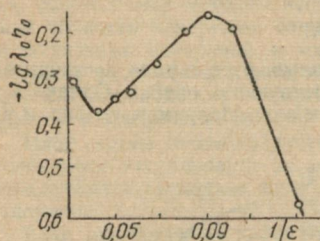


Рис. 3. Зависимость $\lg \lambda_0 \eta_0$ от $1/\epsilon$ для LiCl в спиртах.

Обратимся еще к одному интенсивному явлению. В той же области диэлектрических проницаемостей наблюдается инверсия предельной электропроводности растворов солей. По отношению к катионам это обнаружено у нас в лаборатории в ряде спиртов [9], в смесях спиртов с неполярными растворителями [3], а по отношению к ани-

онам в смесях вода — тетрагидрофуран [10].

Электропроводность является одним из основных методов определения констант диссоциации (ассоциации) электролитов. Многочисленные данные

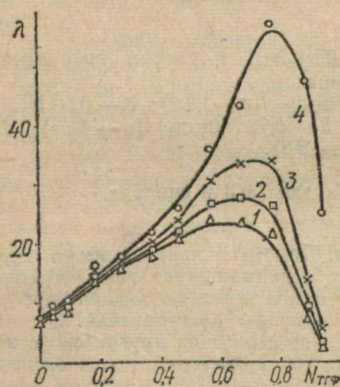


Рис. 4. Изотермы λ от $N_{\text{ТГФ}}$ для растворов LiNO_3 в смесях ТГФ—ЭГ.

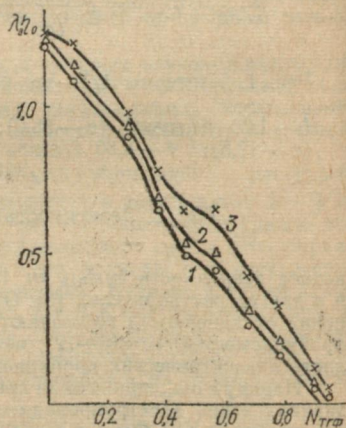


Рис. 5. Изотермы $\lambda_0 \eta_0$ от $N_{\text{ТГФ}}$ для растворов LiNO_3 в смесях ТГФ—ЭГ.

мировой литературы свидетельствуют о том, что константы диссоциации в неводных средах в общем падают с уменьшением диэлектрической проницаемости среды. Однако зависимость pK от $1/\epsilon$, которая должна быть линейной по электростатической теории диссоциации (ассоциации), в широком интервале диэлектрических проницаемостей не реализуется [6—9]. И снова обращает на себя внимание тот факт, что изменение наклона прямой $pK - f\left(\frac{1}{\epsilon}\right)$ наблюдается в области диэлектрических проницаемостей 15—12.

Исследование температурной зависимости электропроводности (имеется в виду область $t_{пл} - t_{кип}$) представляет большой интерес и должно расширяться. В последние годы изменение предельных ионных электропроводностей растворов используется для определения термодинамических характеристик переноса. Это важное и крайне нужное направление. Нам представляется, что при этом нужно учитывать изменение не только λ_0 , но и физических характе-

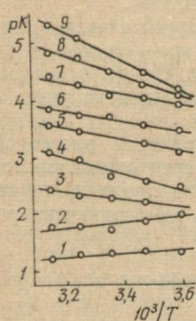


Рис. 6. Зависимость pK NaI от $1/T$ в спиртах метиловый — этиловый.

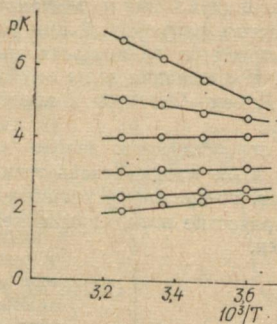


Рис. 7. Зависимость pK NaI от $1/T$ в смесях этанол — гексан.

ристик растворителя и прежде всего вязкости. Об этом свидетельствует все тот же пример с изменением электропроводности растворов солей в смесях этиленгликоля и тетрагидрофурана. На рис. 4 даны изоконцентраты электропроводности с разным составом смешанного растворителя; они проходят через максимум, который исчезает при исправлении электропроводности на вязкость растворителя (рис. 5).

Изменение электропроводности с изменением температуры приводит к интересным результатам. Например, на рис. 6, 7 показаны изменения констант диссоциации в спиртах, в смеси спирта с неполярным компонентом. В обоих случаях наклоны прямых различны в зависимости от среды и знак изменяется снова при $\epsilon \approx 15-12$. Подобные эффекты наблюдались Денисоном и Рамсеем, Сухотинным и др. Объяснение Денисоном и Рамсеем отрицательных величин ΔH , ΔS отрицательным значением производной $\frac{d\epsilon}{dT}$ вряд ли является правильным.

Из температурной зависимости pK можно получить полную термодинамическую характеристику диссоциации и по величине $\Delta S_{дис}$ представляется возможным судить о структурных изменениях в растворе в зависимости от растворителя.

Константы диссоциации (ассоциации), установленные с помощью метода электропроводности, могут быть использованы для определения, например, энергий сольватации ионных пар или молекул растворенного вещества:

$$K = \exp\left(\frac{U-S}{RT}\right) \exp\left(\frac{A_x - A_{мол}}{RT}\right).$$

В теории электропроводности, как и в теории растворов электролитов вообще, нередко ставится вопрос о том, что диэлектрическая проницаемость не является достаточной характеристикой растворителя. В последние годы предложено много условных характеристик (донорные числа, функции $Z = h\nu N = 2,859 \cdot 10^{-3\nu}$ ($см^{-1}$) = Z ккал/моль и др.), которые, быть может, удобны при оценке влияния растворителя на ту или иную реакцию. Однако это не столбовая дорога в науке.

Влияние вязкости и диэлектрической проницаемости на проводимость растворов очевидно и бесспорно. Важный фактор — сольватация ионов. Все эти величины являются функцией температуры, и последняя, естественно, играет важную роль.

Многообразие свойств растворителей привело к тому, что наряду с их химическими и физическими особенностями в теории растворов стали учитывать структуру индивидуальных и смешанных растворителей.

Как известно, разработкой статистических теорий электропроводности растворов электролитов занимаются школы Онзагера—Фуосса и Фалькенгагена—Кельбга. В последние годы опубликован ряд статей, в которых развивается теория Дебая—Онзагера и предпринимаются попытки учета короткодействующих сил.

Однако статистическая теория электропроводности растворов, как нам представляется, не продвинулась существенно вперед относительно теории Дебая—Онзагера, по-прежнему уравнения для электропроводности растворов содержат эмпирические параметры и применимость их ограничена разбавленными растворами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шкодин А. М. Аномальная проводимость электролитов и сольватация ионов. — «Укр. хим. журн.», 1960, т. 26, вып. 5, с. 565—572.
2. Шкодин А. М. О зависимости положения минимума электропроводности от диэлектрической проницаемости среды. — «Изв. вузов. Химия и хим. технология», 1960, т. 3, вып. 1, с. 36—40.
3. Шкодин А. М., Левицкая Н. К. Обращение ряда электропроводности растворов солей в смесях метанола с диоксаном. — «Электрохимия», 1968, т. 4, вып. 5, с. 605—607.
4. Шкодин А. М. О влиянии растворителей на предельную подвижность ионов. — «Изв. вузов. Химия и хим. технология», 1961, т. 4, вып. 6, с. 941—942.
5. Шкодин А. М., Левицкая Н. К., Никитская Е. П. Исследование электропроводности растворов иодистого натрия и иодистого цезия в смесях диметилформамида и диоксана. — «Электрохимия», т. 5, 1969, вып. 6, с. 705—707.
6. Шкодин А. М., Подолянко В. А., Грицан Л. Д. Исследование свойств растворов перхлоратов лития и натрия в смесях вода—тетрагидрофуран методом электропроводности. — «Электрохимия», 1974, т. 10, вып. 1, с. 31—34.
7. Шкодин А. М., Подолянко В. А., Михайлова Е. Н. Электропроводность растворов NaI и Bu_4NI в смесях нитрометан—этилацетат. — «Электрохимия», 1974, т. 10, вып. 3, с. 417—420.
8. Шкодин А. М., Сергеева И. А. Исследование электропроводности растворов перхлората лития, натрия и калия в смесях ацетона с хлороформом. — «Электрохимия», 1971, т. 7, вып. 4, с. 552—554.
9. Подолянко В. А. Исследование свойств растворов солей в спиртах алифатического ряда методом электродвижущих сил и электропроводности. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Харьков, 1969, 12 с.
10. Подолянко В. А., Грицан Л. Д. Дослідження дисоціації солей літію в змішаному розчиннику вода—тетрагідрофуран. — «Вісн. Харк. ун-ту», 1973, № 97, Сер. «Хімія», вип. 4, с. 84—86.

ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СХЕМА ЗАМЕЩЕНИЯ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ЕМКОСТНОЙ ЯЧЕЙКИ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Целью данного сообщения является соединение теории проводимости концентрированных растворов электролитов с теорией емкостной ячейки при высокочастотных измерениях. Рассматриваются эквивалентные схемы замещения емкостной ячейки для характеристической кривой с инверсной хода зависимости (рис. 1) $f - \lg \kappa (c, 1/R)$.

При частотном методе измерения электропроводности растворов электролитов с помощью емкостной ячейки в общем случае применяется параллельная эквивалентная схема (рис. 2, а) [1, 2]. Особое внимание уделяется области efg характеристической кривой (рис. 1), т. е. области концентрированных растворов электролитов. Было показано, что для области efg вышеупомянутой кривой параллельная эквивалентная схема замещения трансформируется в последовательную (рис. 2, б) [2].

Учет диэлектрических потерь (r_0), например, ориентационного эффекта ионных пар, образующихся при увеличении концентрации растворов электролитов, и комплексной величины электропроводности как функции частоты [3] при-

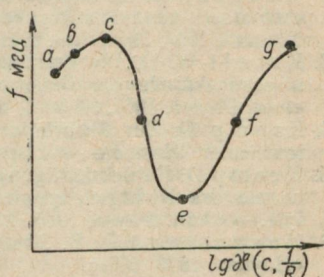


Рис. 1. Характеристическая кривая для емкостной ячейки.

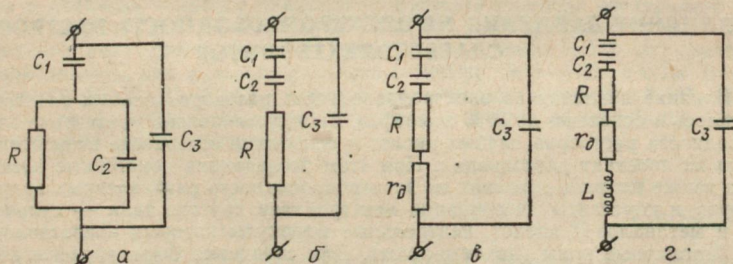


Рис. 2. Эквивалентные электрические схемы замещения емкостной ячейки:

а — параллельная; б — последовательная; в — последовательная с учетом диэлектрических потерь; г — с учетом диэлектрических потерь и магнитной составляющей (C_1 — емкость стенок сосуда; C_2 — емкость исследуемого раствора; C_3 — паразитная емкость; R — омическое сопротивление исследуемого раствора, r_d — диэлектрические потери; L — магнитная составляющая поля).

водит к схеме рис. 2, в. Так же, как и в теории проводимости высококонцентрированных растворов электролитов, необходимо учитывать не только электрическую составляющую поля [4], но и магнитную (L), что приводит к схеме рис. 2, г.

Магнитная составляющая поля, приведенная на схеме рис. 2, г (индуктивность L), отображает близкодействующие межмолекулярные силы [5]

и магнитное поле, возникающее при наложении внешнего электрического поля в соответствии с уравнениями Максвелла [6, 7]:

$$\operatorname{rot} H = \frac{\partial D}{\partial t} + I + I_{\text{ст}}, \quad \operatorname{rot} E = - \frac{\partial B}{\partial t}.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Заринский В. А., Ермаков В. И. Высокочастотный химический анализ. М., «Наука», 1970. 200 с.
2. Лопатин Б. А. Анализ эквивалентных схем замещения высокочастотной емкостной кондуктометрической ячейки. — «Изв. Сиб. отд. АН СССР. Химия», 1967, № 4, вып. 2 с. 23—34.
3. Kraeft W. D. Die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit und des interionischen Anteils der Dielektrizitätskonstante electrolytischen Lösungen. — «Ann. Phys.», 1967, № 3—4, В. 19, S. 197—204.
4. Krimp D. Zur Theorie der Leitfähigkeit von Electrolyten und schwach ionisierten Plasmen. — «Ann. Phys.», 1966, В. 18, № 5—6. S. 237—245.
5. Krimp D. Berücksichtigung kurzreichender Kräfte in der statistischen Mechanik des Nichtgleichgewichtes schwach ionisierter Plasmen und Electrolyte. — «Ann. Phys.», 1966, В. 17, № 5—6, S. 278—289.
6. Никольский В. В. Электродинамика и распространение радиоволн. М., «Наука», 1973. 607 с.
7. Семенов Н. А. Техническая электродинамика. М., «Связь», 1973. 480 с.

УДК 541.133

А. Г. КАЛИНИНА,
П. А. КРЮКОВ, д-р хим. наук

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Влияние давления на электропроводность растворов слабых электролитов изучалось в основном до 3000 атмосфер. Было установлено увеличение электропроводности растворов слабых кислот и оснований вследствие возрастания величин их констант диссоциации. При этом исследовали ионогенные электролиты, а также влияние давления на электропроводность разбавленных водных растворов и константы диссоциации электролитов другого типа — сульфаниловой и метаниловой кислот, нейтральные молекулы которых представляют собой биполярные ионы (цвиттер-ионы). Для сравнения были изучены ионогенные кислоты — уксусная и бензойная.

Экспериментальные данные выявили более чем трехкратное увеличение удельной электропроводности растворов уксусной и бензойной кислот различных концентраций в интервале от миллимолярной до сантимольлярной при возрастании давления в диапазоне 1—7000 кгс/см^2 и температуре 25° С. Возрастание электропроводности растворов слабых электролитов ионогенного типа с повышением давления найдено нами также для янтарной, лимонной, энантовой, борной, изо-валериановой кислот, фенола, аммиака, метиламина, триэтиламина. Зависимость для уксусной и бензойной кислот близка к линейной. Наиболее строго линейность выражена для 0,005 мл раствора бензойной кислоты.

Характер зависимости от давления удельной электропроводности растворов сульфаниловой и метаниловой кислот в интервале 0,001—0,01 моль/кг резко отличен: влияние давления невелико, кривые имеют точки максимума при давлении около 3000 кгс/см^2 . Такой характер зависимости электропроводности растворов слабых кислот от давления аномален и обнаружен впервые. Объяснение аномалии возможно на основе получения данных о предельной электропроводности и констант диссоциации этих кислот при высоких давлениях.

Экспериментально найденные величины предельной электропроводности Λ_0 уксусной, бензойной, сульфаниловой и метаниловой кислот при высоких давлениях показали качественно сходный характер зависимости для кислот разных типов: величины Λ_0 увеличиваются в интервале 1—4000 кгс/см², затем, пройдя через максимум, уменьшаются.

Расчитанные величины термодинамических констант диссоциации K_a этих кислот обнаружили различное влияние давления на диссоциацию кислот разных типов. Величины констант диссоциации уксусной и бензойной кислот увеличиваются с ростом давления, а сульфаниловой и метаниловой — уменьшаются. Такой характер зависимости от давления констант диссоциации сульфаниловой и метаниловой кислот объясняет аномальную зависимость электропроводности растворов кислот с биполярной структурой молекул от сжатия.

Вычисленные по уравнению Планка величины ΔV^0 (изменение объема при реакции диссоциации) показывают, что уксусная и бензойная кислоты диссоциируют с уменьшением объема, а сульфаниловая и метаниловая — с возрастанием его. Тогда согласно принципу Ле-Шателье возрастание давления должно увеличивать значения констант диссоциации кислот ионогенного типа и уменьшать величины K_a кислот с биполярной структурой молекул. Возрастание объема при реакции диссоциации установлено также Хаманном для некоторых нитрофенолов в возбужденном состоянии при давлениях в интервале 1—2000 кгс/см². Величины ΔV^0 равны разности парциальных молярных объемов продуктов диссоциации и исходных веществ. По положительному знаку ΔV^0 сульфаниловой и метаниловой кислот можно предположить, что для цвиттер-ионов характерно большее электрострикционное сжатие молекул растворителя, чем образующихся при их диссоциации ионов.

Аномалия зависимости от давления электропроводности растворов и констант диссоциации сульфаниловой и метаниловой кислот может быть использована для выявления и обоснования биполярной структуры молекул слабых электролитов в качестве одного из тестов.

Значительное влияние давления на электропроводность растворов слабых электролитов подтверждает идею Эллиса о возможности использования этого эффекта в датчиках высокого давления. В качестве раствора электролита для манометра может быть рекомендован 0,005 М раствор бензойной кислоты. Исследование зависимости удельной электропроводности 0,005 М раствора бензойной кислоты как функции давления в интервале 1—7000 кгс/см² и температуры (10, 15, 20, 25, 30°С) выявило, что изотермы носят линейный характер. В случае давлений необходимо введение поправки на колебания температуры с помощью номограммы.

УДК 541.8

Б. С. СМОЛЯКОВ

ПРЕДЕЛЬНАЯ ЭКВИВАЛЕНТНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ИОНОВ В ВОДЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ДО 200°С

В связи с тем, что метод электропроводности является одним из основных экспериментальных методов изучения водных растворов при повышенных температурах, насущной задачей становится исследование температурной зависимости предельной эквивалентной электропроводности λ_2^0 ионов в воде. Величины λ_2^0 составляют основу аппарата этого метода, так как, характеризуя предельную способность ионов переносить ток в растворе в отсутствие межйонных взаимодействий, они являются отправными при описании концентрационной зависимости электропроводности (учитывается вклад межйонных взаимодействий в эффектах перемещения иона). Особый интерес значения λ_2^0 и их температурные изменения представляют для теории растворов, поскольку величины λ_2^0 являются, вероятно, наиболее обоснованными характеристиками индивидуальных ионов в растворе.

Определяя λ_i^0 при разных температурах, необходимо исследовать электропроводность Λ_0 разбавленных растворов электролитов во всем диапазоне температур, экстраполировать достаточно надежными способами Λ_0 к состоянию бесконечного разведения для достижения предельной электропроводности Λ_0 электролита при заданной температуре, а также получить данные для чисел переноса t^0 хотя бы для одного из изученных электролитов при тех же условиях.

В лаборатории электрохимии растворов Института неорганической химии СО АН СССР проводилось систематическое изучение электропроводности разбавленных ($5 \cdot 10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ г.эква/1000 г H_2O) растворов 1:1- и 2:1-электролитов при температурах до $200^\circ C$ с использованием кварцевой ячейки при жидкостном термостатировании.

Поскольку с повышением температуры возрастает неопределенность в учете собственной проводимости воды в ячейке, для экстраполяции экспериментальных значений Λ_0 к состоянию бесконечного разведения применялись аналитические зависимости Λ_0 от концентрации. Это позволило использовать для нахождения Λ_0 более надежные значения Λ_0 для тех растворов ($c > 10^{-3}$), где предельный закон Онзагера уже не выполняется.

Найденные значения Λ_0 были разделены на индивидуальные составляющие λ_i^0 исходя из данных Смита и Дисмукса для t_{Cl}^0 в NaCl. Таким образом были получены величины λ_i^0 для ионов натрия и хлора, а затем еще для 17 ионов из Λ_0 электролитов, имеющих в составе ионы натрия или хлора.

Полагая, то перемещение ионов в воде во многом определяется свойствами растворителя, мы провели сопоставление температурной зависимости λ_0

Предельная эквивалентная электропроводность λ^0 , $ом^{-1}см^2эква^{-1}$, ионов в воде при температурах от 25 до $200^\circ C$

Ионы	25	50	75	100	125	150	175	200
H^+	349,6	461,8	556,3	633,5	697,8	748,3	786,3	814,6
Li^+	38,68	63,0	91,4	123,3	157,9	193,8	229,0	267,3
Na^+	50,13	79,9	113,7	150,5	189,8	229,3	268,4	306,9
K^+	73,55	111,7	152,6	194,8	239,4	281,7	322,2	361,8
Rb^+	77,71	116,1	157,0	200,8	243,6	287,5	328,5	368,6
Cs^+	77,08	115,2	155,6	198,6	243,0	285,1	329,4	370,8
Ag^+	61,81	96,5	134,4	177,0	220,1	261,8	307,1	349,4
Mg^{2+}	53,00	86,4	125,2	168,3	216,2	262,6	311,4	359,9
Ca^{2+}	59,80	96,1	137,9	183,0	232,3	280,0	328,2	376,4
Ba^{2+}	63,70	102,0	144,9	192,7	243,8	292,3	341,1	384,5
$N(CH_3)_4^+$	44,90	70,9	100,8	130,9	164,4	198,0	231,2	268,4
$N(C_2H_5)_4^+$	31,94	51,8	75,1	98,0	125,1	152,1	178,4	211,3
$N(C_4H_9)_4^+$	19,34	32,8	49,5	66,2	86,0	106,6	128,6	158,0
Cl^-	76,40	117,7	162,7	210,0	258,1	305,4	350,8	394,2
Br^-	78,14	119,4	163,6	211,6	257,1	303,7	348,3	388,3
NO_3^-	71,38	107,6	147,5	187,6	228,2	268,8	305,2	343,5
CNS^-	66,40	102,5	141,7	182,5	223,7	264,2	303,7	343,3
ClO_4^-	67,60	103,3	141,9	182,9	222,3	261,7	301,1	339,8
SO_4^{2-}	80,40	127,6	181,0	238,5	297,6	358,3	419,7	479,2

и вязкости воды η . Оказалось, что в широком диапазоне температур $\log \lambda_i^0 \eta$ является линейной функцией $1/T$. В рамках представлений Эйринга и Самойлова о механизме перемещения частиц в жидкости этот факт объяснен тем, что разность энергий активации ΔE элементарных перемещений ионов в воде и частиц самой воды, характеризующая «специфику» иона, неизменна в широком диапазоне температур. Подробное (через 1—2°) изучение температурной зависимости λ_i^0 нескольких объектов показало, что интервалы постоянства ΔE заключены в области от 5 до 20—25° и от 25—30 до, по крайней мере, 200° С, причем лишь для Li^+ и Mg^{2+} $\Delta E > 0$.

УДК 541.13

Э. Г. ЛАРИОНОВ, канд. хим. наук

К РАСЧЕТУ ПРЕДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Знание предельной электропроводности при высоких температурах и давлениях необходимо не только с теоретической точки зрения, но и для некоторых конкретных расчетов. Представляет интерес развитие расчетных методов, позволяющих из известных значений предельной электропроводности вдоль кривой насыщенного пара рассчитать значения электропроводности при высоких температурах и давлениях.

Исходя из представления о том, что изменение электропроводности электролитов с ростом температуры вдоль кривой насыщенного пара является функцией не только температуры и вязкости растворителя, но и его плотности, мы попытались построить корреляционное уравнение, которое хорошо выполнялось бы в области параметров вдоль кривой насыщенного пара и было бы одновременно пригодно для расчетов предельной проводимости при высоких давлениях.

За основу приняли уравнение Эйринга

$$\Lambda = \frac{ze_0 F}{6h} L^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\Lambda}^{\ddagger}}{RT}\right), \quad (1)$$

где Λ — предельная эквивалентная электропроводность электролита; L — расстояние единичного перескока ионов из одного положения равновесия в другое; $\Delta G_{\Lambda}^{\ddagger}$ — свободная энергия активации процесса электропроводности. Величины L , $\Delta G_{\Lambda}^{\ddagger}$ рассчитать практически невозможно, но в то же время естественно предположить, что они существенно зависят от свойств растворителя. Из множества параметров, которыми можно охарактеризовать растворитель в данном состоянии, желателно выбрать тот, который был бы существенно схож по механизму явления с процессом электропроводности и величина которого была бы определена в том же интервале температур и давлений. Таким условиям удовлетворяет вязкость. Для величины вязкости теория Эйринга дает выражение

$$\eta = \frac{\eta_0 N}{V} \exp\left(\frac{\Delta G_{\eta}^{\ddagger}}{RT}\right), \quad (2)$$

где η — вязкость; V — мольный объем; N — число Авогадро; $\Delta G_{\eta}^{\ddagger}$ — свободная энергия активации вязкого течения. Используя принцип линейности свободных энергий, можно записать

$$\Delta G_{\Lambda}^{\ddagger} = A + B \Delta G_{\eta}^{\ddagger}, \quad (3)$$

где A , B — постоянные.

Объединяя на основе (3) уравнения (1) и (2), имеем

$$\lg \Lambda = \lg \frac{ze_0 F}{6h} + 2 \lg L - \frac{A}{2,3 RT} - B \lg \frac{V \eta}{hN}. \quad (4)$$

Величина L зависит от многих параметров (температура, плотность, структура растворителя и др.), и вид этой зависимости нам неизвестен. Для простоты мы попытались связать L только с мольным объемом растворителя, который сам зависит от температуры. Если предположить, что $L = C \left(\sqrt[3]{\frac{V}{N}} \right)^{1/2}$ (здесь C — постоянная), то расчет по уравнению (4) при температурах до 150°C хорошо согласуется с экспериментальными данными. Числовые значения коэффициентов A , B , C можно найти, решив систему из трех уравнений при произвольно выбранных температурах вдоль кривой насыщенного пара. Здесь в каждое из трех уравнений системы нужно подставить значения Λ , V , T и η , соответствующие данной температуре.

Используя уравнение (4) для расчета предельной проводимости при температурах до 150°C и давлениях до 8000 атм , находим, что разница между экспериментальными и расчетными данными не превышает 1% .

УДК 543.257

Б. С. БЕСПРОЗВАННЫЙ, канд. хим. наук

О НЕКОТОРЫХ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ВОЗМОЖНОСТЯХ ЕМКОСТНЫХ БЕСКОНТАКТНЫХ ЯЧЕЕК

При измерении удельной электропроводности χ_0 по описанной методике [1] бесконтактный метод теряет свои преимущества из-за необходимости определять обе составляющие адмитанса бесконтактной ячейки. Это снижает точность измерений, так как при использовании приборов со связанными диапазонами, одна из величин измеряется обычно с большей точностью, чем другая. Кроме того, ограничен парк пригодных для измерений приборов, поскольку требуется одновременная регистрация общей емкости ячейки и ее проводимости.

Опробованы две возможности устранения этого недостатка: измерения на двух частотах; измерения бесконтактной ячейкой с переменной геометрической постоянной (изменялось межэлектродное расстояние). Анализ эквивалентных схем ячеек позволяет в обоих случаях получить выражения для проводимости (и емкости) раствора в ячейке, полностью определяемые только одним эквивалентным параметром. В случае частотного варианта расчетные соотношения при измерении только реактанса ячейки имеют вид

$$\chi = \omega_1 \sqrt{\frac{[C_{\omega_1}/C_1(C_1 + C_p) - C_p](C_1 + C_p)}{1 - C_{\omega_1}/C_1}};$$

$$C_p = \frac{C_1}{1 - (\omega_1/\omega_2)^2} [1 - C_{\omega_1}/C_{\omega_2} \cdot (\omega_1/\omega_2)^2] - C_{\omega_1}.$$

$$C_p = \frac{C_1/C_{\omega_2} + C_{\omega_1}/C_1 - C_{\omega_1}/C_{\omega_2} - 1}{C_1/C_{\omega_2} + C_{\omega_1}/C_1 - C_{\omega_1}/C_{\omega_2} - 1}.$$

При измерениях по методу изменения межэлектродных расстояний

$$\chi = \omega C_1 \sqrt{\frac{A}{1-A} - \left(\frac{C_{p1}}{C_1} \right)^2 - \frac{C_{p1}}{C_1} \cdot \frac{1-2A}{1-A}};$$

$$C_{p1} = C_1 \cdot \frac{B(1-A) - An^2(1-B)}{n[(1-2B)(1-A) - n(1-B)(1-2A)]};$$

$$A = C_{d1}/C_1, B = C_{d2}/C_1, n = d_1/d_2,$$

где C_p , χ — емкость и электропроводность жидкости; C_1 — емкость «стенок» ячейки; C_{ω_1} , C_{ω_2} , C_{d1} , C_{d2} — эквивалентные емкости ячейки в параллельной схеме замещения при измерениях на частотах ω_1 , ω_2 или при расстояниях d_1 , d_2 между электродами.

Очевидно, возможность определения электропроводности раствора по данным только емкостных измерений — привилегия бесконтактных (емкостных) методов, для которых существует зависимость емкости ячейки от % жидкости. Аналогично проведены измерения только активной составляющей адмитанса. Экспериментальная проверка изложенных методов на воде, ацетоне и этиловом спирте подтвердила их работоспособность. Использовали частоты 5—100 кГц и ячейку с переменным межэлектродным расстоянием и с керамической (титанат бария) изоляцией рабочей части электродов [2].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Усиков С. В. Метод определения проводимости и диэлектрической проницаемости жидкостей бесконтактным способом. — «Журн. физ. хим.», 1961, т. 25, вып. 7, с. 1489—1493.
2. Бесконтактная емкостная ячейка для измерения электрофизических свойств жидкостей. Авт. свид. № 394711 от 22.VIII 1973 г. — «Открытия. Изобретения». Пром. образцы. Тов. знаки», 1973, № 34, с. 142. Авт.: Б. С. Беспрозванный, Н. К. Лукьянчиков, С. В. Усиков, Т. А. Лукина.

УДК 541.13.541.8

Г. Л. СТАРОБИНЕЦ, чл.-корр. АН БССР,
С. Ф. ПЕТРАШКЕВИЧ, канд. хим. наук,
Л. М. ОВСЯНКО, канд. хим. наук,
Е. М. РАХМАНЬКО,
Л. А. БРЕЗОВСКАЯ

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ИОННОЙ АССОЦИАЦИИ В СРЕДЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТОВ И ИХ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ С УГЛЕВОДОРОДАМИ

Методом электропроводности изучена ассоциация галогенидов ряда основных красителей (сафранина *T*, янусового зеленого, метилового фиолетового, кристаллического фиолетового) в алифатических спиртах нормального строения (амиловом, гексилеом, гептиловом) при температурах 0, 20, 35, 50, 65°С и в бинарных смесях спиртов с гексаном, четыреххлористым углеродом, дихлорэтаном, нитробензолом и амилацетатом при 20°С.

Построенные по экспериментальным данным графики (K_a — константа ассоциации, ϵ — диэлектрическая проницаемость) прямолинейны и формально согласуются с теорией Фуосса. Однако значения параметра a ближайшего подхода ионов, рассчитанные из наклона прямой и из отсекаемого отрезка на ординате, различаются и не коррелируют с размерами партнеров ионных пар. Отсюда следует, что линейная зависимость в координатах $\lg K_a - 1/\epsilon$ не является достаточным подтверждением справедливости электростатической теории ионной ассоциации.

Во всех изученных средах значения K_a растут при переходе от хлорида кристаллического фиолетового к бромиду и иодиду того же катиона. Эта кажущаяся аномалия объясняется убывающей донорно-акцепторной сольватацией аниона при переходе от хлорида к иодиду. Таким образом, величина параметра a в большой степени зависит от характера «химической» сольватации партнеров ионной пары.

Значения K_a в спиртах, насыщенных водой, значительно выше, чем в безводных спиртах. Это объяснено тем, что в присутствии молекул воды сольватация партнеров ионной пары уменьшается благодаря эффекту «контрассоциации». Следовательно, структура раствора оказывает сильное влияние на величины a и K_a .

Один и тот же эффект ионной ассоциации может быть достигнут повышением температуры или изменением состава бинарного раствора экстрагент—

разбавитель при постоянной температуре. Изменение величины K_a с возрастанием концентрации разбавителя обусловлено не только диэлектрическими свойствами, но и его влиянием на структуру спирта.

В бинарных смесях спирт — разбавитель «сольватационный» параметр ближайшего подхода ионов может быть рассчитан в соответствии с представлениями Мищенко—Крумгальца по уравнению $a_c = 40,820 \eta_0 \lambda_0$.

Полученные таким образом значения a_c использованы для вычисления величин K_a солей красителей в бинарных смесях спирт—гексан. Во всех случаях рассчитанные и экспериментальные значения K_a меняются симбатно, причем зависимость между ними описывается так: $\lg K_{a(\text{эксп})} = a - b \lg K_{a(\text{расч})}$.

УДК 541.13.541.8

Ю. А. ЛЫСЕНКО, д-р хим. наук,
В. В. ПИНЧУК

ГЕНЕРАЦИЯ ИОНОВ ИОНОГЕННЫМИ КОМПЛЕКСАМИ В РАСТВОРАХ ГАЛОГЕНИДОВ III—V ГРУПП В СЛОЖНЫХ ЭФИРАХ

При анализе причин возникновения электропроводности в неводных растворах необходимо строго различать ионогенную и ионофорную формы образующихся комплексов, среди которых генераторами ионов могут быть только некоторые соединения. Даже в случае существования нескольких генераторов ионов электропроводность растворов может быть связана только с ионами одного вида. В связи с этим неводные электролитные системы по степени устойчивости комплексов-генераторов целесообразно делить на абсолютно инертные (скорость установления равновесия между различными ионами очень мала), лабильные (скорость установления всегда больше скорости электромиграционного потока) и умеренно инертные (скорость установления равновесия между ионами достаточно мала, чтобы в системе существовали области доминирования той или иной ионной формы). Это приводит к выводу, что единственным для выяснения состава ионов в электролитных системах является количественный подход на основе соответствующего электромиграционного уравнения. В неводных системах очень часто состав ионов комплексировано неотличим от окружающей среды, поэтому наиболее перспективна при выяснении состава ионов электрохимическая стехиометрия — исследование электродного баланса.

В качестве стехиометрической меры электродного баланса в случае неводных растворов целесообразно рассматривать зависимость величины $Y = \frac{n'}{n} - \frac{n'_0}{n_0}$ от $X = \frac{n'_0}{n_0}$ (n', n — соответственно число молей лиганда и комплексообразователя в объеме v после прохождения s фарадеев электричества; n'_0, n_0 — те же величины до электролиза), позволяющую выяснять состав генерируемых ионов.

На основании исследования электромиграции по описанной методике высших галогенидов III—IV—V в сложных эфирах и некоторых протогенных растворителях показана возможность экспериментального разделения неводных систем по предложенной классификации, установлен состав и строение ионов, показана связь между классическими изотермами электропроводности и электромиграционными кривыми, найден ряд корреляций между константами Тафта, стерическими и другими эффектами и составом ионов [1]. Выяснены условия (на основании изучения ИК-спектров, спектров ПМР, термогравиметрических и потенциометрических исследований и др.) генерации карбониевых ионов [2]. Показана приложимость общих взглядов школы А. А. Гринберга о генерации ионов к неводным растворам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лысенко Ю. А., Хохлова Л. И. Исследование методом ПМР возможности генерации карбоневых ионов при ионизации эфиров четыреххлористого титана. — «Журн. общ. хим.», 1974, т. 44, вып. 2, с. 403—406.
2. Лысенко Ю. А., Хохлова Л. И. О корреляции между составом ионных форм комплексов в растворах четыреххлористого титана в сложных эфирах и индукционными константами Тафта. — «Журн. общ. хим.», 1974, т. 44, вып. 3, с. 487—491.

УДК 02.12.02.02

И. Н. ВЬЮННИК, канд. хим. наук,
П. А. ГАЛУШКОВ,
Т. И. КУРОВА

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СПИРТОВ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА НА ЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СВОЙСТВА

Среди неводных растворителей наиболее изученными являются спирты. Однако это в полной мере относится лишь к низшим членам гомологического ряда.

В результате исследований растворов электролитов в 10 *n*-спиртах, проведенных нами, установлен ряд интересных явлений: нелинейность в изменении свойств (pK , $\lg \lambda_0 \eta_0$, E° , $-\Delta G_c$) в зависимости от обратной величины диэлектрической проницаемости ($1/\epsilon$), обращение ряда предельных электропроводностей и т. п.

На рис. 1 представлены зависимости свободных энергий активации предельных электропроводностей хлористого лития в спиртах при 5, 25, 45° С, рассчитанные на основании теории переходного состояния от обратной величины диэлектрической проницаемости. На кривых этой зависимости можно выделить три участка.

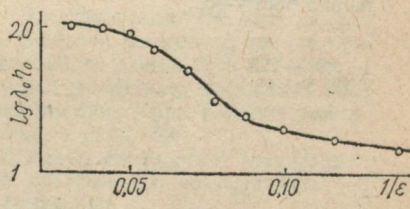
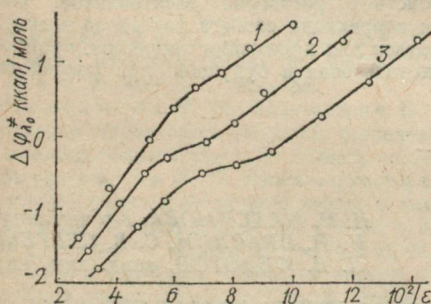


Рис. 1. Зависимость свободных энергий активации предельных электропроводностей LiCl в спиртах: 1 — 5° С, 2 — 25° С, 3 — 45° С от обратной величины диэлектрической проницаемости.

Рис. 2. Зависимость $\lg \lambda_0 \eta_0$ от $1/\epsilon$ для хлористого водорода в спиртах (от метилового до децилового).

В ряду спиртов не выполняется правило Вальдена. На рис. 2 приведена зависимость $\lg \lambda_0 \eta_0$ от $1/\epsilon$ для хлористого водорода в 10 спиртах. Для первых семи спиртов данные взяты из литературы.

Зависимость энтальпии сольватации ионных пар NaI от числа атомов углерода в спирте имеет сложный характер (рис. 3). Сложный характер изменения и у ряда свойств (энтропии и энтальпии диссоциации LiCl и NaI, энтропии

и энтальпии сольватации NaI) растворов в ряду спиртов. Аномалии в изменении свойств растворов в ряду спиртов наблюдаются в области $\epsilon \approx 20$ (пропиловый—бутиловый спирты) и $\epsilon \approx 12$ (гексиловый — гептиловый спирты).

Несмотря на большой интерес к этим растворителям, исследователи электролитных растворов встречаются с затруднениями при трактовке экспериментальных результатов. Современные теории растворов, основанные на простейших модельных представлениях, не объясняют свойства электролитов в растворителях с разнообразными физическими и химическими признаками. Для объяснения свойств растворов в последние годы стали привлекать представления о структуре растворителей. Как известно, межмолекулярное взаимодействие в спиртах определяется *H*-связью и силами Ван-дер-Ваальса. С увеличением молекулярного веса спирта интенсивность *H*-связи уменьшается, в то время как общая энергия межмолекулярного взаимодействия увеличивается вследствие роста дисперсионного взаимодействия. Это сказывается и на изменении физико-химических свойств спиртов.

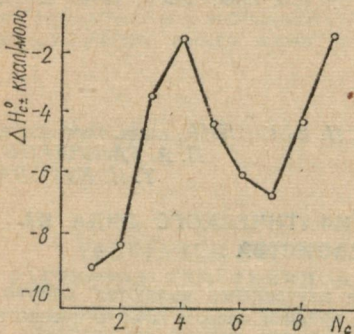


Рис. 3. Зависимость энтальпии сольватации ионного пар NaI от числа атомов углерода в спирте.

Проведенный анализ изменения физико-химических свойств (плотность, вязкость, температура плавления, температура кипения, диэлектрическая проницаемость) в ряду *n*-спиртов (от метилового до децилового), позволил нам условно разделить гомологический ряд *n*-спиртов на три группы аналогов: 1) метиловый — пропиловый, 2) бутиловый — амиловый, 3) гексиловый — дециловый. Такое деление хорошо согласуется с рентгенографическими данными о структуре спиртов. Свойственное каждой группе аналогов подобие в структуре, типе межмолекулярного взаимодействия и в характере структурных ассоциатов отражается и на свойствах растворов электролитов. Нам представляется, что описанный прием корреляции свойств растворов электролитов со структурой растворителя полезен для понимания процессов, происходящих в растворах, и может быть использован в будущем при разработке теории растворов.

УДК 541.13

И. Н. МАКСИМОВА, д-р хим. наук,
Н. П. ПРАВДИН, С. В. СЕРГЕЕВ,
Н. В. ФЕДОТОВ, канд. хим. наук

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ КИСЛОТ, ЩЕЛОЧЕЙ И СОЛЕЙ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР И КОНЦЕНТРАЦИЙ

Высокотемпературные измерения показали, что температура максимальной электропроводности определяется в первую очередь энергией связи ионов, энергией решетки и при одинаковом типе электролита может быть различна. Наличие максимума температурной зависимости электропроводности и его смещение при изменении концентрации связано с образованием ионных ассоциатов.

Образование ассоциатов подтверждено температурным изменением энергии активации переноса, стоковских радиусов, коэффициентов активности, сжимаемости воды в растворах, тормозящих эффектов, констант диссоциации, трансляционных чисел гидратации [1—5], наличием нескольких экстремумов

на температурной зависимости электропроводности многоосновных кислот. Отрицательное значение энергии активации переноса при температурах выше температуры максимальной электропроводности может быть связано только с образованием ассоциированных форм.

Наличие температурного максимума предельной электропроводности в растворах кислот и щелочей объяснено уменьшением доли эстафетного механизма переноса ионов водорода и гидроксидов вследствие разрушенности каркаса воды при высоких температурах. Изменение механизма переноса уменьшает подвижность ионов.

Установлено, что максимум на изотермах удельной электропроводности, существующий в области ГПГ, связан с экранированием ионов водой, с их гидратацией. Образование низкозарядных ионных ассоциатов задерживает уменьшение электропроводности, а нейтральных — ускоряет его.

Для сравнительной оценки поляризующего воздействия ионов на воду проведен расчет трансляционных чисел гидратации ионов на основании предложенного метода электролиза с тритиевой водой [6], а также на основании измерения массы раствора при электролизе с обычной водой. Установлено отсутствие аддитивности у трансляционных чисел гидратации, их уменьшение с увеличением концентрации и температуры за исключением случаев образования более высокозарядных ассоциатов. Показано температурно-концентрационное изменение ионного переноса H_3O^+ в растворах кислот.

Найдено, что уравнения Робинсона—Стокса и Фуосса—Онзагера для расчета коэффициента активности и электропроводности справедливы в узком интервале температур и концентраций, поскольку теория поля ионов не учитывает появления новых форм ионов в растворах. Полученные закономерности в изменении электропроводности описаны эмпирическими уравнениями, представляющими практический интерес [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Максимова И. Н., Юшкевич В. Ф. Электропроводность водных растворов натриевых солей при высоких температурах. — «Укр. хим. журн.», 1974, т. 26, вып. 3, с. 246—252.
2. Максимова И. Н., Юшкевич В. Ф. Электропроводность водных растворов муравьиной, уксусной, шавелевой, серной и фосфорной кислот при высоких температурах. — «Электрохимия», 1966, т. 2, вып. 5, с. 577—588.
3. Максимова И. Н. Изобарно-изотермический потенциал, энтропия и тепловой эффект ионных равновесий в водных растворах при высоких температурах. — «Журн. физ. хим.», 1967, т. 41, вып. 1, с. 52—58.
4. Федотов Н. В., Максимова И. Н. Вязкость, плотность и электропроводность растворов сульфата никеля при повышенных температурах. — «Журн. прикл. хим.», 1971, т. 44, вып. 9, с. 1986—1989.
5. Максимова И. Н., Правдин Н. Н., Федотов Н. В. Гидратация ионов в растворах хлоридов и сульфатов никеля и кобальта. — «Укр. хим. журн.», 1974, с. 40, вып. 2, с. 117—120.
6. Максимова И. Н., Зацепина Н. Н. Определение чисел гидратации ионов в водных растворах с помощью меченых атомов. — «Журн. физ. хим.», 1969, т. 43, с. 1023—1025.
7. Максимова И. Н., Юшкевич В. Ф. Электропроводность растворов алюминатов калия при 20—300°С. — «Цветные металлы», 1969, вып. 2, с. 59—60.

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСТВОРОВ И РАСТВОРИМОСТЬ
ХЛОРИДНЫХ СОЛЕЙ ЛИТИЯ, КАЛЬЦИЯ И НИКЕЛЯ
В МЕТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ И ВОДЕ ПРИ
ТЕМПЕРАТУРЕ 25° С**

Для сравнения сольватации ионов молекулами спирта с гидратацией в водных растворах в качестве растворителя лучше всего использовать метиловый спирт, поскольку по своим свойствам он занимает промежуточное положение между водой и спиртами.

Изотермическим методом исследованы растворимость, электропроводность и другие свойства насыщенных растворов систем хлоридов лития и кальция — метанол (вода), хлоридов лития и никеля — метанол (вода), хлоридов кальция и никеля — метанол (вода). Доказано, что аналогично гидратам в водных растворах $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \times \times 2\text{H}_2\text{O}$ в спиртовых растворах образуются сольваты $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CaCl}_2 \times \times 2\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$, $\text{NiCl}_2 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$, но

Система	№ точки состава	Растворимость, мас. %			Электропроводность $\kappa \cdot 10^{-1}$ ом ⁻¹ · м ⁻¹	Вязкость η , $\frac{\text{г} \cdot \text{сек}}{\text{см}^2} \cdot 10^{-3}$	Плотность ρ кг/м ³	Показатель преломления
		LiCl	CaCl ₂	NiCl ₂				
LiCl—CaCl ₂ —CH ₃ OH	1	—	23,80	—	9,02	13	811,1	1,398
	2	1,00	22,90	—	10,2	7,2	804,0	1,386
	4	11,60	11,30	—	10,0	7,5	800,1	1,383
	7	17,80	7,04	—	7,7	15	—	1,388
	Эвт. 10	28,40	4,40	—	2,46	84,9	858	1,404
	18	31,63	—	—	3,74	29,0	820	1,401
LiCl—NiCl ₂ —CH ₃ OH	1	—	—	27,33	4,89	—	1084,1	1,399
	3	9,02	—	16,26	5,55	—	1032,0	1,389
	4	14,09	—	10,05	5,88	—	1001,7	1,384
	7	20,64	—	5,33	3,07	—	1211,9	1,393
	Эвт. 12	29,74	—	0,52	3,31	—	1222,1	1,399
	16	31,63	—	—	3,74	—	820,0	1,401
CaCl ₂ —NiCl ₂ —CH ₃ OH	1	—	23,8	—	9,02	13	811,1	1,398
	2	—	23,0	4,78	6,23	16,5	1045,0	1,403
	4	—	22,63	9,68	4,80	18,3	1127,7	1,408
	Эвт. 7	—	17,86	18,75	1,65	37,0	1198,5	1,438
	10	—	14,56	16,36	3,95	13,2	1117,1	1,408
	14	—	—	27,33	4,89	5,9	1084,1	1,399
CaCl ₂ —NiCl ₂ —H ₂ O	1	—	46,15	—	4,02	—	1394,8	1,449
	3	—	41,52	4,73	3,96	—	1613,0	1,453
	Эвт. 6	—	38,00	7,11	3,05	—	1747,0	1,457
	9	—	32,74	8,49	3,75	—	1734,3	1,453
	12	—	24,59	17,30	4,05	—	1465,2	1,446
	15	—	11,16	27,93	5,35	—	1425,2	1,442
	18	—	—	38,63	4,81	—	1314,0	1,431

с количественно другим содержанием молекул спирта. В водной среде химизм взаимодействия хлоридных солей несколько иной, так как в водных системах образуются двойные соли $2\text{LiCl} \cdot \text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCl} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а в спиртовых системах сольваты двойных солей аналогично приведенным выше не образуются, но получается новая двойная соль $3\text{CaCl}_2 \cdot \text{NiCl}_2 \cdot 16\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Изотермы электропроводности, вязкости, плотности и показателя преломления хорошо согласуются с изотермами растворимости.

В эвтонической точке электропроводность падает вследствие резкого увеличения вязкости системы.

В таблице приведены численные величины растворимости, электропроводности, вязкости, плотности и показателя преломления для изученных тройных систем.

УДК 541.135.21

В. Н. ЭИЧИС, канд. хим. наук,
А. Н. ЖИТОМИРСКИЙ, канд. хим. наук

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ ПО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ ПАРАМЕТРАМ АКТИВАЦИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ

Изменение подвижности иона (λ_i^0) в различных растворителях обусловлено в общем случае химическими, физическими и структурными свойствами последних. Обычная трактовка закономерностей в изменении λ_i^0 связана с учетом вязкости (η) и диэлектрической проницаемости растворителя.

По мнению авторов, информация о влиянии структурных особенностей растворителей на подвижность ионов может основываться на сведениях об изменении энтропии в процессах активации вязкого течения растворителя и электропроводности электролитного раствора в этом растворителе.

Квазитермодинамические характеристики (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) указанных процессов рассчитаны на основании теории Эйринга [1] с учетом поправочного коэффициента ν в предэкспоненциальном члене [2]. Уравнения для расчета свободной энергии (ΔG^\ddagger , дж/моль) при подстановке величин имеют вид

$$\Delta G_{\lambda_i^0}^\ddagger = 19,1445 T \left(3,7366 + \frac{2}{3} \lg V_m - \lg \lambda_i^0 \right), \quad \Delta G_{\eta}^\ddagger = 19,1445 T \left(5,6208 + \lg \nu + \lg M \right),$$

где V_m — мольный объем; ν — кинематическая вязкость; M — молекулярная масса растворителя. Значения ΔS^\ddagger определяются графическим или аналитическим дифференцированием температурных зависимостей ΔG^\ddagger , а ΔH^\ddagger — из соотношения $\Delta H^\ddagger = \Delta G^\ddagger + T\Delta S^\ddagger$.

На основании литературных данных рассчитаны политермы $\Delta G_{\lambda_i^0}^\ddagger$, $\Delta G_{\lambda_0}^\ddagger$ для растворов в воде и ацетоне, а с учетом собственных экспериментальных исследований — то же для растворов в *N,N*-диметилформамиде (ДМФА). Анализ этих политермов и рассчитанных из них параметров ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger позволяет сделать следующие основные выводы.

1. Изломы на политермах $\Delta G_{\lambda_i^0}^\ddagger$ и $\Delta G_{\lambda_0}^\ddagger$ обнаруживаются как в сильно ассоциированной воде, так и в слабо ассоциированных ацетоне и ДМФА. В случае воды и ДМФА температуры, соответствующие изломам на политермах $\Delta G_{\lambda_i^0}^\ddagger$ и $\Delta G_{\lambda_0}^\ddagger$ примерно совпадают (для ацетоновых растворов отсутствуют значения λ_0 в широком температурном интервале).

2. Для различных электролитов в одном и том же растворителе величины $\Delta H_{\lambda_0}^\ddagger$ и $\Delta S_{\lambda_0}^\ddagger$ приблизительно одинаковы. Из этого следует, что энергетика

процесса миграции иона определяется в первую очередь природой растворителя, но не свойствами иона.

3. Установлено, что во всех случаях $\Delta G_{\lambda}^{\ddagger} > \Delta G_{\eta}^{\ddagger}$, причем различие этих величин определяется главным образом энтропийным фактором. Величина $\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$ всюду положительна, а $\Delta S_{\lambda_0}^{\ddagger}$ положительна в сильно ассоциированной воде и отрицательна в апротонных растворителях — ацетоне и ДМФА. Исследуя соотношение этих параметров в различных растворителях, можно охарактеризовать влияние структуры растворителя на энергетику ионной миграции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., Изд-во иностр. лит., 1948. 584 с.
2. Brummer S. B., Hills G. I. Energies of activation and the constant-volume principle. — «Trans. Faraday Soc.», 1961, vol. 57, № 10, p. 1816—1822.

УДК 541.135.21

Ю. Я. ФИАЛКОВ, д-р хим. наук,
В. Л. ЧУМАК, канд. хим. наук

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИВЕДЕННОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ПРОТОННЫХ КИСЛОТ В ДВОЙНЫХ СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Зависимость приведенной электропроводности $\lambda_0\eta_0$ от диэлектрической проницаемости среды ϵ относится к числу наиболее важных закономерностей физической химии электролитных растворов. Как установлено рядом исследований [1, 2], величина $\lambda_0\eta_0$ вопреки известному правилу Вальдена не остается постоянной, а в первом приближении экспоненциально зависит от $\frac{1}{\epsilon}$. Тео-

ретические предположения, лежащие в обосновании связи $\lambda_0\eta_0$ от $\frac{1}{\epsilon}$ [3], показывают, что на характер этой зависимости существенное влияние должны оказывать природа и степень сольватации электролита растворителем.

Закономерности зависимости $\lambda_0\eta_0$ от $\frac{1}{\epsilon}$ для растворов кислот изучены хуже, чем для растворов солей. Связано это прежде всего с зависимостью числа сольватации протона от состава двойного смешанного растворителя. Поэтому в ряде случаев геометрия изотерм $\lg\lambda_0\eta_0 - \frac{1}{\epsilon}$ растворов кислот отличается более сложным ходом по сравнению с растворами солей.

В работе приводятся данные о зависимости $\lg\lambda_0\eta_0$ растворов серной и трифторметансерной кислот от состава двойных смешанных растворителей, образованных диметилсульфоксидом (ДМСО) либо пиридином (Py) с пропиленкарбонатом, нитробензолом, ацетонитрилом, 1, 2-дихлорбензолом, четыреххлористым углеродом, бензолом, гексаном. Электропроводность измеряли в концентрационном интервале $1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ при $25^\circ 0,1^\circ \text{C}$. Расчет проводили по методу Фуосса и Крауса на ЭВМ «Мир-1». Экспериментальные данные приведены на рис. 1, 2.

Как видно из рисунков, в двойных смешанных растворителях, содержащих Py (наиболее сильное основание из всех применявшихся растворителей), величины $\lg\lambda_0\eta_0$, в интервале диэлектрических проницаемостей 60—15 мало изме-

няются с изменением состава растворителей. В то же время на этом интервале ϵ значения $\lg \lambda_0 \eta_0$ в растворителях на основе ДМСО в соответствии с уравнением Шкодина линейно зависят от $\frac{1}{\epsilon}$. Это можно объяснить тем, что в растворителях, содержащих Ру, протон сольватируется только пиридином, причем число сольватации остается постоянным на указанном интервале ϵ . Действительно, в растворителях на основе более слабого, чем Ру, основания возможно изменение числа сольватации протона с уменьшением диэлектрической

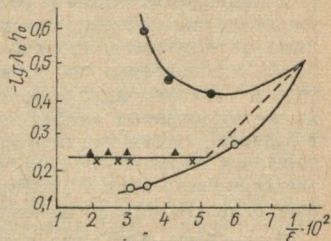
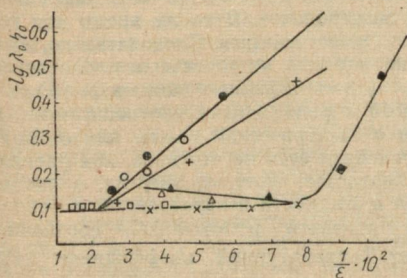


Рис. 1. Зависимость $\lg \lambda_0 \eta_0$ трифторметансерной кислоты от $1/\epsilon$ в смешанных растворителях на основе ДМСО либо Ру: ● — ДМСО — CCl_4 ; ○ — ДМСО — 1,2-дихлорбензол; × — ДМСО — Ру; + — ДМСО — C_6H_6 ; ▲ — Ру — $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$; △ — Ру — CH_3CN ; □ — ДМСО — пропиленкарбонат; ■ — Ру — C_6H_{14} .

Рис. 2. Зависимость $\lg \lambda_0 \eta_0$ серной кислоты от $1/\epsilon$ в смешанных растворителях, содержащих Ру: × — ДМСО; ▲ — $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; △ — CH_3CN ; □ — пропиленкарбонат.

проницаемости, связанное с изменением поляризующего действия протона. Скорость изменения $\lg \lambda_0 \eta_0$ от $\frac{1}{\epsilon}$ в системах ДМСО с CCl_4 или 1,2-дихлорбензолом заметно выше, чем в случае смешанного растворителя ДМСО—бензол. Это связано с тем, что с уменьшением ϵ в первых двух системах наряду с уменьшением числа сольватации происходит и пересольватация, так как основные свойства бензола выражены существенно сильнее чем CCl_4 и 1,2-дихлорбензола.

Довольно резкое изменение $\lg \lambda_0 \eta_0$ в растворителях с малым ϵ , наблюдающееся в большинстве случаев, может быть объяснено изменением природы сольватации, природы токопроводящих ионов (образование ионных тройников либо ионов более высокой степени ассоциации).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. М., «Химия», 1966. 575 с.
2. Шкодин А. М. О влиянии растворителей на предельную подвижность ионов. — «Изв. вузов. Химия и хим. технология», 1961, т. 4, вып. 6, с. 941—942.
3. Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А. Физическая химия неводных растворов. Л., «Химия», 1973. 375 с.

К ВОПРОСУ О ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Нерешенные проблемы внутреннего поля, механизма теплового движения и электропроводности — факторы, сдерживающие дальнейшее развитие теории жидкого состояния и растворов электролитов. В то же время для термодинамики они не являются сколь-либо существенными. Следовательно, обращение к термодинамике должно быть, несомненно, интересным и плодотворным.

Электропроводность κ , вязкость η и коэффициент диэлектрических потерь ϵ'' связаны друг с другом строго определенными соотношениями. Движение заряженных частиц жидкости в электрическом поле или ее молекул в гравитационном при нормальных условиях есть не что иное, как проявление типичных изобарно-изотермических процессов. Поэтому энергия, в частности, электрического поля W , рассеиваемая в жидкости и переходящая в тепло, может быть связана с максимальной полезной работой ΔG^\ddagger соотношением $\Delta G^\ddagger = -W = -Kg/T$, где $g = 1 + Z \cos \gamma$. Температурный коэффициент фактора структуры g определяется соотношением $Tkg = \gamma_d = \frac{1}{T} \cdot \frac{\Delta H^\ddagger}{\Delta G^\ddagger}$. Таким образом, $g_{T_2} = g_{T_1} - \gamma_d (T_2 - T_1)$.

Если все макроскопические величины отнести к одному молю вещества, то $\Delta G_x^\ddagger = \mu_x^\ddagger$, где μ_x^\ddagger — химический потенциал, определяемый из данных для κ , измеренной в переменном электрическом поле. В этом случае

$$\mu_x^\ddagger = \mu_0^\ddagger + RT \ln a_i = K_x (U_+ + U_-),$$

где a_i — коэффициент активности; U_+ и U_- — подвижности.

Для чистых растворителей, например, *n*-пропилового спирта во всем интервале температур температура стеклования — температура кипения значения g и γ_d , рассчитанные на основании данных, полученных для κ , η и τ_m (наивероятнейшего времени диэлектрической релаксации), удовлетворительно совпадают. Структура растворителя с ростом температуры разрушается; уменьшаются координационное число Z и межмолекулярные взаимодействия, характеризующие $\cos \gamma$.

В растворах NaI — вторичный или третичный бутиловый спирт с ростом температуры коэффициент $\gamma_{g,\kappa}$, рассчитанный с учетом данных, найденных для κ , уменьшается, достигает нуля и затем, изменив знак, увеличивается по абсолютной величине. Последнее, по-видимому, обусловлено формированием структуры NaI (возможно, ассоциатов типа двойников, тройников и т. п.). Процесс ассоциации монотонен и обусловлен прежде всего возрастанием Z и, возможно, $\cos \gamma$. Значения $\gamma_{g\eta}$, рассчитанные по данным, полученным для η , показывают, что с ростом температуры $\gamma_{g\eta}$ уменьшается, оставаясь величиной существенно положительной.

Таким образом, в растворах электролитов в отличие от чистых растворителей $\gamma_{g,\kappa}$ отражает структурные изменения, обусловленные наличием в растворе ионов соли NaI, а $\gamma_{g\eta}$ — лишь структурные изменения, присущие растворителю. Влияние двух противодействующих факторов — разрушение структуры растворителя и формирование структуры NaI — аналогичным образом проявляется также и в зависимости κ , g от концентрации NaI в рассматриваемых растворах электролитов.

Полученные результаты полностью согласуются с представлениями о том, что в основе вязкого течения, электропроводности и диэлектрической релаксации лежит единый механизм кооперативных перегруппировок, впервые описанный П. П. Кобеко.

К ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ NaI В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Структура растворителя и растворов электролитов, ее проявление в электропроводности — одна из тех актуальных проблем, которые привлекают внимание многих исследователей своей теоретической и практической значимостью. Поэтому особый интерес представляют исследования электропроводности неводных растворов в широком температурном и концентрационном интервале.

Выбирая в качестве неводных сред алифатические спирты, представляется возможным проследить влияние длины и изомерных особенностей в строении радикала спирта на электропроводность растворов электролитов.

В качестве растворителя использовали метиловый, этиловый, пропиловый, бутиловый, а также изо-пропиловый, вторичный, третичный бутиловый спирты. Концентрация NaI и температура при $\rho = \text{const}$ изменялись в широких пределах. Электропроводность измеряли при частоте переменного электрического поля 1 кГц с использованием типичных мостовых схем и ячеек. Максимальная погрешность измерения электропроводности составляла 0,4%.

Обработка и анализ экспериментальных данных проведены в соответствии с требованиями теории, разработанной проф. П. Ф. Веселовским. Рассчитаны по предложенному им методу и уравнениям значения фактора структуры g и его температурного коэффициента γ_g .

Для всех используемых нами растворителей значения g при 20° С, вычисленные на основании данных проведенных измерений электропроводности (κ) и вязкости (ν), удовлетворительно совпадают между собой, а также со значениями g , известными для некоторых спиртов из литературных источников. Проведенные исследования показывают, что элементарные ячейки изомеров бутилового спирта характеризуются координационным числом $z=5$, у метилового спирта $z=2,2$, у этилового — 3,4. Оказалось, что чем больше z , тем менее прочна элементарная ячейка, тем быстрее она разрушается с увеличением температуры, концентрации и количества внедренных в нее ионов I^- и Na^+ . Заменено, что в растворах n -бутилового и во всех изучавшихся изомерных спиртах с увеличением температуры и концентрации вначале постепенно разрушается структура спирта, а начиная со строго определенной температуры и концентрации γ_g меняет знак, что может быть связано с преобладанием процесса формирования структуры NaI над процессом разрушения структуры спирта.

По-видимому, в системе $RO-H...I^-...Na^+$ водородная связь $RO-H...I^-$ разрывается, а связь $I^-...Na^+$ упрочняется. Энергетически этот процесс может быть оправдан, если учесть непрочность сложных элементарных ячеек в этих спиртах и тепловую энергию, сравнимую по величине с энергией водородной связи или превышающую ее.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГАЛОГЕНИДОВ ТЕТРАФЕНИЛФОСФОНИЯ В АЛИФАТИЧЕСКИХ СПИРТАХ

Данные об электропроводности растворов тетразамещенных солей фосфония в неводных растворителях в литературе ограничены. Можно отметить исследования по электропроводности растворов иодидов тетраалкилфосфоние-

вых солей в воде, метаноле и ацетонитриле [1, 2] и растворов галогенидов тетрафенилфосфония в ацетоне, диметилформамиде и нитрометане [3].

Методом электропроводности мы исследовали разбавленные растворы хлорида и бромиды тетрафенилфосфония в этаноле, пропаноле и изопропаноле при 25° С. Электропроводность измеряли на установке типа УОК-1. Принцип работы установки основан на измерении сопротивления растворов мостом переменного тока с индуктивно связанными плечами отношения (трансформаторный мост переменного тока). Основная погрешность $\pm 0,15\%$ измеряемой величины. Точность поддержания температуры $\pm 0,005^\circ \text{C}$ [4]. Зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации растворов в области 0,01—0,000625 г·экв/л является линейной, что позволяет определить значения предельной эквивалентной электропроводности λ_0 .

Анализ экспериментальных данных показал, что хлорид и бромид тетрафенилфосфония в указанных растворителях неассоциированы ($S_{\text{эксп}} < S_{\text{теор}}$). Значения λ_0 , a определяли по двухпараметровому уравнению Фюосса—Онзагера—Скиннера для неассоциированных электролитов. Величина параметра a меняется в пределах 3,38 Å—4,24 Å.

Константу диссоциации рассчитывали по методу Брея—Крауса. Уравнения решали на ЭВМ методом наименьших квадратов. Используя литературные значения подвижностей анионов, вычисляли λ_0^+ катиона Ph_4P^+ согласно формуле $\lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^-$. Определены радиусы ионов по Стоксу: $r_s^+ = \frac{0,820}{\lambda_0^+ \cdot \eta}$ (Å)

Данные по электропроводности $\text{Ph}_4\text{P}\text{Cl}$ и $\text{Ph}_4\text{P}\text{Br}$ в некоторых спиртах при 25° С

Растворитель	$\text{Ph}_4\text{P}\text{Cl}$						$\text{Ph}_4\text{P}\text{Br}$					
	λ_0	$S_{\text{эксп}}$	$S_{\text{теор}}$	λ_0^+	r_s^+	$k_g \cdot 10^2$	λ_0	$S_{\text{эксп}}$	$S_{\text{теор}}$	λ_0^+	r_s^+	$k_g \cdot 10^2$
Этанол	39,80	98,09	142,84	17,93	4,25	2,83	40,44	120,44	143,70	16,56	4,60	2,33
Пропанол	22,03	55,60	92,14	11,58	3,53	2,70	23,01	83,60	93,87	10,79	3,79	1,51
Изопропанол	21,92	35,70	98,59	11,20	3,53	1,20	20,40	73,33	95,48	10,44	3,79	1,18

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schindblauer H., Höninger A. Leitfähigkeitsmessungen einiger Phosphoniumsalze in Wasser. — «Ber. Bunsenges. Phys. Chem.», 1964, vol. 68, p. 597—599.
2. Höninger A., Schindblauer H. Leitfähigkeitsmessungen einiger Phosphoniumsalze in Methanol und Acetonitril. — «Ber. Bunsenges. Phys. Chem.», 1965, vol. 69, p. 138—140.
3. Электропроводность галогенидов тетраалкиларилфосфония в ацетоне, диметилформамиде и нитрометане. — «Журн. общ. хим.», 1971, т. XLI, с. 1659—1962. Авт.: В. М. Центовский, В. П. Барабанов, Ф. М. Харрасова, Т. А. Бусыгина.
4. Чанишвили Г. В. Образцовая кондуктометрическая установка типа УОК-1. — «Техническая информация». (изд. Груз. НИИТИ и технико-экономических исследований), 1973, № 13, с. 25—30.

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ЖИДКОСТЯХ

Исследование механизма сольватации ионов в растворах имеет большое значение для развития теории электропроводности. Законы электростатики позволяют определить энергию взаимодействия $W_{и.д}$ между отдельным ионом в растворе и молекулой среды, центр зарядов которой находится на расстоянии δ_n от центра иона. Эта величина определяется известной зависимостью

$$W_{и.д} = - \frac{1}{4\pi\epsilon} \left(\frac{Ze^2}{\delta_n - a} - \frac{Ze^2}{\delta_n + a} \right) = - \frac{Ze^2 a}{2\pi\epsilon (\delta_n^2 - a^2)}, \quad (1)$$

где a — расстояние от центра диполя до одного из зарядов.

Энергия взаимодействия между двумя ионами с зарядами $\pm Ze$, центры которых находятся на расстоянии δ_2 ,

$$W_{и.и} = - \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon \delta_2}. \quad (2)$$

В случае, если $W_{и.и} > W_{и.д}$, ионы сближаются, вытесняя находящиеся между ними молекулы воды. Если же $W_{и.д} > W_{и.и}$, то молекулы среды вклиниваются между ионами, оттесняя их и увеличивая расстояние δ_2 . Равновесие наступает при

$$W_{и.и} = W_{и.д}, \quad (3)$$

когда $\delta_2 = 2\delta_n$.

Величины δ_n для однозарядных и двухзарядных ионов, вычисленные по формуле (3), соответственно равны 1,65 и 0,944 Å. Это показывает, что гидратная оболочка однозарядных ионов с кристаллографическим радиусом, большим 1,65, не может создаваться в результате действия электростатических сил. Существование сольватированных ионов с радиусами, большими 1,65 (при $z=1$) и 0,944 (при $z=2$), очевидно, обусловлено образованием ковалентной связи и действием ван-дер-ваальсовых сил.

КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТЫХ ТЕЛ

Связь между удельным электрическим сопротивлением неоднородных твердых тел ρ и удельным сопротивлением проводящей среды $\rho_{ж}$ выражается соотношением $\rho = P \cdot \rho_{ж}$, где P — коэффициент пропорциональности, зависящий от общей пористости материала и его структурных особенностей. Для различных моделей тел P можно определять по формуле Максвелла

$$P = \frac{300 - k_v}{k_v} \quad (1)$$

или по формуле Зундберга

$$P = \frac{300}{k_v}, \quad (2)$$

где k_v — доля объема тела в процентах, занимаемая проводящей средой.

Если l — линейный размер, S — площадь поперечного сечения тела, а V — его пористость (%), то электрическое сопротивление $R = \frac{l}{\rho_j S}$. Сопротивление проводящей жидкой среды при полном насыщении пор материала

$$R_{ж} = \rho_{ж} \frac{l \cdot 100}{V \cdot S} \quad (3)$$

Тогда

$$\frac{R}{R_{ж}} = \frac{\rho \cdot V}{\rho_{ж} \cdot 100} = \frac{PV}{100}, \quad (4)$$

а $k_v = V$.

Можно показать, что $P = \frac{\rho}{\rho_{ж}}$, рассчитанное по (1) и (2), при этом условии уменьшается с увеличением V , между тем на $\frac{R}{R_{ж}}$ практически не влияет пористость материала. Таким образом, если $\rho_{ж} = \text{const}$, изменение пористости материала вызывает обратное изменение $R_{ж}$, а следовательно, ρ и R вне зависимости от принятой структурной модели. Кристаллизация жидкости в порах материала может рассматриваться как уменьшение его пористости, поскольку электропроводность льда, как и структурного скелета материала, является величиной бесконечно малой:

Обозначим удельное сопротивление жидкой среды при начальной температуре t_0 через $\rho_{ж}$, при температуре t — через $\rho_{жt}$. Тогда $\rho_{жt} = \rho_{ж0}(1 + \alpha \Delta t)$, где $\Delta t = t - t_0$, α — температурный коэффициент сопротивления.

Согласно (3), (4) $\rho_{ж0} = R_{ж0} \frac{S \cdot V_0}{l \cdot 100} = \frac{R_0 S}{P_0 l}$, тогда

$$\rho_{жt} = \frac{R_0 S}{P_0 l} (1 + \alpha \Delta t). \quad (5)$$

Здесь R_0 , V_0 — сопротивление и пористость образца при температуре t_0 ; P_0 в зависимости от V_0 определяется по (1) или (2).

Если при температуре t часть электролита кристаллизовалась и характеристики образца при этом — R_t , V_t , P_t , то

$$R_{жt} = \rho_{жt} \frac{l}{S} \cdot \frac{100}{V_t} = \frac{R_0 100}{P_0 V_t} (1 + \alpha \Delta t). \quad (6)$$

Из соотношений (4), (6)

$$P_t = \frac{R_t P_0}{R_0 (1 + \alpha \Delta t)}. \quad (7)$$

По формулам (2), (7) можно определить проводящую пористость материала при температуре t :

$$V_t = V_0 \frac{R_0 (1 + \alpha \Delta t)}{R_t}. \quad (8)$$

Аналогичное соотношение дает формула Максвелла.

Таким образом, по формуле (8) и экспериментальным данным об изменении электросопротивления системы с понижением температуры можно проследить кинетику кристаллизации насыщающей жидкости, которая дифференцированно отражает структурную пористость материала вследствие зависимости температуры кристаллизации жидкости от диаметра сорбирующего ее капилляра.

Т. В. ИОНАТАМИШВИЛИ, канд. техн. наук,
 Т. Н. ИВАНОВ, канд. хим. наук,
 Н. Ф. ВОЙЦЕХОВСКАЯ,
 Г. В. ЧАНИШВИЛИ,
 Н. Н. РАТИАНИДЗЕ

О РАЗРАБОТКЕ ГОСТа НА СТАНДАРТНЫЕ РАСТВОРЫ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Точность и достоверность результатов измерений электропроводности растворов во многом зависит от точности и достоверности калибровки ячеек проводимости — определения их постоянной.

Практика показала, что калибровка ячеек должна производиться минимально по трем стандартным растворам, соответствующим началу, середине и концу диапазона, для которого предназначена данная ячейка. Между тем отсутствует единая узаконенная методика приготовления стандартных растворов электропроводности, что в ряде случаев является причиной низкой сходимости данных, полученных различными исследователями, и невоспроизводимости результатов измерений, проводимых в различное время одними и теми же авторами. Первичные стандарты, рекомендуемые зарубежными авторами [1, 2], охватывают только узкий диапазон удельной электропроводности до $1,10^{-3}$ См/см. Таким образом, наиболее важная область от $1,10^{-3}$ до $1,10^{-6}$, включающая разбавленные водные и органические растворы, как правило, измеряется на ячейках, откалиброванных только по одному раствору. Рекомендуемые Шидловским [3] данные удельной электропроводности разбавленных растворов хлористого калия не могут быть использованы для калибровки ячеек в диапазоне ниже $1,10^{-4}$ См/см из-за их нестабильности. Предложенный Фуоссом с соавторами [4] вторичный стандарт, включающий органические растворы, также нельзя рекомендовать из-за нестабильности растворов и сложности приготовления исходной соли.

На основании данных проведенного исследования разработан проект ГОСТа на стандартные растворы, перекрывающие весь диапазон измерений удельной электропроводности от 1 до $1,10^{-6}$ См/см. Наряду с первичными (10, 0,1, 0,001 N-KCl) в ГОСТ включены вторичные стандарты—30%-ная серная кислота и водные растворы KCl промежуточных концентраций. Для диапазона 10^{-4} — 10^{-6} См/см рекомендованы растворы KCl в этиленгликоле различной концентрации. В проекте ГОСТа дана также методика приготовления стандартных растворов и очистки исходных реактивов.

Измерения проводились на высокоточной кондуктометрической установке типа УОК-1, основная погрешность измерительного блока которой не превышает +0,3% измеряемой величины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jones G., Bradschaw B. — «J. Am. Chem. Soc.», 1933, vol. 56, p. 77—80.
2. Chambers I. F., Stokes I. M., Stokes P. U. Conductances of concentrated aqueous sodium and potassium chloride solutions at 25°. — «I. P. Phys. chem.», 1956, vol. 60, № 7, p. 985—989.
3. Shedlovsky Th. — «J. Am. Chem. Soc.», 1932, vol. 54, № 4, p. 1411—1423.
4. Zwolenik J., Fuoss R. M. Calibration of High-Resistance Conductance Cells. — «J. Phys. chem.», 1964, vol. 68. № 4, p. 903—906.

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА ПОВЕРКИ ЛАБОРАТОРНЫХ КОНДУКТОМЕТРОВ

Лабораторные кондуктометры все шире применяются в практике научных исследований, при проведении поверочных работ. До недавнего времени они в СССР не изготовлялись; в основном их закупали за рубежом или исследования проводили на самодельных макетах. В настоящее время отечественная приборостроительная промышленность выпускает лабораторные кондуктометры, которые отвечают лучшим зарубежным образцам, а некоторые из них превосходят последние по точностным характеристикам. Среди них прибор КЛБ с ячейкой бесконтактного типа, кл. 0,5, диапазон $1-1 \cdot 10^3$ См/см; КЭЛ с автоматической термокомпенсацией, кл. 1,5, диапазон $2-1 \cdot 10^3$ См/см; КЛ-1-2, кл. 0,25, диапазон $1-10^{-6}$ См/см и др. Из этих приборов следует отметить в первую очередь выпускаемый серийно КЛ-1-2, разработанный Барнаульским филиалом ОКБА. Высокие точностные характеристики (погрешность $\pm 0,25\%$ измеряемой величины) в сочетании с простотой в эксплуатации обеспечили названному прибору широкое распространение в области кондуктометрических измерений.

Необходимость повышения точности исследовательских работ по прецизионной кондуктометрии стимулирует разработку и выпуск новых лабораторных кондуктометров. Только за период 1969—1974 гг. выпуск лабораторных приборов увеличился более чем в 10 раз. Несмотря на это, лабораторные кондуктометры практически находятся вне поля зрения поверочных организаций из-за отсутствующей метрологической базы.

Практика работы с лабораторными кондуктометрами различного типа показала, что во время длительной эксплуатации приборов происходит изменение их точностных характеристик, что связано в первую очередь с нестабильностью «постоянной» измерительных ячеек. Изменение постоянной ячеек со временем может быть обусловлено рядом факторов, такими, как старение и спекание платиновой черни на электродах, загрязнение платиновой черни различными органическими растворами, изменение расстояния между электродами из-за резких колебаний температуры. Поэтому периодически два раза в год необходимо проводить поверку лабораторных кондуктометров в соответствующих метрологических организациях. В то же время калибровка ячеек может осуществляться непосредственно потребителем в лабораторных условиях по стандартным растворам.

Возникла острая необходимость в создании стандарта, который бы определил единые нормы поверки лабораторных кондуктометров, предназначенных для измерения удельной электропроводности в диапазоне $10^{-6}-1$ См/см.

В основу поверки положен метод сравнения показаний поверяемого прибора с показаниями образцовой кондуктометрической установки УОК-1 кл. 0,15 или с удельной электропроводностью стандартных растворов. При малом парке приборов, когда экономически нецелесообразно приобретение установки УОК-1, рекомендуется использовать стандартные растворы по ГОСТ «Кондуктометрия. Растворы стандартные удельной электропроводности». Поверка приборов осуществляется в трех точках, соответствующих примерно началу, середине и концу каждой шкалы.

В проекте ГОСТа даны рекомендации по выбору растворов в зависимости от поверяемого диапазона, по выбору термостатирующей жидкости, методике определения основной приведенной погрешности поверяемого прибора как с помощью установки УОК-1, так и с использованием стандартных растворов.

Настоящий проект стандарта разработан на основании данных, полученных в результате исследований, проведенных в лаборатории кондуктометрии и стандартных образцов ТФ ВНИИМ и БФ ОКБА.

В. И. ШМОРГУН,
В. Т. КЛИМЕНКО,
Н. Я. ВЕРЕТЕЛЬНИК,
В. И. ГОРБАТЕНКО

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ В МНОГОПАРАМЕТРИЧЕСКИХ АНАЛИЗАТОРАХ

Для оптимального ведения технологических процессов в ряде случаев бывает крайне необходимо знать состав растворов во время прохождения реакции. Как правило, такие растворы являются многокомпонентными. С учетом того, что избирательные методы анализа сложных растворов тоже довольно сложны и часто не позволяют сделать на их основе автоматические анализаторы, было предложено применять многопараметрический вычислительный метод анализа с использованием неизбирательных электрохимических параметров растворов. В частности, для анализа двухкомпонентных растворов рекомендовано измерять плотность и удельную электропроводность.

Плотность растворов от содержания веществ изменяется практически линейно. Следовательно,

$$d = a_1 C_1 + a_2 C_2 + a_3, \quad (1)$$

где a_1, a_2, a_3 — постоянные коэффициенты; C_1, C_2 — величины концентрации веществ в растворе; d — плотность раствора.

Удельная электропроводность растворов в широком диапазоне концентраций изменяется нелинейно, но, учитывая, что регулирование технологического процесса происходит в узком диапазоне, зависимости можно аппроксимировать прямыми линиями:

$$\kappa = b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3, \quad (2)$$

где κ — удельная электропроводность раствора; b_1, b_2, b_3 — постоянные коэффициенты; C_1, C_2 — величины концентрации веществ в растворе.

Решая совместно уравнения (1) и (2), находим алгоритм для счетно-решающего устройства

$$C_2 = B_1 \kappa - B_2 d + B_3; \quad (3)$$

$$C_1 = A_1 \kappa - A_2 d + A_3, \quad (4)$$

где A, B — постоянные коэффициенты. Следовательно, задавая в счетно-решающем устройстве текущие значения плотности и удельной электропроводности раствора, можно непрерывно получать два раздельных сигнала, пропорциональных концентрации веществ.

С использованием рассмотренного принципа Харьковским филиалом ОКБА разработаны анализаторы сложных растворов: концентратометр травильных растворов типа КТР, имеющий шкалы 12—23% H_2SO_4 , 6—18% H_3PO_4 , система анализа фильтрата пульпы типа САФП, имеющая шкалы 35—45% H_3PO_4 , 0—3% H_2SO_4 .

В. Т. КЛИМЕНКО,
В. И. ШМОРГУН,
Ю. А. МИХАЙЛОВ,
А. Г. КРОЛЕНКО

АНАЛИЗ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СРЕД ПО УДЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Из существующих методов анализа многокомпонентных сред многопараметрический вычислительный метод позволяет создать наиболее простые и надежные автоматические анализаторы. В качестве первичных данных используют два или более различных физико-химических параметров раствора, которые

вводят в виде сигналов в счетно-решающее устройство. Измерение одновременно нескольких параметров раствора вызывает усложнение конструкции анализатора, поэтому было предложено для двухкомпонентных растворов измерять удельную электропроводность, затем раствор разбавлять водой и замерять удельную электропроводность разбавленного раствора.

Зависимость удельной электропроводности раствора от концентрации имеет вид

$$\kappa_1 = a_1 C_1 + a_2 C_2 + a_3 C_1 C_2 + a_4, \quad (1)$$

где κ_1 — удельная электропроводность неразбавленного раствора; a_n — постоянные коэффициенты; C_n — величина концентрации веществ. Член уравнения $a_3 C_1 C_2$ появился из-за нелинейности характеристик.

Считая условно концентрацию веществ оставшейся постоянной до и после разбавления, можно записать уравнение удельной электропроводности разбавленного раствора:

$$\kappa_2 = b_1 C_1 + b_2 C_2 + b_3 C_1 C_2 + b_4, \quad (2)$$

где κ_2 — удельная электропроводность разбавленного раствора; b_n — постоянные коэффициенты; C_n — условные значения концентрации, равные концентрациям неразбавленного раствора.

Если бы зависимость удельной электропроводности от концентрации веществ была линейной, постоянные коэффициенты уравнений (1), (2) были бы пропорциональными, но уже при разбавлении растворов в 1,5—2 раза коэффициенты теряют пропорциональность и уравнения становятся независимыми, следовательно, их можно решить относительно значений C_1 , C_2 . Если с допустимой погрешностью пренебречь в уравнениях коэффициентами a_3 и b_3 , решение получается очень простое.

Однако в ряде случаев пренебречь коэффициентами a_3 , b_3 невозможно и приходится решать полные уравнения. Тогда строят диаграмму Гиббса, которая представляет собой совмещение на плоскости двух координатных систем κ_1 — κ_2 и C_1 — C_2 . Система координат κ_1 — κ_2 является первичной и принимается прямоугольной, система C_1 — C_2 — вторичной и обычно получается нелинейной. Если диаграмму Гиббса поместить на двухкоординатный прибор и по одной оси задать изменение удельной электропроводности раствора, а по другой — то же разбавленного раствора, точка пересечения этих координат будет решением уравнений (1), (2).

Исходя из этого принципа Харьковским филиалом ОКБа был создан макет анализатора полугидратной пульпы с выходными сигналами, пропорциональными концентрациями веществ в растворе, в диапазоне 50—70% H_3PO_4 и 0—2,5% H_2SO_4 .

УДК 543.257.5.08

В. К. ДЫБСКИЙ

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ КОРРЕКТОР КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ АНАЛИЗАТОРОВ

Обеспечение высокой точности кондуктометров при измерении состава жидкости в производственных условиях затруднено, поскольку показания зависят от состава и от температуры анализируемой среды. Для промышленных кондуктометрических анализаторов приходится решать задачу исключения влияния температуры рассматриваемой среды на показания; в этом случае выходной сигнал однозначно определяется только составом.

Решение задачи термокомпенсации сводится к нахождению аналитической зависимости удельной электропроводности среды от концентрации C и температуры t в виде, удобном для реализации вычислительного устройства. Решающее устройство должно выдавать токовый стандартный сигнал 0—5 мА, пропорциональный изменению удельной электропроводности анализируемой среды, приведенной к температуре градуировки.

Анализ зависимости $\kappa = F(C, t)$ показал, что уравнение

$$i_{\text{ВЫХ}} = k(x_0 - x_0') = k \{x_t - \alpha [1 + b(x_0 - x_0')] \Delta t \pm \beta [1 + b(x_0 - x_0')]^2 \times \\ \times \alpha^2 \Delta t^2 - x_0'\}, \quad \Delta t = t - t_0,$$

где $i_{\text{ВЫХ}}$ — токовый выходной стандартный сигнал, x_0 — удельная электропроводность жидкости, приведенная к температуре градуировки t_0 , k — коэффициент, определяющий размах шкалы, x_t — удельная электропроводность жидкости при текущем значении температуры t , x_0' — удельная электропроводность жидкости начала или середины шкалы при температуре градуировки, α — температурный коэффициент электропроводности в точке x_0' , b — коэффициент, определяющий веерность изотерм, и β — коэффициент, определяющий степень изгиба полтерм, может служить основой алгоритма для построения вычислительного устройства.

Структурная схема корректора, реализующего алгоритм, основным элементом которого является операционный усилитель, показана на рисунке.

Данный корректор при соответствующей методике настройки позволяет получить полную независимость настроек, возможность настройки на имитирующую жидкость сопротивления в среде, настройки шкалы анализатора в системах начало — конец и середина — размах, введения в корректор (в любой сумматор) дополнительных величин, определяющих физико-химические параметры исследуемой среды. Переключение регулировочных элементов позволяет создать многопредельный кондуктометрический анализатор.

Появилась тенденция разрешения задач термокомпенсации с помощью решающих аналоговых устройств, а использование последних достижений микроэлектроники позволяет выполнить решающее устройство компактным и надежным.

УДК 62.555.621

С. К. ТОКАЕВ, канд. техн. наук

К АНАЛИЗУ ТОЧНОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОПРАВКИ В КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИХ КОНЦЕНТРАТОМЕРАХ

Точность автоматических кондуктометров может достигать десятых долей процента. Однако реализовать такую точность измерения в кондуктометрических концентратомерах не удастся. Одна из причин этого — сложная зависимость электропроводности от состава и температуры растворов. Действительно, температурное изменение электропроводности зачастую соизмеримо с концентрационным или превышает последнее.

Сложный характер изменения электропроводности с повышением или понижением температуры подтверждается графиком зависимости температурного коэффициента электропроводности для H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH (рис. 1).

С достаточной точностью изменение электропроводности в зависимости от температуры аппроксимируется уравнением второго порядка с переменными коэффициентами α и β , на которые влияет состав анализируемого раствора [1]:

$$x_t = x_0 (1 + \alpha \Delta t + \beta \Delta t^2). \quad (1)$$

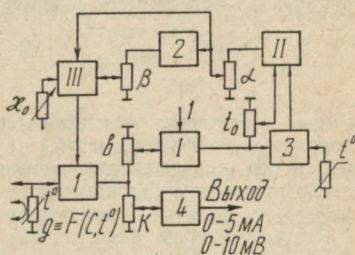


Схема температурного корректора: I, II, III — сумматор; 1 — входной преобразователь; 2 — квадрат; 3 — умножитель; 4 — выходной преобразователь.

Нелинейная составляющая, определяемая коэффициентом β при 30%-ной H_2SO_4 , изменяет знак, что также усложняет построение системы термопоправки.

Из уравнения (1) можно вывести зависимость для температурного коэффициента электропроводности:

$$\alpha_t = \frac{1}{x_0} \frac{\partial x}{\partial t} = \alpha + 2\beta t. \quad (2)$$

Величина погрешности δ при линейном характере введения температурной поправки определится соотношением

$$\delta = \frac{x_{\text{ГР}} - x'_{\text{max}}}{x_{\text{ГР}}} = 1 - \frac{(1 + \alpha t_{\text{ГР}} + \beta t_{\text{ГР}}^2) [1 + k(\alpha + 2\beta t_{\text{ГР}})]}{1 + \alpha t_{\text{max}} + \beta t_{\text{max}}^2}, \quad (3)$$

где $x_{\text{ГР}}$ — величина электропроводности, соответствующая градуировочной температуре, рассчитанная по [1]; x'_{max} — величина «эквивалентной» электропроводности, вводимой с помощью линейной термопоправки; α , β — коэффициенты, определяющие изменение электропроводности от температуры; $k = t_{\text{max}} - t_{\text{ГР}}$; $t_{\text{ГР}}$, t_{max} — градуировочная и максимальная температуры.

Рассчитанная по формуле (3) погрешность для 5%-ной H_2SO_4 ($t_{\text{ГР}} = 50^\circ\text{C}$, $t_{\text{max}} = 65^\circ\text{C}$) составляет 4%, а для 78%-ной H_2SO_4 при тех же условиях — около 40. Погрешность при введении термопоправки с помощью электролитического термометра сопротивления обуславливается изменением температурного коэффициента электропроводности при изменении концентрации анализируемого раствора и может быть определена по выражению

$$\delta = \frac{(1 + \alpha_1 t_{\text{max}} + \beta_1 t_{\text{max}}^2) (1 + \alpha_2 t_{\text{ГР}} + \beta_2 t_{\text{ГР}}^2)}{(1 + \alpha_1 t_{\text{ГР}} + \beta_1 t_{\text{ГР}}^2) (1 + \alpha_2 t_{\text{max}} + \beta_2 t_{\text{max}}^2)} - 1, \quad (4)$$

где α_1 , β_1 — коэффициенты, соответствующие концентрации «эталонного» раствора в термометре сопротивления; α_2 , β_2 — коэффициенты, соответствующие концентрации анализируемого раствора; $t_{\text{ГР}}$, t_{max} — градуировочная и максимальная температуры.

Расчетная величина погрешности термопоправки при изменении концентрации H_2SO_4 от 76 до 78% и температуры от 50 до 65°С составляет 0,8%, а для олеума 15—25% (свободного) — 0,18.

Для осуществления температурной поправки в бесконтактных кондуктометрах как один из возможных вариантов была исследована схема НЧ кондуктометра с «жидкостным витком связи» (рис. 2). Необходимость применения контактной электролитической ячейки в термометре сопротивления диктуется упрощением конструкции и уменьшением инерционности. Чтобы создать идентичные условия для импедансов «жидкостного витка» и контактной ячейки, необходимо исключить влияние сопротивления поляризации, емкости двойного слоя и сопротивления электрической цепи. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что, если сопротивление ячейки будет не менее 30 Ом, а частота тока — не ниже 1000 Гц, указанными влияниями на точность измерения можно пренебречь. Погрешность термопоправки для приведенной схемы определяется выражением

$$\delta = \frac{2Ax'_y x_m (A + rx_y) - 2Ax_y x'_m (A + rx'_y)}{[x_m (A + rx_y) + Ax_y] [(A + rx'_y) + Ax'_y]}, \quad (5)$$

где x'_y , x_y , x'_m , x_m — соответственно электропроводности жидкостей для максимальной и градуировочной температур, вычисляемые по формулам

$$x_y = x_{y0} (1 + \alpha_1 t_{\text{ГР}} + \beta_1 t_{\text{ГР}}^2); \quad x_m = x_{m0} (1 + \alpha_2 t_{\text{ГР}} + \beta_2 t_{\text{ГР}}^2); \\ x'_y = x_{y0} (1 + \alpha_1 t_{\text{max}} + \beta_1 t_{\text{max}}^2); \quad x'_m = x_{m0} (1 + \alpha_2 t_{\text{max}} + \beta_2 t_{\text{max}}^2);$$

r — активное сопротивление цепи компенсации; A — электролитическая постоянная ячейки.

Рассчитанная по формуле (5) погрешность термопоправки для 76—78%-ной H_2SO_4 при $t_{TP}=50^\circ C$ и $t_{max}=65^\circ C$ составляет около 0,45%.

Предложенная схема позволяет не только повысить точность и упростить осуществление термопоправки, но и значительно облегчить калибровку концентратомера на анализируемую среду. Исследование температурного коэффициента электропроводности послужило поводом для того, чтобы предложить новый способ анализа растворов кондуктометрическими методами [3].

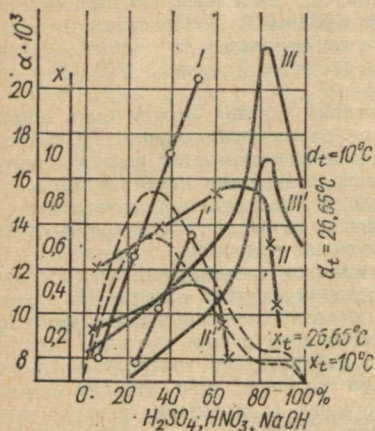
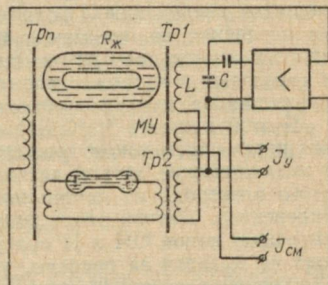


Рис. 1. График зависимости температурных коэффициентов электропроводности $H_2SO_4, HNO_3, NaOH$ при 10, 26, 65°C — соответственно III и III', II и II', I и I' (для I, I' $\alpha_t = 2\alpha$).

Рис. 2. Схема кондуктометра с «жидкостным» витком связи, термокомпенсатором на основе электролитического термометра сопротивления и уравниванием с помощью магнитного усилителя (МУ).



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Финалко Г. М. Автоматизация производства серной кислоты. М., «Машиностроение», 1964. 407 с.
2. Токаев С. К. Исследование автогенераторных мостовых методов измерения электропроводности растворов и построение системы кондуктометрических датчиков ГСП. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Харьков, 1974. 24 с.
3. Токаев С. К., Клименко В. Т. Способ измерения концентрации растворов. Авт. свид. № 313149 от 11.XI 1969 г. — «Открытия, изобретения. Пром. образцы. Тов. знаки», 1971, № 26, с. 150.

УДК 541.134

А. Д. САМОЙЛЕНКО

ИЗМЕРЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ С ПОМОЩЬЮ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ПОЛЯРИЗУЕМЫХ ПЕРЕМЕННЫМ ТОКОМ

Лабораторией средств автоматизации НИОХИМа проведены лабораторные и промышленные испытания двух типов датчиков, разрабатываемых для автоматического контроля концентраций в производственных растворах. В дат-

чике первого типа используются два цилиндрических графитовых электрода с различной поверхностью (один из электродов пропитан парафином), поляризуемых переменным током. В результате поляризации электродов в цепи переменного тока возникает постоянный ток, величина и направление которого зависят от концентрации ионов H , OH , CO_3 и др. Использование этого тока в качестве полезного сигнала позволяет разработать датчик для автоматизации контроля технологических процессов на химводоочистках тепловых электростанций и рассолоочистках содовых заводов. Как показали испытания, диапазон измерения концентраций составляет 0,002—0,05 N. При этом желательное присутствие в растворах солевого фона, концентрация которого изменялась бы в диапазоне не более $\pm 50\%$ среднего значения для воды и $\pm 10\%$ — для рассола.

Как показали лабораторные исследования, датчик может быть использован для измерения концентрации (в упомянутом выше диапазоне) гидролизующихся соединений на фоне сильных оснований или кислот, если концентрация последних не превышает 0,01N. Однако вследствие ограниченной селективности в последнем случае для раздельного измерения концентраций щелочи (кислоты) и гидролизующегося соединения необходимо одновременно применять прибор, измеряющий концентрацию ионов водорода.

С этой целью в НИОХИме разрабатывается датчик с одним поляризуемым переменным током графитовым электродом (другим электродом являются металлические детали датчика). Для предотвращения поляризации графитового электрода от протекания постоянного тока в цепь питания включен конденсатор. Датчик этого типа позволит избирательно контролировать концентрацию ионов OH и H при условии, что изменения концентрации солевого фона не выходят за пределы, упомянутые выше (для датчика первого типа).

Следует отметить значительно большую линейность по сравнению с классическими методами в зависимостях между измеряемыми концентрациями и выходными сигналами первого и второго датчика. Достоинством датчиков является их невосприимчивость к наличию в растворах осадкообразующих и пленкообразующих веществ, что достигается путем непрерывного обновления поверхности графитовых электродов. Их недостаток — зависимость выходного сигнала от скорости потока раствора в случае, если последняя менее 0,8—1 м/сек для первого датчика и менее 0,1—0,2 м/сек — для второго.

УДК 543.257.5

П. И. СТАЛЬНОВ, канд. техн. наук,
О. М. ПАНКОВ,
В. И. АНДРОСОВ, канд. хим. наук,
В. С. ПОПОВ

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОЧНЫХ МЕТОДОВ ТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРЕКЦИИ АВТОМАТИЧЕСКИХ КОНДУКТОМЕТРОВ

Концентрация — важный технологический параметр химических производств, однако во многих случаях контроль ведется лабораторными методами, что снижает эффективность использования средств автоматизации.

Из автоматических методов контроля концентрации электролитов наибольшее распространение получил кондуктометрический, имеющий ряд специфических погрешностей, основной из которых является температурная, представляющая собой сложную функцию температуры и концентрации [1, 2]: $\Delta c_t = f(c, t)$. Это и некоторые другие обстоятельства затрудняют разработку автоматических кондуктометров для ряда химических производств, к которым, например, относится производство слабой азотной кислоты, отличающееся нестабильностью температурного режима, наличием агрессивных сред и прочими особенностями технологического процесса.

Выпускаемые в настоящее время промышленностью кондуктометры, такие, как КНЧ, КК-8 и другие, отличаются узким диапазоном измерения и значительными температурными погрешностями при достаточно сложной настройке системы температурной коррекции.

Мы попытались разработать автоматический кондуктометр, отвечающий требованиям азотнокислотного производства и АСУ. В результате анализа особенностей производства, существующих методов измерения и экспериментальных данных был разработан цифровой многопредельный автоматический кондуктометр следящего уравнивания с измерительной мостовой схемой, имеющей тесную индуктивную связь между плечами [3, 4] и пределы измерения 45—60% HNO_3 . Прибор обеспечивал высокую точность измерений при хорошей защите моста от электромагнитных помех и непосредственную связь с ЭВМ.

Чтобы осуществить точную температурную коррекцию, исследовали два метода. Первый заключается в том, что весь диапазон измерения разбивается на ряд автоматически переключающихся поддиапазонов, в каждом из которых коррекция осуществляется своей эталонной ячейкой. Второй основан на выработке корректирующего воздействия блоком температурной коррекции, на который подаются данные о текущих значениях температуры и концентрации.

Анализ конструктивных и схемных решений показал, что первый метод на этапе разработки и внедрения более целесообразен, так как легче поддается контролю и наладке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа. М., «Химия», 1974. 536 с.
2. Елисеев В. И., Клименко В. Т. Принципы построения систем температурной компенсации анализаторов жидких сред. — В кн.: Автоматизация химических производств. Вып. 1. М., 1970, с. 32—39.
3. Гриневич Ф. Б. Автоматические мосты переменного тока. Новосибирск, изд. Сиб. отд. АН СССР, 1964. 120 с.
4. Орнатский П. П. Автоматические измерения и приборы (аналоговые и цифровые). Киев, «Вища школа», 1973. 551 с.

УДК 543.547.1

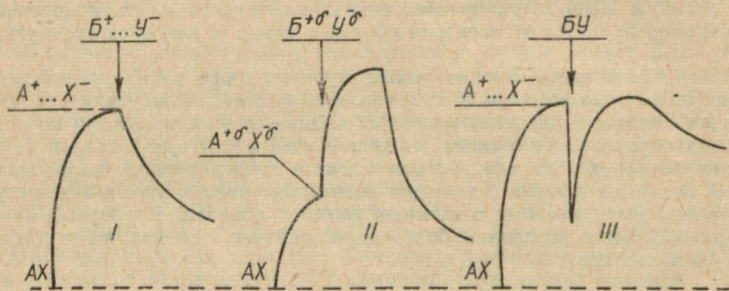
А. И. ГАЛОЧКИН, канд. хим. наук,
Л. И. БУГАЕВА,
М. М. ЧЕМЕРИС, канд. хим. наук,
П. И. СИЯНКО

МЕТОД ВЧ-КОНДУКТОМЕТРИИ В ИЗУЧЕНИИ МЕХАНИЗМОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Методом ВЧ-кондуктометрии изучали реакции ацилирования хлорангидридами карбоновых кислот и фосфорилирования хлорангидридами 0,0-диалкилтиофосфорных кислот, фенолов, ароматических и алифатических спиртов, ацилирования — замещенных мочеви́н хлорангидридами — ациламинокислот, прямое иодирование карбонилсодержащих соединений алифатического ряда и реакцию переацилирования арилидозокарбоксилатов алифатическими и ароматическими кислотами.

При автоматической записи изменения концентрации взаимодействующих интермедиатов в координатах ВЧ-электропроводность — время фиксируется реакционная кинетическая кривая, позволяющая судить о многих важных деталях и особенностях процесса химического взаимодействия. Характер хода

рК-кривой в целом и характер отдельных ее участков определяется теми же факторами, что и реакционная способность, т. е. составом и строением взаимодействующих соединений, их концентрацией, природой растворителя, наличием в системе катализатора и его природой. Анализ рК-кривых перечисленных реакций позволил классифицировать их, определив три основных типа (рисунок): *I* — процесс взаимодействия соединений, образующих с реакционной средой сильно ионизированные или диссоциированные интермедиаты, полярность переходного состояния не превышает полярности исходных реагентов; *II* — реагенты слабо взаимодействуют со средой, однако между собой образуют высокоионизированное переходное состояние; *III* — один из реагентов,



Классификация рК-кривых для реакции $AX + BY \rightarrow AB + XY$.

взаимодействуя со средой, образует высокоионизированный продукт, другой — не образует (или образует, но незначительной полярности).

рК кривая, являясь реальным отражением хода химического взаимодействия, позволяет интерпретировать отдельные стадии сложных химических процессов, определять их кинетические и энергетические параметры. При отсутствии взаимодействия продуктов реакции с реакционной средой, что является характерным для многих реакций в органической химии, по рК-кривой можно определить степень завершенности реакции.

УДК 543.241:547.759.32

М. М. ЧЕМЕРИС, канд. хим. наук,
А. И. ГАЛОЧКИН, канд. хим. наук

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТОДОМ ВЧ-КОНДУКТОМЕТРИИ

При изучении кислотно-основных свойств органических соединений мы применяли метод ВЧ-кондуктометрии. За критерий основности или кислотности принята величина изменения ВЧ-электропроводности, обусловленная донорно-акцепторным взаимодействием исследуемого соединения со средой (в предельном случае с растворителем), проявляющей электроакцепторные свойства в случае основания и электронодонорные в случае кислоты. Этим методом исследованы кислотно-основные свойства алифатических и ароматических спиртов, аминов ароматического ряда, фенолов, альдегидов и кетонов ароматического ряда, некоторых гетероциклических соединений, содержащих в цикле кислород или азот, сульфокислот ароматического ряда, ангидридов и амидов карбоновых кислот. В качестве примера, иллюстрирующего возможности предлагаемого метода при оценке кислотно-основных свойств ароматических соединений,

определены величины относительной основности f_0 и относительной кислотности f_k для карбазола и его производных (таблица).

Величина в ряду родственных соединений обычно коррелируется определенным набором констант заместителей, что позволяет делать вывод относительно механизма кислотно-основного взаимодействия. Например, в рассматриваемом примере в ряду производных карбазола значениям f_0 необходимо противопоставить σ^0 — константы заместителей, что свидетельствует об отсутствии в структуре соединения, образующегося при кислотно-основном взаимодействии, стабилизации в результате эффекта прямого полярного сопряжения заместителя с реакционным центром.

УДК 547.539. 4

Кислотно-основные свойства карбазола и его производных

Соединения	$f_0 \cdot 10^3$	$f_k 10^3$
3-Нитрокарбазол	76	94,0
3, 6-Дихлоркарбазол	230	64,0
3-Хлоркарбазол	370	35,0
Карбазол	510	18,0
3-Метилкарбазол	560	—
9-Метилкарбазол	860	1,7

С. С. МАКАРЧЕНКО,

Е. Б. МЕРКУШЕВ, канд. хим. наук

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕННОЙ РЕАКЦИИ ФЕНИЛИДОЗОКАРБОКСИЛАТОВ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ МЕТОДОМ ВЧ-КОНДУКТОМЕТРИИ *

Открытый и разработанный метод синтеза идозокарбоксилатов [1] позволил получить большое количество новых идозокарбоксилатов. Однако химия этих чрезвычайно реакционных соединений поливалентного иода мало изучена, что объясняется отсутствием до недавнего времени надежного метода, позволяющего исследовать состав равновесных смесей без предварительного их разделения.

Состав равновесных смесей

Кислота	$f_k \cdot 10^3$	pK_a^{**}	f_0 свободной кислоты при соотношении ФИА:УК	
			1:1	1:2
Бромуксусная	29,0	2,90	28,2	45,7
Хлоруксусная	29,6	2,86	18,8	45,0
Фторуксусная	31,6	2,58	29,6	41,5
Трифторуксусная	187,5	0,23	33,2	33,8

* Относительная кислотность, определенная в ацетонитриле.

** Для водных растворов.

Используя известные преимущества метода ВЧ-кондуктометрии по сравнению с другими физико-химическими методами, мы попытались исследовать некоторые детали и особенности реакции переацилирования фенолидозокарбоксилатов, предполагая, что установление механизма этой реакции будет стимулировать дальнейшее развитие химии соединений этого ряда.

Обменные реакции фенолидозоацетата (ФИА) с галоидозамещенными уксусными кислотами (УК) (таблица) и фенолидозобензоата (ФИБ) с замещенными бензойными кислотами (БК) изучали в среде ацетонитрила на установке [2]. Из таблицы видно, что константа равновесия мало зависит от величин относительной кислотности; более существенно эта зависимость проявляется при реакции ФИБ с БК.

С увеличением относительной силы кислоты равновесие смещается в сторону слабой кислоты. Полученные результаты однозначно указывают на протекающие реакции через стадию образования смешанного карбоксилата. С уменьшением разности в кислотности кислот содержание смешанного карбоксилата в равновесной смеси возрастает, следовательно, возрастает и его устойчивость.

* Работа выполнена под руководством канд. хим. наук А. И. Галочкина.

Анализ реакционных кинетических кривых свидетельствует о протекании реакции между ФИА и УК по мономолекулярному механизму. При реакции ФИБ и БК заметно меняется соотношение между скоростями образования переходного состояния и его распада.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков А. Н., Меркушев Е. Б. Способ получения дикарбоксилатов иодозобензола. Авт. свид. № 322987 от 21.XI 1968 г. — «Открытия, изобретения, Пром. образцы. Тов. знаки», 1974, № 15, с. 215.
2. Галочкин А. И., Черемис М. М., Заринский В. А. Применение метода ВЧ-кондуктометрии в органической химии. Установка для изучения гетеролитических реакций. Деп. ВИНТИ № 6706—73. — РЖХИМ, 1974, 5Д81.
3. Справочник химика. Под ред. Б. П. Никольского. Т. III. М.—Л., «Химия», 1964. 340 с.

УДК 541.134

Н. П. НАУМОВ, канд. хим. наук,
Л. Н. НАУМОВА

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ПРЕДЕЛЬНОЙ ЭКВИВАЛЕНТНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ БИХРОМАТ-ИОНА

Кондуктометрический метод находит все более широкое применение в самых различных физико-химических исследованиях. Мы отметим только определение предельной эквивалентной электропроводности бихромат-иона. При этом были использованы два подхода — кондуктометрический и метод, основанный на использовании чисел переноса.

В первом случае предельную эквивалентную электропроводность растворов хромовой кислоты находили путем экстраполяции зависимости эквивалентной электропроводности от корня квадратного из ионной силы. Полученная величина оказалась равной $466 \text{ см}^2 \text{ ом}^{-1} \text{ г-экв}^{-1}$. Это значение хорошо согласуется с найденным по $\lambda^{\circ}_{\text{H}^+} = \Delta^{\circ} t^{\circ}_{\text{H}^+}$. Числа переноса определяли по

электродвижущим силам цепей с переносом и без переноса $\frac{dEt/diga}{dE/dlga} = t$, активность хромовой кислоты рассчитывали по данным потенциометрических измерений цепи без переноса с двумя мембранными электродами, обратимыми к иону водорода и соответственно к бихромат-иону. Предельное число переноса иона водорода, полученное экстраполяцией к нулевой концентрации, составляло 0,75. Вычисленная при этом эквивалентная электропроводность равнялась $466 \text{ см}^2 \text{ ом}^{-1} \text{ г-экв}^{-1}$, т. е. совпадение очень хорошее.

Полученная по этим данным эквивалентная предельная электропроводность бихромат-иона — $116 \text{ см}^2 \text{ ом}^{-1} \text{ г-экв}^{-1}$. Эта величина довольно большая и, пожалуй, одна из самых высоких для двухвалентных анионов.

УДК 541.134

Н. П. НАУМОВ, канд. хим. наук,
Л. Н. НАУМОВА

ПРИМЕНЕНИЕ КОНДУКТОМЕТРИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФфуЗИИ В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Кондуктометрическое определение коэффициента диффузии методом Харнеда требует длительного времени — несколько суток. Если градиент концентрации создавать температурным полем, то время значительно сокращается. Для этой цели можно воспользоваться ячейкой, разработанной Агаром и Турне-

ром для определения коэффициента Соре. Ячейка с исследуемым раствором помещается между двумя нагревательными пластинами, поддерживаемыми при разных температурах, т. е. $\Delta T = \text{const}$. Эта разность температур вызывает перенос вещества, в результате чего возникает градиент концентрации, а следовательно, и диффузия. Для нахождения коэффициента диффузии исходят из выражения для эффекта Соре:

$$\frac{R_t - R_0}{B\sigma\Delta TR_0} = \left(\frac{x}{a} - \frac{1}{2}\right) + \frac{L}{\pi^2} \cos \frac{\pi x}{d} e^{-t/\theta}, \quad (1)$$

где R_t — сопротивление раствора между нижними или верхними электродами; R_0 — сопротивление раствора между нижними или верхними электродами в первоначальный момент времени;

$$B = \left(1 + \frac{\partial \lg \Lambda}{\partial \lg c}\right)_T \left(\frac{\partial \lg c}{\partial \lg m}\right)_T, \quad (2)$$

Λ — эквивалентная проводимость; c — эквивалентная концентрация; m — моляльность раствора; x — расстояние электродов от нагревательных пластин; σ — коэффициент Соре; t — время; a — высота ячейки, ограниченная нагревательными пластинами; θ — характеристическое время, $\theta = \frac{d^2}{\pi^2 D}$; D — коэффициент диффузии.

В стационарном состоянии, когда процесс термодиффузии будет уравновешен диффузией, выражение (1) упрощается:

$$\frac{R_{t\infty} - R_0}{B\sigma\Delta TR_0} = \left(\frac{x}{a} - \frac{1}{2}\right).$$

Из (1), (2) после логарифмирования получим

$$\ln |R_t - R_{t\infty}| = \ln |R_0 - R_{t\infty}| + \left[\frac{4 \cos \frac{\pi x}{a}}{\pi^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{a}\right)} \right] - \frac{t}{\theta}. \quad (3)$$

Уравнение (3) представляет собой уравнение прямой, где tga есть $\frac{1}{\theta}$.

Строя график зависимости $\ln |R_t - R_{t\infty}|$ от t , находим θ и по этой величине рассчитываем коэффициент диффузии. Применив описанный метод, мы определили коэффициенты диффузии растворов хромовой кислоты. Наряду с этим были рассчитаны коэффициенты Соре и энтропия диффузионного переноса.

УДК 541.8

Б. А. КУЛИКОВ, канд. хим. наук,
Н. В. КУЛИКОВА

ПРИМЕНЕНИЕ КОНДУКТОМЕТРИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ РАСТВОРЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ

Кондуктометрические измерения успешно применены в ряде работ [1—4] для исследования кинетики растворения твердых веществ в чистых растворителях. По сравнению с другими методами контроля состава раствора кондуктометрия отличается достаточно высокой чувствительностью и точностью, быстрой анализом, возможностью непрерывного наблюдения за процессом от начала до достижения равновесия. Минимальные концентрации, определяемые кондуктометрическим методом с относительной ошибкой не выше 1%, равны

10^{-5} — 10^{-4} моль/л. Возможно автоматическое снятие кинетических кривых не только процессов, протекающих в кинетической области, но и сравнительно быстрых диффузионных процессов. При этом процесс может быть изучен в любых заданных гидродинамических условиях.

Особенно важно, что данные об электропроводности исследуемых растворов позволяют получить дополнительные сведения о механизме процесса растворения. По кинетическим данным можно сделать вывод о составе частиц на границе раздела фаз, которые переходят в раствор при взаимодействии поверхности кристалла с растворителем [4—6]. По электропроводности раствора можно судить о составе частиц и их концентрации в объеме раствора [7].

Таким образом может быть исследован механизм процесса растворения на начальном этапе (переход в раствор частично сольватированных частиц) и на завершающем (образование сольватов в растворе, ассоциация сольватированных ионов).

Нами кондуктометрический метод был применен для исследования кинетики и механизма процессов растворения кристаллов фторида кадмия в воде [4] и кристаллов йодида натрия и йодида цезия в ряду алифатических спиртов $C_nH_{2n+1}OH$ (где $n=1-8$).

Процессы растворения йодида натрия в спиртах лимитируются диффузией, и в этом случае представляет интерес сопоставление параметров диффузионного переноса и процесса электропроводности в зависимости от диэлектрической проницаемости растворителя и температуры.

Процессы растворения йодида цезия в спиртах характеризуются недиффузионной или смешанной кинетикой. В этом случае можно сопоставить термодинамические параметры процесса растворения вследствие сольватации поверхностных ионов кристалла и процесса диссоциации сольватированных ионов пар в растворе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Товбин М., Барам О. Кинетика растворения монокристаллов хлорида натрия. — «Журн. физ. хим.», 1949, т. 23, вып. 4, с. 406—412.
2. Nastaas I., Terjsten S. G. Kinetics of the dissolution of calcium fluoride, — «Acta chem. scand.», 1968, vol. 22, № 7, p. 2101—2110.
3. Little D. M. S., Nancollas G. H. Kinetics of crystallization and dissolution of lead sulphate in aqueous solution. — «Trans. Faraday Soc.», 1970, vol. 66, № 12, p. 3103—3112.
4. Куликов Б. А., Мамаев Н. А. Кинетика и механизм растворения кристаллов фторида кадмия в воде. — «Журн. физ. хим.», 1973, т. 47, вып. 1, с. 91—95.
5. Куликов Б. А., Катаев Г. А. Кинетический анализ механизма растворения галогенидов свинца в воде. I. Применение диффузионных уравнений для расчета скорости растворения галогенидов свинца в воде и растворе азотной кислоты. — «Журн. физ. хим.», 1970, т. 44, вып. 7, с. 1696—1701.
6. Куликов Б. А., Катаев Г. А. Кинетический анализ механизма растворения галогенидов свинца в воде. II. Применение теории абсолютных скоростей реакций для исследования механизма и расчета скорости растворения галогенидов свинца в воде. — «Журн. физ. хим.», 1970, т. 44, вып. 9, с. 2257—2262.
7. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Изд-во Харьк. ун-та, 1959, 958 с.