

Ю. А. КАРБАИНОВ, А. Г. СТРОМБЕРГ

**ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ДВОЙНЫХ СМЕСЕЙ
С АЛИФАТИЧЕСКИМИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ С ЦЕЛЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МИКРОПРИМЕСЕЙ В SiCl_4 ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ**

(Представлена научным семинаром кафедры физической химии)

Странатан и Стронг [1] в 1927 году изучали вязкость и электропроводность системы $\text{SnCl}_4\text{—CH}_3\text{COOH}$. Позднее более обстоятельно электропроводность, вязкость и плотность этой системы изучалась Усановичем и Калабановской [2]. В данной системе хлорное олово рассматривается авторами как апротонная кислота, ледяная уксусная, как основание [3]. Резкое увеличение электропроводности, наблюдаемое при 22—23 мол/% SnCl_4 , авторы объясняют наличием кислотно-основного взаимодействия, приводящего к образованию соединения комплексного характера.

Насколько нам известно, в литературе нет данных по электропроводности двойных смесей четыреххлористого кремния с органическими кислородсодержащими соединениями. Задачей данной работы является изучение электропроводности двойных смесей из четыреххлористого кремния с алифатическими кислородсодержащими соединениями с целью нахождения подходящей системы для определения микропримесей ($10^{-5} \div 10^{-7}$) в четыреххлористом кремнии высокой чистоты методом амальгамной полярографии с накоплением. Для измерения электропроводности, которое производилось по методу Кольрауша, использовался сосуд, специально предназначенный для растворов с большим сопротивлением. В схему установки входили: генератор звуковой частоты ГЗ—2, мост постоянного тока МО—47 и в качестве нуль-инструмента — электронный осциллограф «Duoskop». Четыреххлористый кремний хранился в запаянных кварцевых ампулах, которые разбивались непосредственно перед измерениями. Исследования проводились в условиях, совершенно исключающих доступ влаги. Но даже в таком случае иногда наблюдалось образование продуктов разложения SiCl_4 , которые создавали определенную трудность в работе. Все реактивы были тщательно обезвожены. Ледяная уксусная кислота, например, дополнительно обезвоживалась многократным вымораживанием. Ацетат натрия обезвоживался прокаливанием в тигле. В работе использовались абсолютные *n*-пропиловый и изо-пропиловый спирты. Нами изучена электропроводность двойных смесей четыреххлористого кремния с уксусной кислотой, хлоруксусной кислотой, этиловым эфиром хлоруксусной кислоты, анизолом, *n*-пропиловым и изо-пропиловым спиртами при 18° в интервале концентраций от 0 до 30 мол. % SiCl_4 .

В целях повышения электропроводности системы $\text{SiCl}_4-\text{CH}_3\text{COOH}$ производились добавки обезвоженного ацетата натрия. Результаты измерений собраны в табл. 1 и изображены графически на рис. 1,

Таблица 1

Мол. % SiCl_4	CH_3COOH	Мол. % SiCl_4	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ (200 мл+1 г)	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ (100 мл+2 г)	Мол. % SiCl_4	CH_2ClCOOH	Мол. % SiCl_4	н-проп. спирт	изо-проп. спирт
	$\times 10^6$		$\times 10^6$	$\times 10^6$		$\times 10^6$		$\times 10^3$	$\times 10^3$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
2,5	6,8	2,5	11,9	—	2,7	14,10	2,5	3,86	3,86
3,9	10,4	4,3	19,8	43,7	3,3	15,4			
6,65	12,6				6,2	10,7			
9,02	12,4	6,0	18,9	63,0	7,75	9,7	3,4	6,43	—
10	12,8				8,8	8,7	4,0	9,65	8,78
15	6,95	9,6	14,8	—	11,7	7,3			
20	4,42				14,2	6,3			
							6,3	12,86	9,91
25	1,92	14,0	9,45	35,8	16,5	5,5			
30	1,80				18,7	4,96	9,8	11,03	9,50
38	0,10	20		15,1	25,5	6,70	10	7,4	
50	0,40				27,4	0,42	12	—	8,8

где по оси абсцисс отложены молекулярные проценты, по оси ординат — удельная электропроводность. На всех кривых наблюдается резкий максимум электропроводности в области 6—8 мол. % SiCl_4 . Кривая 1 удельной электропроводности проходит через резкий максимум при концентрации 6,65 мол. % SiCl_4 . $\chi_{\text{max}} = 12,6 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Далее кривая удельной электропроводности также резко падает и уже при 50 мол. % SiCl_4 $\chi = 0,40 \cdot 10^{-6}$. В результате добавки ацетата натрия из расчета 1г на 200 мл CH_3COOH $\chi_{\text{max}} = 19,8 \cdot 10^{-6}$, а с повышением концентрации ацетата натрия в 4 раза максимальное значение электропроводности достигает величины $\chi_{\text{max}} = 63,0 \cdot 10^{-6}$, то есть примерно в 5 раз больше электропроводности двойной системы. Максимум электропроводности с увеличением концентрации ацетата натрия смещается в сторону больших мол. % SiCl_4 . В случае с монохлоруксусной кислотой (кривая 2) $\chi_{\text{max}} = 15,4 \cdot 10^{-6}$ при 3,3 мол. % SiCl_4 , а с этиловым эфиром м-хлоруксусной кислоты $\chi_{\text{max}} \cong 4,1 \cdot 10^{-6}$, в случае с анизолом $\chi_{\text{max}} \cong 4,6 \cdot 10^{-6}$. Наибольшим значением электропроводности обладает система $\text{SiCl}_4-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, где $\chi_{\text{max}} = 12,86 \cdot 10^{-3}$, при 6,3 мол. % SiCl_4 . Для изо-пропилового спирта максимальное значение электропроводности $\chi_{\text{max}} = 9,91 \cdot 10^{-3}$. Эта система может быть использована для амальгамно-полярографического определения микропримесей в четыреххлористом кремнии высокой чистоты. Определенный интерес представляют системы $\text{SiCl}_4-\text{HCOOH}$ и $\text{SiCl}_4-\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$.

Теоретически можно было бы предсказать, что система $\text{SiCl}_4-\text{HCOOH}$ должна быть аналогичной системе $\text{SiCl}_4-\text{CH}_3\text{COOH}$. Однако при смешивании компонентов наблюдалось их энергичное взаимодействие, сопровождавшееся сильным разогреванием реакцион-

ной массы, и образованием гелеобразного продукта. Само собой разумеется, что изучить электропроводность этой системы из-за указанных выше причин не представлялось возможным. Также безуспешными оказались попытки измерить электропроводность системы $\text{SiCl}_4\text{—C}_6\text{H}_5\text{N}$. При самых незначительных добавках SiCl_4 к пиридину, компоненты бурно взаимодействовали с образованием побочных продуктов.

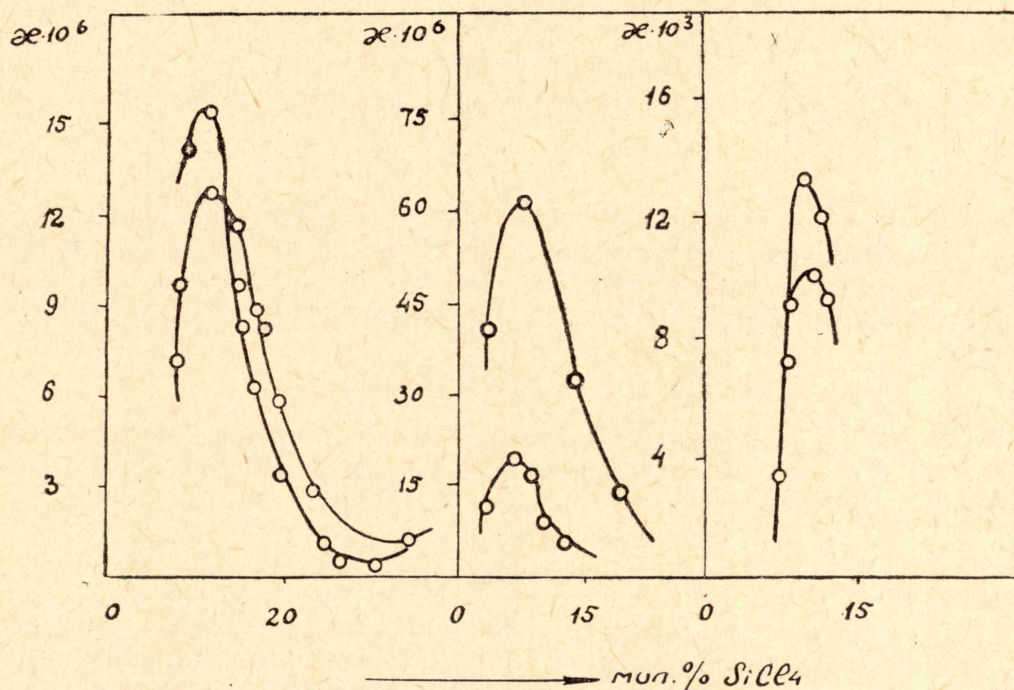
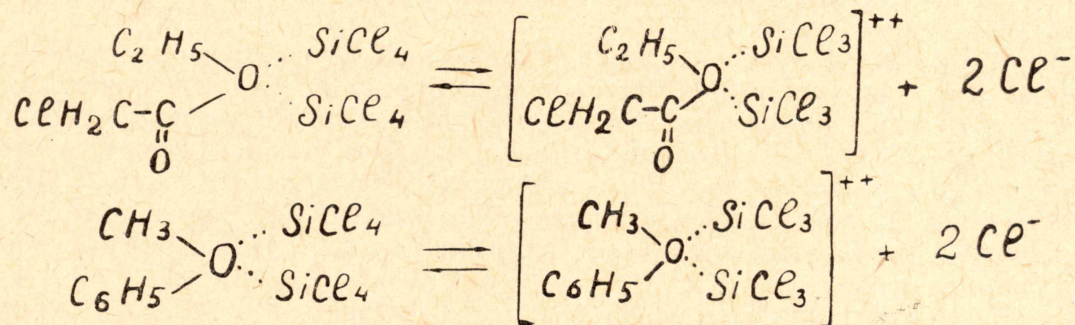


Рис. 1. Удельная электропроводность систем с алифатическими кислородсодержащими соединениями в интервале концентраций от 0 до 30 мол. % SiCl_4 при 18°C : кривая 1—уксусная кислота; 2—хлоруксусная кислота (65°); 3—уксусная кислота + ацетат натрия (1 г на 200 мл); 4—уксусная кислота + ацетат натрия (2 г на 100 мл); 5—изо-пропиловый спирт; 6—н-пропиловый спирт.

Причину возникновения электропроводности мы склонны объяснить за счет образования проводящих ток комплексов с SiCl_4 . Как утверждает Усанович [4], в случае с эфирами должны образовываться соединения оксониевого типа. В нашем случае предпочтительнее считать следующую схему их образования и диссоциации:



В системе $\text{SiCl}_4\text{—CH}_3\text{COOH}$ четыреххлористый кремний играет роль апротонной кислоты. Диссоциация уксусной кислоты в этих ус-

ловиях исключена из-за отсутствия акцептора протонов. Здесь можно предположить такую схему образования комплексного соединения:

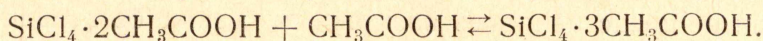
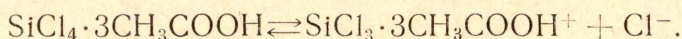


Таблица 2

	CH_3COOH	CH_3COONa (1 г на 200 мл)	CH_3COONa (2 г на 100 мл)	CH_2ClCOOH	н-пропил. спирт	изо-пропил. спирт
1	2	3	4	5	6	7
χ_{max} $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$12,6 \cdot 10^{-6}$	$19,8 \cdot 10^{-6}$	$63,0 \cdot 10^{-6}$	$15,4 \cdot 10^{-6}$	$12,86 \cdot 10^{-3}$	$9,91 \cdot 10^{-3}$

Вначале образуется $\text{SiCl}_4 \cdot 2 \text{CH}_3\text{COOH}$ — соединение, обладающее более сильными кислотными свойствами, чем CH_3COOH , оно вступает в кислотно-основное взаимодействие с уксусной кислотой с образованием $\text{SiCl}_4 : 3\text{CH}_3\text{COOH}$. Последнее, наиболее вероятно, диссоциирует по схеме:



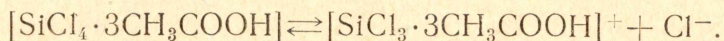
Аналогично в случае со спиртами, так как спирты здесь выполняют так же, как и уксусная кислота, роль основания, SiCl_4 роль апротонной кислоты.

Выводы

1. Изучена электропроводность двойных смесей четыреххлористого кремния с алифатическими кислородсодержащими соединениями (уксусная кислота, хлоруксусная кислота, этиловый эфир хлоруксусной кислоты, анизол, пропиловый спирт и изопропиловый спирт) при 18°C в интервале концентраций от 0 до 30 мол. % четыреххлористого кремния. Кроме того, изучена электропроводность одной тройной системы четыреххлористый кремний — уксусная кислота — уксуснокислый натрий при разных концентрациях уксуснокислого натрия.

2. Показано, что во всех двойных системах при содержании 6—8 мол. % четыреххлористого кремния получается максимум электропроводности. Наибольшее значение максимума электропроводности среди изученных систем наблюдается для двойных систем с пропиловым и изопропиловым спиртами ($0,013$ и $0,010 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$). Добавление уксуснокислого натрия к двойной системе: четыреххлористый кремний (8 мол. %) — уксусная кислота (92 мол. %) — позволяет увеличить электропроводность в 5 раз по сравнению с электропроводностью двойной системы.

3. Обсужден вопрос о роли комплексообразования в увеличении электропроводности изученных систем. В случае с уксусной кислотой, например, предполагается, что вначале образуется комплексное соединение типа $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, которое, являясь сильной комплексной кислотой, вступает в кислотно-основное взаимодействие с CH_3COOH . В результате образуется соединение $\text{SiCl}_4 : 3\text{CH}_3\text{COOH}$, которое и обеспечивает соответствующую электропроводность системы, распадаясь на ионы:



4. Система — четыреххлористый кремний (92%) — пропиловый спирт (8%) — по величине электропроводности должна быть пригодна для

определения $10^{-6} \div 10^{-7} \%$ примесей в четыреххлористом кремнии высокой чистоты методом амальгамной полярографии с накоплением.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. D. Stranathan, I. Strong. I. Phys. Chem. 31, 1420, 1927.
2. М. Усанович, Е. Калабановская. Система $\text{SnCl}_4 - \text{CH}_3\text{COOH}$. ЖОХ, 7, 1235 (1947).
3. М. Рабинович. Физико-химич. анализ системы $\text{SnCl}_4 - \text{CH}_3\text{COOH}$. Укр. хим. журнал 3, 410 (1928).
4. М. Усанович. Электрохимия эфирных растворов. ЖОХ, 6, 452 (1932).